



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 382**

51 Int. Cl.:  
**C08J 5/00** (2006.01)  
**C08L 69/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08785613 .4**  
96 Fecha de presentación : **19.08.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2188327**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.05.2010**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de composiciones de policarbonato modificadas respecto a la resistencia cargadas.**

30 Prioridad: **30.08.2007 DE 10 2007 040 927**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**10.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**10.05.2011**

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**  
**51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es: **Feldermann, Achim;**  
**Seidel, Andreas;**  
**Bierdel, Michael y**  
**Rudolf, Reiner**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 358 382 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

Procedimiento para la preparación de composiciones de policarbonato modificadas respecto a la resistencia cargadas

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de composiciones de policarbonato modificadas respecto a la resistencia al impacto cargadas con nanotubos de carbono y a masas del moldeo, mejorándose la reducción del peso molecular del policarbonato durante la composición frente a los procedimientos conocidos del estado de la técnica.

El documento WO-A 2001/92381 describe un procedimiento para la inclusión de aglomerados de CNT en una matriz polimérica mediante esfuerzo hidrodinámico. De este modo se consigue una ruptura de los aglomerados.

10 El documento WO-A 2003/079375 reivindica material polimérico que muestra propiedades mejoradas mecánica y eléctricamente mediante la adición de nanotubos de carbono. Los nanotubos de carbono se purifican de restos de catalizador así como de soportes de catalizador mediante un lavado. Se reivindica también un procedimiento para la preparación de tales materiales reforzados mediante incorporación en la fase fundida.

15 El documento WO-A 2005/015574 da a conocer composiciones que contienen polímero orgánico y nanotubos de carbono (en lo sucesivo también designado como "carbón nanotubos" o "CNT"), que forman aglomerados en forma de hilo y contienen al menos 0,1% de impurezas. Las composiciones se caracterizan por una reducida resistencia eléctrica así como un valor mínimo en resiliencia. Se da también a conocer un procedimiento para incorporación de CNT aplicando alto esfuerzo de cizalla así como un procedimiento con ayuda de una mezcla madre.

20 El documento US 5591382 A da a conocer composiciones poliméricas que contienen fibrillas de carbono, que al menos se presentan en parte en forma de aglomerados. Los aglomerados no superan un tamaño de 35 µm. Las composiciones se caracterizan por reducidas resistencias eléctricas en combinación con un valor mínimo de la resiliencia. Se da a conocer también una composición polimérica en la que se rompen mediante un proceso de incorporación con ayuda de fuerzas de cizalla aglomerados de fibrillas de carbono.

25 El documento US 6265466 B1 da a conocer una composición polimérica de material polimérico y CNT, que ofrece apantallamiento electromagnético así como un procedimiento para su preparación. El procedimiento incluye el uso de esfuerzos de cizalla, por ejemplo, en la extrusión para orientar los CNT. El documento JP-A 2006-083195 da a conocer composiciones de policarbonato que contienen CNT y poliolefinas. Se reivindica también un procedimiento para su preparación en el que se mezcla en primer lugar la poliolefina con los CNT y a continuación se incorpora el policarbonato.

30 Por tanto fue objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de composiciones de policarbonato modificadas respecto a la resistencia al impacto cargadas con nanotubos de carbono (en lo sucesivo también denominado como "CNT" o "materiales de grafito en forma de fibra") y masas de moldeo, mejorándose la reducción del peso molecular del policarbonato durante la composición frente a los procedimientos conocidos del estado de la técnica.

35 Se ha encontrado de forma sorprendente que se puede reducir la disminución del peso molecular del policarbonato condicionada por reacciones de degradación del policarbonato durante la composición mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, que se caracteriza porque

(i) en una primera etapa se mezcla el CNT (componente C) con copolímero de vinilo que contiene caucho (componente B) y/o copolímero de vinilo sin caucho (componente D) en un extrusor de doble husillo, obteniendo la mezcla madre de CNT,

40 (ii) en una segunda etapa se mezcla la mezcla madre de CNT de la primera etapa con policarbonatos aromáticos y/o poliéstercarbonato aromático (componente A) y dado el caso otras proporciones de B y D así como dado el caso otros aditivos (componente E) en un extrusor de doble husillo.

45 En una forma de realización preferida se lleva a cabo la primera etapa a una temperatura de 240 a 300° C, con especial preferencia de 260 a 290° C. Preferiblemente la relación de las partes en peso del componente C a la suma de las partes en peso del componente B y D es de 2:98 a 25:75, con especial preferencia de 5:95 a 20:80. Los componentes C, B y/o D se incorporan simultáneamente o secuencialmente, con especial preferencia simultáneamente en el extrusor de doble husillo. Preferiblemente se granula el material resultante tras la primera etapa.

50 En una forma de realización preferida se lleva a cabo la segunda etapa a una temperatura de 240 a 300° C, con especial preferencia de 250 a 380° C. Los componentes de mezcla madre de CNT, A y dado el caso otras proporciones de B y D así como dado el caso E se dosifican simultánea o secuencialmente, con especial preferencia simultáneamente.

Por lo general la mezcla se realiza en las etapas 1 y 2 del procedimiento de acuerdo con la invención con velocidades de giro y caudales habituales según el estado de la técnica, sin limitar la presente invención estas características de velocidades de giro y caudal.

