

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 195**

51 Int. Cl.:
C08L 67/02 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07764593 .5**
96 Fecha de presentación: **08.06.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2035499**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.03.2009**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA PREPARACIÓN DE COMPOSICIONES DE TEREFALATO DE POLIALQUILENO/POLICARBONATO DE RESILIENCIA MODIFICADA.**

30 Prioridad:
20.06.2006 DE 102006028233

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.11.2011

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

72 Inventor/es:
MOULINIE, Pierre

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 369 195 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 tereftalato de polialquileno/policarbonato de resistencia al choque modificada

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de composiciones de tereftalato de polialquileno/policarbonato de resistencia al choque modificada, que se caracterizan, respecto del estado de la técnica, por un mayor brillo con una buena resistencia al choque inalterada.

10 Se conocen masas de moldeo de resistencia al choque modificada que contienen una resina de poliéster, una resina de policarbonato y un éster de glicidilo como modificador de resistencia al choque, y su uso como masas de moldeo por ejemplo en el sector automotor para piezas moldeadas como, por ejemplo, carcasas de espejos y rejillas de ventilación para capós de motores, en las que se prevé un aspecto de la superficie brillante libre de fallas (ver, por ejemplo, el documento US 5.369.154).

15 El documento EP-A 0 803 537 divulga un procedimiento para la preparación de masas de moldeo de resistencia al choque modificada de poliéster/policarbonato, de acuerdo con el cual se produce en una primera etapa una mezcla de copolímero de éster de glicidilo y resina de policarbonato en la masa fundida, y luego se combina en una segunda etapa esta mezcla de copolímero de éster de glicidilo y resina de policarbonato con una resina de poliéster y una segunda parte de la resina de policarbonato.

Era objetivo de esta invención desarrollar un procedimiento mejorado para la producción de composiciones de tereftalato de polialquileno/policarbonato de resistencia al choque modificada con copolímero de éster de glicidilo, que se caracterizaran por un mejor brillo manteniendo una elevada resistencia al choque.

20 Sorprendentemente, se halló ahora que, por medio de un procedimiento que comprende una primera etapa en la que en la masa fundida del modificador de resistencia al choque se incorpora el tereftalato de polialquileno y/o policarbonato como polvo, y una segunda etapa en la que se mezcla el modificador de resistencia al choque cargado de la primera etapa con más tereftalato de polialquileno y/o policarbonato preferentemente en estado fundido, se obtienen composiciones que se caracterizan por un mejor brillo mientras conservan una buena resistencia al choque de la composición.

25 Es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de composiciones de resistencia al choque modificada de tereftalato de polialquileno/policarbonato que comprende

30 (i) la combinación de una masa fundida de un modificador de resistencia al choque de éster de glicidilo con al menos un componente seleccionado del grupo compuesto por tereftalato de polialquileno (de acuerdo con el componente A) en forma de un polvo y policarbonato (de acuerdo con el componente B) en forma de un polvo,

(ii) la combinación de la mezcla de (i) con al menos un componente seleccionado del grupo compuesto por tereftalato de polialquileno (de acuerdo con el componente A) y policarbonato (de acuerdo con el componente B) y eventualmente otros componentes en la masa fundida,

35 en el que la masa fundida en la etapa (i) presenta una temperatura de 90 – 175 °C, con preferencia de 100 – 150 °C y

en el que en una forma de realización preferida, la composición contiene

A) 4 a 95 partes en peso, con preferencia 10 a 60 partes en peso, con preferencia especial, 12 a 40 partes en peso, en especial, 15 a 30 partes en peso de tereftalato de polialquileno, con preferencia de poli(tereftalato de butileno),

40 B) 4 a 95 partes en peso, con preferencia 20 a 80 partes en peso, con preferencia especial, 25 a 60 partes en peso, en especial, 35 a 55 partes en peso de policarbonato aromático,

C) 1 a 30 partes en peso, con preferencia 3 a 25 partes en peso, con preferencia especial, 6 a 20 partes en peso, en especial, 8 a 16 partes en peso de modificador de resistencia al choque de éster de glicidilo y

D) 0 a 20 partes en peso, con preferencia 0,15 a 15 partes en peso, con preferencia especial, 0,2 a 10 partes en peso de aditivos usuales y coadyuvantes de procesamiento,

45 en donde la suma de las partes en peso de los componentes A + B + C + D es igual a 100.

La etapa (ii) se realiza según procedimientos conocidos en sí por mezcla de los componentes. Puede ser ventajoso mezclar previamente distintos componentes. Con preferencia, la mezcla de la masa fundida de la etapa (i) se realiza con los componentes A) a D), así como eventualmente otros componentes a temperaturas de 220 a 300 °C por amasado, extrusión o laminación común de los componentes.

El tamaño de partícula medio d_{50} determinado por medio de dispersión de la luz (Puckhaber, M.; Roethele, S. Powder Handling & Processing (1999), 11(1), 91–95)) es el diámetro por encima y por debajo del cual está el 50 % en peso de las partículas.

5 El tamaño medio de partícula d_{50} del tereftalato de polialquileno pulverulento o bien del policarbonato pulverulento usados en la etapa (i) es preferentemente de 600 a 700 μm , con preferencia especial, de 630 a 640 μm .