Son también objeto de la presente invención composiciones que contienen

- 5 (i) copolímero de vinilo que contiene caucho (componente B) y/o copolímero de vinilo sin caucho (componente D)
- (ii) policarbonato aromático y/o poliéstercarbonato aromático (componente A)
- (iii) nanotubos de carbono (componente C)
- 10 caracterizadas porque el peso molecular medio (Mw) del componente A es de 95% a 100% del peso molecular medio (Mw) del componente A de una composición correspondiente que contiene los componentes A y B y/o D sin componente C.

En una forma de realización preferida estas composiciones contienen

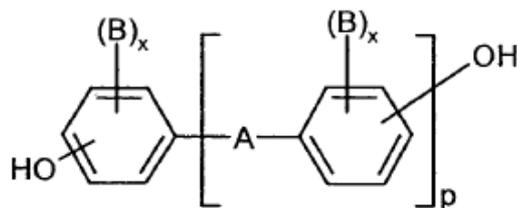
- A) de 30 a 94 partes en peso, preferiblemente de 49 a 73 partes en peso, del componente A,
- B) de 5 a 30 partes en peso, preferiblemente de 10 a 20 partes en peso, de componente B,
- 15 C) de 1 a 10 partes en peso, preferiblemente de 2 a 6 partes en peso, de componente C y
- D) de 0 a 30 partes en peso, preferiblemente de 15 a 25 partes en peso, de componente D,
- refiriéndose los datos de partes en peso respectivamente a la suma de las partes en peso A+B+C+D y estando normalizada la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C+D = 100.

### Componente A

- 20 Los policarbonatos aromáticos y/o poliéstercarbonatos aromáticos adecuados según la invención según el componente A se conocen en la bibliografía o pueden producirse según procedimientos conocidos en la bibliografía (para la producción de policarbonatos aromáticos véase por ejemplo Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 así como 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 producción de poliéstercarbonatos aromáticos por ejemplo el
- 25 documento DE-A 3 077 934).

- La producción de policarbonatos aromáticos se realiza por ejemplo mediante la reacción de difenoles con halogenuros de ácidos carbónicos, preferiblemente fosgeno, y/o con dihalogenuros de ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferiblemente dihalogenuros de ácido bencenodicarboxílico, según el procedimiento de interfase, eventualmente con el uso de interruptores de cadena, por ejemplo monofenoles y dado el caso con el uso de agentes de ramificación trifuncionales o superiores, por ejemplo trifenoles o tetrafenoles. Igualmente es posible una preparación mediante un
- 30 procedimiento de polimerización en fase fundida mediante reacción de difenoles, por ejemplo, con carbonato de difenilo.

Los difenoles para la producción de los policarbonatos aromáticos y/o poliéstercarbonatos aromáticos son preferiblemente aquéllos de fórmula (I)

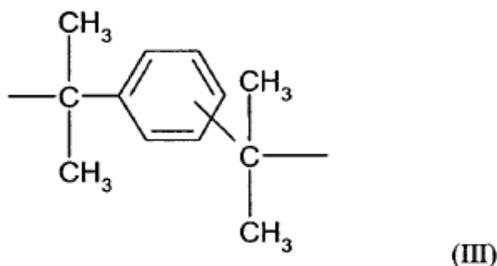
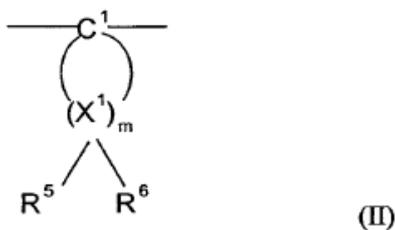


(I),

- 35 significando

A un enlace simple, alquileno 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>, al que pueden estar condensados otros anillos aromáticos que dado el caso contienen heteroátomos,

o un resto de fórmula (II) o (III)



B en cada caso alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, preferiblemente metilo, halógeno, preferiblemente cloro y/o bromo

x en cada caso independientemente entre sí 0, 1 ó 2,

p es 1 ó 0, y

- 5 R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> para cada X<sup>1</sup> pueden seleccionarse individualmente, independientemente entre sí, de hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, preferiblemente hidrógeno, metilo o etilo,

X<sup>1</sup> carbono y

m un número entero de 4 a 7, preferiblemente 4 ó 5, con la condición de que en al menos un átomo X<sup>1</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> sean simultáneamente alquilo.

- 10 Los difenoles preferidos son hidroquinona, resorcina, dihidrohidifenoles, bis-(hidroxifenil)-alcanos C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas y α, α -bis-(hidroxifenil)-diisopropil-bencenos así como sus derivados con bromo en el núcleo y/o con cloro en el núcleo.

- 15 Los difenoles especialmente preferidos son 4,4'-dihidrohidifenilo, 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'-dihidrohidifenilo, 4,4'-dihidrohidifenilsulfona así como sus derivados 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. Se prefiere especialmente 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (bisfenol-A).

- 20 Los difenoles pueden utilizarse solos o como mezclas discrecionales. Los difenoles se conocen en la bibliografía o pueden obtenerse según procedimientos conocidos en la bibliografía.

- 25 Para la producción de los policarbonatos aromáticos, termoplásticos, los interruptores de cadena adecuados 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 según el documento DE-A 2 842 005 o monoalquilfenol o dialquilfenoles con 8 a 20 átomos de C en total en los sustituyentes alquilo, tales como 3,5-di-terc-butilfenol, p-isooctilfenol, p-terc-octilfenol, p-dodecilfenol y 2-(3,5-dimetilheptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol. La cantidad de interruptores de cadena que ha de utilizarse asciende a, en general, entre el 0,5% en moles y el 10% en moles, referido a la suma de moles de los difenoles utilizados en cada caso.

- 30 Los policarbonatos termoplásticos aromáticos presentan pesos moleculares ponderados medios (Mw, medido por ejemplo mediante GPC, ultracentrífuga o medida de dispersión de luz) de 10.000 a 200.000 g/mol, preferiblemente de 15.000 a 80.000 g/mol, con especial preferencia de 24.000 a 32.000 g/mol.

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

Son adecuados tanto homopolicarbonatos como también copolicarbonatos. Para la preparación de copolicarbonatos de

5 acuerdo con la invención según el componente A se pueden usar también de 1 a 25% en peso, preferiblemente de 2,5 a 25% en peso, referido a la cantidad total en difenoles usados, de polidiorganosiloxanos con grupos terminales hidroxiariloxi. Estos son conocidos (documento US 3 419 634) y se pueden preparar según procedimientos conocidos de la bibliografía. La preparación de copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxano se describe en el documento DE-A 3 334 782.

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

10 Dihalogenuros de ácido dicarboxílico aromáticos para la preparación de poliester carbonatos aromáticos son preferiblemente los dicloruros de diácido de ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difeniléter-4,4'-dicarboxílico o de ácido naftalina-2,6-dicarboxílico.

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

15 En la preparación de poliester carbonatos se usa adicionalmente un halogenuro de ácido carbónico, preferiblemente fosgeno como derivado de ácido bifuncional.

Como interruptores de cadena para la producción de los poliester carbonatos aromáticos se tienen en cuenta además de los monofenoles ya mencionados incluso sus ésteres de ácido clorocarbónico así como los cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos aromáticos, que eventualmente pueden estar 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>1</sub> a C<sub>22</sub> alifáticos.

20 La cantidad de interruptores de cadena asciende a, en cada caso, del 0,1% en moles al 10% en moles, referido en el caso de los interruptores de cadena fenólicos a los moles de difenoles y en el caso de interruptores de cadena de cloruro de ácido monocarboxílico a mol de dicloruro de ácido dicarboxílico.

Los poliester carbonatos aromáticos pueden contener incorporados también ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos.

25 Los poliester carbonatos aromáticos pueden ser tanto lineales como también estar ramificados de forma conocida (véase a tal fin los documentos DE-A 2 940 024 y DE-A 3 007 934).

30 Como agentes reticulantes se pueden usar, por ejemplo, cloruros de ácido carboxílico multifuncionales como tricloruro de ácido trimésico, tricloruro de ácido cianúrico, tetracloruro de ácido 3,3',4,4'-benzofenon-tetracarboxílico, tetracloruro de ácido 1,4,5,8-naftalintetracarboxílico o tetracloruro de ácido piromelítico, en cantidades de 0,01 a 1,0% en moles (referido al dicloruro de ácido dicarboxílico usado) o fenoles tri- o polifuncionales, como floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hept-2-eno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis[4,4-bis(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, 2,6-bis(2-hidroxi-5-metil-bencil)-4-metil-fenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxifenil-isopropil]-fenoxi)metano, 1,4-bis[4,4'-dihidroxitri-fenil]-metil]-benceno, en cantidades de 0,01 a 1,0% en moles referido a los difenoles usados. Los agentes reticulantes fenólicos se pueden disponer con los difenoles, se pueden incorporar agentes reticulantes de cloruro de ácido con los dicloruros de ácido.

40 En los poliester carbonatos aromáticos, termoplásticos, el porcentaje de unidades estructurales de carbonato puede variar discrecionalmente. Preferiblemente el porcentaje de grupos carbonato asciende hasta el 100% en moles, especialmente hasta el 80% en moles, con especial preferencia hasta el 50% en moles, referido a la suma de grupos éster y grupos carbonato. Ambos, el porcentaje de éster y el porcentaje de carbonato de los poliester carbonatos aromáticos puede encontrarse en forma de bloques o distribuido estadísticamente en el policondensado.

Las viscosidades en disolución relativas ( $\eta_{rel}$ ) de los policarbonatos y poliester carbonatos aromáticos se encuentran en el intervalo desde 1,18 hasta 1,4, preferiblemente desde 1,20 hasta 1,32 (medidas en soluciones de 0,5 g de policarbonato o poliester carbonato en 100 ml de solución de cloruro de metileno a 25° C).

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

#### 45 **Componente B**

El componente B comprende uno o varios polimerizados de injerto de

B.1 de 5 a 95, preferiblemente de 30 a 90% en peso, de al menos un monómero de vinilo en

B.2 de 95 a 5, preferiblemente de 70 a 10% en peso de uno o varios sustratos de injerto con temperaturas de transición vítrea < 10° C, preferiblemente < 0° C, con especial preferencia < -20° C.

El sustrato de injerto B.2 presenta en general un tamaño de partícula medio (valor de  $d_{50}$ ) de 0,05 a 10  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ , con especial preferencia de 0,2 a 1  $\mu\text{m}$ .

Los monómeros B.1 son mezclas preferiblemente de

5 B.1.1 de 50 a 99 partes en peso compuestos de vinilo aromáticos y/o de vinilo aromáticos sustituidos en el núcleo (como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres alquílicos ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ ) de ácido (met)acrílico, como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, y

10 B.1.2 de 1 a 50 partes en peso de cianuro de vinilo (nitrilos insaturados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo) y/o ésteres alquílicos ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ ) de ácido (met)acrílico, como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, y/o derivados (como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo anhídrido de ácido maleico y N-fenil-maleimida.

Monómeros B.1.1 preferidos se seleccionan de al menos uno de los monómeros estireno,  $\alpha$ -metilestireno y metacrilato de metilo, monómeros preferidos B.1.2 se seleccionan de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido de ácido maleico y metacrilato de metilo. Son monómeros especialmente preferidos para B.1.1 estireno y para B.1.2 acrilonitrilo.

15 Los sustratos de injerto B.2 adecuados para los polimerizados de injerto B, por ejemplo, cauchos diénicos, cauchos de EP(D)M, por ejemplo, los basados en etileno/propileno y dado el caso cauchos diénico, de acrilato, de poliuretano, de silicio, cloropreno y cauchos de etileno/acetato de vinilo. Otros sustratos adecuados son mezclas de caucho de silicio y caucho de acrilato, presentándose por ejemplo estos dos tipos de caucho como mezcla física o por ejemplo configurando el caucho de silicio y caucho de acrilato una red interpenetrante o configurando por ejemplo el caucho de silicio y el caucho de acrilato un sustrato de injerto que presenta una estructura de núcleo-envoltura.

20 Sustratos de injerto B.2 preferidos son cauchos diénicos, por ejemplo, basados en butadieno e isopreno, o mezclas de cauchos diénicos o copolimerizados de cauchos diénicos o sus mezclas con otros monómeros copolimerizables (por ejemplo, según B.1.1 y B.1.2), con la condición de que la temperatura de transición vítrea del componente B.2 se encuentre por debajo de  $< 10^\circ\text{C}$ , preferiblemente  $< 0^\circ\text{C}$ , con especial preferencia  $< -10^\circ\text{C}$ . Es especialmente preferido el caucho de polibutadieno puro.

30 Son polimerizados B especialmente preferidos, por ejemplo, polimerizados ABS (ABS en emulsión, masa y en suspensión) como, por ejemplo, los descritos 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 bien en Ullmanns, Enzyklopädie der Technischen Chemie, tomo 19 (1980), páginas 280 y siguientes. La proporción en gel de los sustratos de injerto B.2 es de al menos 30% en peso, preferiblemente al menos 40% en peso (medida en tolueno).

Los copolimerizados de injerto B se preparan mediante polimerización por radicales, por ejemplo, mediante polimerización en emulsión, suspensión, solución o en masa, preferiblemente mediante polimerización en emulsión o en masa.

35 Cauchos de injerto especialmente adecuados son también polimerizados ABS que se preparan en el procedimiento de polimerización en emulsión mediante iniciación redox con un sistema iniciador de hidroperóxido orgánico y ácido ascórbico según el documento US-P 4 937 285.

40 Debido a que en la reacción de injerto los monómeros de injerto no se injertan por completo de forma conocida sobre los sustratos de injerto, se entiende de acuerdo con la invención por polimerizados de injerto B también aquellos productos que se obtienen mediante (co)polimerización de monómeros de injerto en presencia de sustratos de injerto y se obtienen conjuntamente en el procesamiento.

45 Cauchos de acrilato adecuados según B.2 del polimerizado B son preferiblemente polimerizados de ésteres alquílicos de ácido acrílico, dado el caso con hasta 40% en peso, referido a otros monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados B.2. A los ésteres de ácido acrílico polimerizables preferidos pertenecen ésteres de alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$ , por ejemplo, ésteres metílico, etílico, butílico, n-octílico y 2-etilhexílico; ésteres halogenoalquílicos, preferiblemente ésteres halogeno-alquílicos  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ , como acrilato de cloroetilo así como mezclas de estos monómeros.

50 Para la reticulación se pueden copolimerizar monómeros con más de un enlace doble polimerizable. Ejemplos preferidos de monómeros que se reticulan son ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados con 3 a 8 átomos de C y alcoholes monohidroxílicos insaturados con 3 a 12 átomos de C, o polioles saturados con 2 a 4 grupos OH y 2 a 20 átomos de C, como dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo; compuestos heterocíclicos poliinsaturados, como cianurato de trivinilo y cianurato de trialilo; compuestos de vinilo polifuncionales como di- y trivinilbencenos; pero también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo. Monómeros que se reticulan preferidos son metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que presentan al menos tres grupos etilénicamente insaturados. Monómeros que se reticulan especialmente preferidos son los monómeros cíclicos

cianurato de triatilo, isocianurato de trialilo, triacrililo-hexahidro-s-triazina, trialilbencenos. La cantidad de monómeros reticulados es preferiblemente de 0,02 a 5, de forma particular de 0,05 a 2% en peso, referido a los sustratos de injerto B.2. En monómeros que se reticulan cíclicos con al menos tres grupos etilénicamente insaturados es ventajoso limitar la cantidad a 1% en peso del sustrato de injerto B.2.

5 "Otros" monómeros polimerizables etilénicamente insaturados preferidos que pueden servir además de los ésteres de ácido acrílico dado el caso para la preparación de los sustratos de injerto B.2 son, por ejemplo, acrilonitrilo, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, acrilamidas, vinil-alquil  $C_1$ - $C_6$ -éteres, metacrilato de metilo, butadieno. Cauchos de acrilato preferidos como sustratos de injerto B.2 son polimerizados en emulsión que presentan un contenido en gel de al menos 60% en peso.

10 Otros sustratos de injerto adecuados según B.2 son cauchos de silicio con posiciones activas por injerto como se describen en los documentos DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 y DE-OS 3 631 539.

El contenido en gel de los sustratos de injerto B.2 se determina a 25° C en un disolvente adecuado (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I y II, editorial Georg Thieme, Stuttgart 1977).

15 El tamaño de partícula medio  $d_{50}$  es el diámetro por encima y por debajo del cual se encuentra respectivamente el 50% en peso de las partículas. Se puede determinar mediante medida de ultracentrifugación (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. y Z. Polymere 250 (1972), 782-1796).

### **Componente C**

20 Por nanotubos de carbono (CNT) se entiende preferiblemente tubos de carbono en forma de cilindro con un contenido en carbono > 95%, sin que estos contengan carbono amorfo. Los nanotubos de carbono presentan preferiblemente un diámetro exterior entre 3 y 80 nm, con especial preferencia de 5 a 20 nm. El valor medio del diámetro exterior es preferiblemente de 13 a 16 nm. La longitud de los nanotubos de carbono en forma de cilindro es preferiblemente de 0,1 a 20  $\mu$ m, con especial preferencia de 1 a 10  $\mu$ m. Los nanotubos de carbono comprenden preferiblemente de 2 a 50, con especial preferencia de 3 a 15 estratos grafiticos (también designados como "capas" o "tabiques"), que presentan un diámetro interior más pequeño de 2 a 6 nm. Estos nanotubos de carbono se designan también, por ejemplo, como "fibrillas de carbono" o "fibras de carbono huecas".

25 Se conoce en general la preparación de los CNT usados de acuerdo con la invención (véanse, por ejemplo, los documentos US-A 5 643 502 y DE-A 10 2006 017 695), preferiblemente la preparación se realiza según el procedimiento dado a conocer en el documento DE-A 10 2006 017 695, con especial preferencia según el procedimiento dado a conocer en el ejemplo 3 del documento DE-A 10 2006 017 695.

### **Componente D**

30 El componente D comprende uno o varios (co)polimerizados de vinilo termoplásticos D.1 y/o poli(tereftalatos de alquileno) D.2.

35 Son adecuados como (co)polimerizados de vinilo D. polimerizados de al menos un monómero del grupo de compuestos aromáticos de vinilo, cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), ésteres alquílicos ( $C_1$ - $C_8$ ) de ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados así como derivados (como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados. Son especialmente adecuados (co)polimerizados de

D.1.1 de 50 a 99, preferiblemente de 60 a 80 partes en peso de compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo (como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres alquílicos ( $C_1$ - $C_8$ ) de ácido (met)acrílico, como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, y

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

45 Los (co)polimerizados de vinilo D.1 son de tipo resinoso, termoplásticos y sin caucho. Se prefiere con especial preferencia el copolimerizado de D.1.1 estireno y F.1.2 acrilonitrilo.

Los (co)polimerizados según D.1 son conocidos y se pueden preparar mediante polimerización por radicales, de forma particular mediante polimerización en emulsión, suspensión, solución o en masa. Los (co)polimerizados poseen preferiblemente pesos moleculares medios  $M_w$  (media ponderada, determinada por dispersión de luz o sedimentación) entre 15.000 y 200.000.

50 Los poli(tereftalatos de alquileno) del componente D.2 son productos de reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados capaces de reaccionar, como ésteres dimetilicos o anhídridos, y dioles alifáticos, cicloalifáticos o

aralifáticos así como mezclas de estos productos de reacción.

Poli(tereftalatos de alquileno) preferidos contienen al menos 80% en peso, preferiblemente al menos 90% en peso, referido al componente de ácido dicarboxílico éster de ácido tereftálico y al menos 80% en peso, preferiblemente al menos 90% en moles referido a los componentes diol restos de etilenglicol-1,4 y/o butanodiol-1,4.

5 Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos pueden contener además de ésteres de ácido tereftálico hasta el 20% en moles, preferiblemente hasta 10% en moles de restos de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos o cicloalifáticos con 8 a 14 átomos de C o ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 12 átomos de C como, por ejemplo, restos de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftalina-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido ciclohexanodiacético.

10 Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos pueden contener además de restos de etilenglicol-1,4 o butanodiol-1,4 hasta 20% en moles, preferiblemente hasta 10% en moles, de otros dioles alifáticos con 3 a 12 átomos de C o dioles cicloalifáticos con 6 a 21 átomos de C, por ejemplo, restos de propanodiol-1,3, 2-etilpropanodiol-1,3, neopentilglicol, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, ciclohexano-dimetanol-1,4, 3-etilpentanodiol-2,4, 2-metilpentanodiol-2,4, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3, 2-etilhexanodiol-1,3, 2,2-dietilpropanodiol-1,3, hexanodiol-2,5, 1,4-di-(β-hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2-bis-(4-β-hidroxietoxi-fenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (documentos DE-A2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

15 Los poli(tereftalatos de alquileno) pueden ramificarse mediante inclusión de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes 3- ó 4-hidroxílicos o ácidos carboxílicos 3- ó 4-básicos, por ejemplo, según los documentos DE-A 1 900 270 y US-PS 3 692 744. Ejemplos de agentes reticulantes preferidos son ácido trimesínico, ácido trimelítico, trimetiletano y trimetilolpropano y pentaeritritol.

20 Son especialmente preferidos poli(tereftalatos de alquileno) que se han preparado sólo a partir de ácido tereftálico y sus derivados que pueden reaccionar (por ejemplo, sus ésteres dialquílicos) y etilenglicol y/o butanodiol-1,4, y mezclas de estos poli(tereftalatos de alquileno).

25 Mezclas de poli(tereftalatos de alquileno) contienen de 1 a 50% en peso, preferiblemente de 1 a 30% en peso, de poli(tereftalato de etileno) y de 50 a 99% en peso, preferiblemente de 70 a 99% en peso de poli(tereftalato de butileno).

Los poli(tereftalatos de alquileno) usados preferiblemente poseen en general una viscosidad límite de 0,4 a 1,5 dl/g, preferiblemente de 0,5 a 1,2 kl/g, medida en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25° C en viscosímetro de Ubbelohde.

30 Los poli(tereftalatos de alquileno) se pueden preparar según procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, Kunststoff-Handbuch, tomo VIII, página 695 y siguientes, editorial Carl-Hanser, Munich 1973).

### **Otros aditivos, componente E**

35 La composición puede contener como componente E otros aditivos. Como otros aditivos según el componente E se tienen en cuenta de forma particular aditivos poliméricos habituales como agentes ignífugos (por ejemplo, compuestos de fósforo o halogenados orgánicos, de forma particular oligofosfato basado en bisfenol A), agentes antigoteo (por ejemplo, compuestos de clases de sustancia de poliolefinas fluoradas, de siliconas así como de fibras de aramida), agentes de deslizamiento y agentes de desmoldeo, por ejemplo, tetraestearato de pentaeritritol, agentes nucleantes, antiestáticos, estabilizadores, cargas y agentes reforzantes distintos de CNT (por ejemplo, talco, fibras de vidrio, mica, caolín, CaCO<sub>3</sub> y copos de vidrio) así como colorantes y pigmentos (por ejemplo, dióxido de titanio u óxido de hierro).

40 Las composiciones de acuerdo con la invención contienen, por ejemplo, de 0,01 a 30 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 15 partes en peso (respectivamente referido a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C+D = 100) de los aditivos según el componente E).

Son objeto de la invención también las composiciones que se pueden obtener según el procedimiento de acuerdo con la invención.

45 Estas masas de moldeo se pueden usar para la fabricación de cuerpos de moldeo de cualquier tipo. Estas se pueden preparar mediante moldeo por inyección, extrusión y procedimientos de moldeo por soplado. Una forma adicional del procesamiento es la preparación de cuerpos de moldeo mediante embutición profunda a partir de placas o láminas preparadas previamente.

50 Ejemplos de tales cuerpos de moldeo son láminas, perfiles, piezas de carcasas de cualquier tipo, por ejemplo, para aparatos domésticos como exprimidores de zumos, cafeteras, mezcladores; para equipos de oficina como monitores, pantallas planas, notebooks, impresoras, copiadoras; placas, tubos, tubos para instalación eléctrica, ventanas, puertas y otros perfiles para el sector de la construcción (para interiores y aplicaciones exteriores) así como piezas eléctricas y

electrónicas como interruptores, clavijas de enchufe y tomas de corriente así como piezas de carrocería o de interior para vehículos utilitarios, de forma particular para el sector del automóvil.

De forma particular se pueden usar las masas de moldeo de acuerdo con la invención, por ejemplo, también para la fabricación de cuerpos de moldeo o piezas de moldeo siguientes: componentes de interior para vehículos sobre raíles, buques, aviones, autobuses y otros vehículos pesados, carcasas de transformadores de pequeño tamaño contenidos en aparatos eléctricos, carcasas para equipos para el procesamiento y transmisión de información, carcasas y revestimiento de equipos médicos, equipos de masaje y carcasas para ellos, vehículos de juguete para niños, elementos de tabiquería planos, carcasas para dispositivos de seguridad, recipientes para transporte térmicamente aislados, piezas de moldeo para equipamiento sanitario y de baño, rejillas de protección para tomas de aire y carcasas para aparatos de jardinería.

Los siguientes ejemplos sirven para la aclaración adicional de la invención.

### **Ejemplos**

#### **Componente A**

15 Policarbonato lineal basado en bisfenol-A con un peso molecular medio ponderado  $M_w$  de 27500 g/mol (determinado mediante GPC).

#### **Componente B**

El componente B se trata de una mezcla de 50% en peso del componente B-1 y de 50% en peso de componente B-2.

Componente B-1:

20 Copolimerizado de 72% en peso de estireno y de 28% en peso de acrilonitrilo con un peso molecular medio ponderado  $M_w$  de 130 kg/mol (determinado por GPC), preparado según el procedimiento en masa.

Componente B-2:

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

#### **Componente C**

Componente C-0:

Preparación:

30 Se añaden 500 mg de un catalizador constituido por los componentes activos manganeso (37% en peso) y cobalto (43% en peso) así como los materiales soporte óxido de magnesio (10% en peso) y óxido de aluminio (10% en peso) a un reactor de lecho fluidizado de vidrio cuarzoso con un diámetro interior de 49 mm. Las partículas de catalizador presentan un diámetro entre 100  $\mu\text{m}$  y 125  $\mu\text{m}$ .

35 El reactor se calienta desde el exterior a una temperatura de 650° C, después de la inertización se incorpora una mezcla de gases constituida por 40% en volumen de etileno, 40% en volumen de hidrógeno y 20% en volumen de nitrógeno con una temperatura de 25° C a través de una frita de vidrio en el extremo inferior del reactor en el aparato; la velocidad del gas en huecos en condiciones de funcionamiento es de 31,64 cm/s. En el catalizador se forman nanotubos de carbono, por lo que las partículas de catalizador se disgregan y generan partículas de aglomerado a partir de nanotubos de carbono y restos de catalizador.

40 Se observan las temperaturas en el reactor en las posiciones 1 cm, 5 cm y 15 cm se observan por encima de la frita de vidrio. Después de aproximadamente 15 minutos se observa una clara reducción de la temperatura 1 cm por encima de la frita. Después de 31 minutos finaliza la reacción; tras inertización y enfriamiento se extraen del reactor 81 g de producto, determinándose para la medida de difracción láser un diámetro exterior medio  $d_{0,5}$  de 1,283  $\mu\text{m}$  y un diámetro exterior máximo  $d_{0,9}$  de 1,625  $\mu\text{m}$ . El producto que se retira se trata de aglomerados de tubos de carbono en forma de cilindro con un contenido en carbono > 95%, que no contienen carbono amorfo. Los nanotubos de carbono presentan un diámetro exterior entre 5 y 20 nm y un valor medio del diámetro exterior de 13 a 16 nm. Las longitudes de los nanotubos de carbono en forma de cilindro son de 0,1 a 20  $\mu\text{m}$ . Los nanotubos de carbono se componen de 3 a 15 estratos gráficos, que presentan un diámetro interior más pequeño de 2 a 6 nm.

#### **Componente D**

Copolimerizado de 77% en peso de estireno y 23% en peso de acrilonitrilo con un peso molecular medio ponderado Mw de 130 kg/mol (determinado por GPC), preparado según el procedimiento en masa.

### Componente E

E-1: tetraestearato de pentaeritritol como agente de deslizamiento / agente de desmoldeo

5 E-2: estabilizador de fosfito, Irganox® B 900, compañía Ciba Speciality Chemicals

E-3: ácido cítrico anhidro

#### Preparación de la masa de moldeo del ejemplo comparativo 1:

10 Se mezclan en un extrusor de doble husillo (ZSK-25) (compañía Werner und Pfeleiderer) los componentes A, B, D y E en la relación en peso indicada respectivamente en la tabla 1 a una velocidad de giro de 225 rpm y un caudal de 20 kg/h a una temperatura de 260° C y a continuación se granula. Todos los componentes se incorporan simultáneamente al extrusor de doble husillo.

#### Generación de las masas de moldeo de los ejemplos comparativos 2 a 4:

##### (i) Primera etapa: preparación del componente C-1 (comparativo)

15 Se dosifican simultáneamente 15% en peso del componente C-0 con 85% en peso del componente A en un extrusor de doble husillo (ZSK-25) (compañía Werner und Pfeleiderer) a una velocidad de giro de 225 rpm, a un caudal de 13 kg/h y a una temperatura de 280° C, se mezclan y a continuación se granula, obteniéndose la mezcla madre de CNT C-1.

##### (ii) Segunda etapa:

20 Se mezclan la mezcla madre de CNT C-1 en un extrusor de doble husillo (ZSK-25) (compañía Werner und Pfeleiderer) con los componentes adicionales A, B, D y E en la relación de peso indicada en la tabla 1 a una velocidad de giro de 225 rpm y un caudal de 20 kg/h a una temperatura de 260° C y a continuación se granula. Se incorporan todos los componentes simultáneamente al extrusor de doble husillo.

#### Preparación de las masas de moldeo de los ejemplos de acuerdo con la invención 5 a 7:

##### (i) Primera etapa: preparación del componente C-2 (de acuerdo con la invención)

25 Se dosifican simultáneamente 15% en peso del componente C-0 con 72,25% en peso del componente B y 12,75% en peso del componente C en un extrusor de doble husillo (ZSK-25) (compañía Werner und Pfeleiderer) a una velocidad de giro de 225 rpm, a un caudal de 10 kg/h y a una temperatura de 280° C, se mezclan y a continuación se granula, obteniéndose la mezcla madre de CNT C-2.

##### (ii) Segunda etapa:

30 Se mezclan la mezcla madre de CNT C-2 en un extrusor de doble husillo (ZSK-25) (compañía Werner und Pfeleiderer) con los componentes adicionales A, B, D y E en la relación de peso indicada respectivamente en la tabla 1 a una velocidad de giro de 225 rpm y un caudal de 20 kg/h a una temperatura de 260° C y a continuación se granula. Se incorporan todos los componentes simultáneamente al extrusor de doble husillo.

#### Valoración analítica y cálculo de reducción del Mw de la fracción de policarbonato de las masas de moldeo:

35 Se determina el peso molecular medio (Mw) respectivo de la fracción de policarbonato de las masas de moldeo resultantes mediante GPC (frente a patrones de policarbonato de bisfenol A).

40 Se determina la diferencia como medida para la reducción del peso molecular medio ( $\Delta Mw$ ) de la fracción de policarbonato de las masas de moldeo resultantes que resulta del peso molecular medio de la fracción de policarbonato del ejemplo comparativo 2 y del peso molecular medio respectivo de la fracción de policarbonato de la masa de moldeo que contiene CNT. Según el presente objetivo técnico presente es de esperar un valor lo más bajo posible para  $\Delta Mw$ .

Tabla 1: Composición de las masas de moldeo y sus propiedades

Composición [% en peso]	1 (comp.)	2 (comp.)	3 (comp.)	4 (comp.)	5	6	7
A	59,1	46,8	35,0	23,7	57,9	56,8	55,7
B	34,0	33,3	32,7	32,1	23,9	14,2	4,8
C-1	-	13,1	25,6	37,7	-	-	-
C-2	-	-	-	-	13,1	25,6	37,7
D	6,0	5,9	5,8	5,7	4,2	2,5	0,8
E-1	0,75	0,73	0,72	0,71	0,73	0,72	0,71
E-2	0,12	0,12	0,12	0,11	0,12	0,12	0,11
E-3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Fracciones calculadas:							
Fracción de policarbonato [%]	59,1	57,9	56,8	55,7	57,9	56,8	55,7
Fracción de polimerizado de injerto [%]	17	16,7	16,3	16,0	16,7	16,3	16,0
Fracción de CNT [%]		2,0	3,8	5,7	2,0	3,8	5,7
Fracción de SAN [%]	23	22,5	22,1	21,7	22,5	22,1	21,7
Propiedades:							
Mw (fracción de policarbonato) [g/mol]	25400	23400	20800	18300	24900	24900	24200
$\Delta$ Mw (fracción de policarbonato frente a comp.1) [g/mol]	-	2000	4600	7100	500	500	1200

De los ejemplos se desprende que el procedimiento de acuerdo con la invención (ej. 5 a 7) conduce frente a los ejemplos comparativos 2 a 4 a una reducción claramente menor del peso molecular medio (Mw) de la fracción de policarbonato en las masas de moldeo resultantes. Incluso con la máxima concentración en nanotubos de carbono (CNT) con uso del procedimiento de acuerdo con la invención (ej. 7), la reducción del peso molecular (Mw) del policarbonato es baja (es decir, menor valor para  $\Delta$ Mw), mientras que en los ejemplos comparativos ya con la concentración más baja en nanotubos de carbono (ej. 2) se reduce claramente el Mw de la fracción de policarbonato en las masas de moldeo resultantes (valor mayor para  $\Delta$ Mw).

## REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la preparación de composiciones de policarbonato modificadas respecto a la resistencia al impacto cargadas con nanotubos de carbono (CNT), caracterizado porque
- 5 (i) en una primera etapa se mezcla el CNT (componente C) con copolímero de vinilo que contiene caucho (componente B) y/o copolímero de vinilo sin caucho (componente D) en un extrusor de doble husillo, obteniendo la mezcla madre de CNT,
- (ii) en una segunda etapa se mezcla la mezcla madre de CNT de la primera etapa con policarbonato aromático y/o poliestercarbonato aromático (componente A) y dado el caso otras proporciones de B y D así como dado el caso otros aditivos (componente E) en un extrusor de doble husillo.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la primera etapa se lleva a cabo a una temperatura de 240 a 300° C.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en la primera etapa la relación de las partes en peso del componente C respecto a la suma de las partes en peso de los componentes B y D es de 2:98 a 25:75.
- 15 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en la primera etapa los componentes C, B y/o D se introducen simultáneamente en el extrusor de doble husillo.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la segunda etapa se lleva a cabo a una temperatura de 240 a 300° C.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en la segunda etapa se dosifica el componente mezcla madre de CNT, componente A y dado el caso otras proporciones de los componentes B y D así como dado el caso E de forma simultánea o secuencial.
- 20 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque tras la primera etapa se granula la mezcla resultante.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el componente E) se selecciona del grupo constituido por agentes ignífugos, agentes anti-goteo, agentes de deslizamiento y de desmoldeo, agentes nucleantes, antiestáticos, estabilizadores, cargas y sustancias de refuerzo distintas de CNT así como colorantes y pigmentos.
- 25 9.- Composición que se puede obtener según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8.
- 10.- Uso de la composición según la reivindicación 9 para la fabricación de cuerpos de moldeo.
- 11.- Cuerpos de moldeo que contienen una composición según la reivindicación 9.
- 12.- Composición que contiene
- 30 (i) copolímero de vinilo que contiene caucho (componente B) y/o copolímero de vinilo sin caucho (componente D)
- (ii) policarbonato aromático y/o poliestercarbonato aromático (componente A)
- (iii) nanotubos de carbono (componente C)
- 35 caracterizada porque el peso molecular medio (Mw) del componente A es de 95% a 100% del peso molecular medio (Mw) del componente A de una composición correspondiente que contiene los componentes A y B y/o D sin componente C.
- 13.- Composición según la reivindicación 12, comprendiendo la composición de 30 a 94 partes en peso de componente A,
- 40 de 5 a 30 partes en peso de componente B,
- de 1 a 10 partes en peso de componente C y
- de 0 a 30 partes en peso de componente D,
- estando normalizada la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C+D = 100.

14.- Composición según la reivindicación 12, comprendiendo la composición de 49 a 73 partes en peso de componente A,

de 10 a 20 partes en peso de componente B,

de 2 a 6 partes en peso de componente C y

5 de 15 a 25 partes en peso de componente D,

estando normalizada la suma de las partes en peso de los componentes  $A+B+C+D = 100$ .