Una forma de realización preferida de la invención es un procedimiento para la preparación de composiciones de tereftalato de polialquileno/policarbonato de resistencia al choque modificada, que comprende

10 (i) combinación de una masa fundida (a una temperatura de 90 – 175 $^{\circ}\text{C}$, con preferencia de 100 – 150 $^{\circ}\text{C}$) de un modificador de resistencia al choque de éster de glicidilo con tereftalato de polialquileno de acuerdo con el componente A en forma de un polvo con un diámetro medio de partícula d_{50} de 600 a 700 μm y

(ii) combinación de la mezcla de (i) con al menos un componente seleccionado del grupo compuesto por tereftalato de polialquileno (componente A) y policarbonato (componente B) y eventualmente otros componentes, caracterizado porque esta etapa de procedimiento se lleva a cabo a temperaturas de 220 a 300 $^{\circ}\text{C}$ en estado fundido por amasado, extrusión o laminación conjunta de los componentes,

15 en el que la composición contiene

A) 4 a 95 partes en peso, con preferencia 10 a 60 partes en peso, con preferencia especial, 12 a 40 partes en peso, en especial, 15 a 30 partes en peso de tereftalato de polialquileno, con preferencia poli(tereftalato de butileno),

B) 4 a 95 partes en peso, con preferencia 20 a 80 partes en peso, con preferencia especial, 25 a 60 partes en peso, en especial, 35 a 55 partes en peso de policarbonato aromático,

20 C) 1 a 30 partes en peso, con preferencia 3 a 25 partes en peso, con preferencia especial, 6 a 20 partes en peso, en especial, 8 a 16 partes en peso de modificador de resistencia al choque de éster de glicidilo y

D) 0 a 20 partes en peso, con preferencia 0,15 a 15 partes en peso, con preferencia especial, 0,2 a 10 partes en peso aditivos usuales y coadyuvantes de procesamiento.

Componente A

25 Como componente A), las composiciones contienen según la invención uno o una mezcla de dos o más tereftalatos de polialquileno diferentes. Los tereftalatos de polialquileno en el sentido de la invención son tereftalatos de polialquileno que se derivan de ácido tereftálico (o sus derivados reactivos) y alcandioles, por ejemplo, a base de propilenglicol o butanodiol. Según la invención, se emplean como componente A) preferentemente poli(tereftalato de butileno) y/o tereftalato de politrimetileno, con máxima preferencia, poli(tereftalato de butileno).

30 Los tereftalatos de polialquileno en el sentido de la invención son productos de reacción de ácido dicarboxílico aromático o sus derivados reactivos (por ejemplo, ésteres dimetílicos o anhídridos) y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos y mezclas de estos productos de reacción.

35 Los tereftalatos de polialquileno preferidos se pueden preparar a partir de ácido tereftálico (o sus derivados reactivos) y dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 10 átomos de C de acuerdo con métodos conocidos (Kunststoff-Handbuch, vol. VIII, p. 695 FF, Karl-Hanser-Verlag, Múnich 1973).

Los tereftalatos de polialquileno preferidos contienen al menos 80, con preferencia 90 % en moles, referido al ácido dicarboxílico, restos de ácido tereftálico y al menos 80, con preferencia al menos 90 % en moles, referido al componente de diol, restos etilenglicol y/o propanodiol-1,3 y/o butanodiol-1,4.

40 Los tereftalatos de polialquileno preferidos pueden contener, además de restos de ácido tereftálico, hasta 20 % en moles de restos de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos con 8 a 14 átomos de C o ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 12 átomos de C, tales como restos de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difeniildicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido ciclohexanodiacético, ácido ciclohexanodicarboxílico.

45 Los tereftalatos de polialquileno preferidos pueden contener, además de restos de etileno o bien propanodiol-1,3 o bien butanodiol-1,4-glicol hasta 20 % 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, ciclohexan-dimetanol-1,4, 3-metilpentanodiol-2,4, 2-metilpentanodiol-2,4, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3 y -1,6,2-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-(3- β -hidroxietoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (documentos DE-A 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

Los tereftalatos de polialquileno se pueden ramificar por incorporación de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes tri- o tetrahidroxílicos o ácidos carboxílicos 3- o 4-básicos, tal como se describen, por ejemplo, en los documentos DE-A 19 00 270 y US-A 3 692 744. Son ejemplos para agentes de ramificación preferidos ácido trimesínico, ácido trimelítico, trimetilolefano y trimetilolpropano y pentaeritritol.

5 Es aconsejable no utilizar más de 1 % en moles del agente de ramificación, respecto del componente de ácido.

Se prefieren en especial los tereftalatos de polialquileno que han sido preparados solo a partir de ácido tereftálico y sus derivados reactivos (por ejemplo, sus ésteres de dialquilo) y etilenglicol y/o propanodiol-1,3 y/o butanodiol-1,4 (tereftalato de polietileno y de polibutileno), y mezclas de estos tereftalatos de polialquileno.

10 Son también tereftalatos de polialquileno preferidos copoliésteres que se prepararon a partir de al menos dos de los componentes de ácido antes mencionados y/o de al menos dos de los componentes de alcohol antes mencionados, son copoliésteres de especial preferencia los poli[tereftalatos de(etilenglicol/butanodiol-1,4)].

Los tereftalatos de polialquileno poseen en general una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,4 a 1,5 dl/g, con preferencia de 0,5 a 1,3 dl/g, en cada caso, medida en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25 °C.

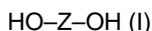
15 Con preferencia, los poliésteres preparados de acuerdo con el procedimiento según la invención también se pueden usar en mezcla con otros poliésteres y/u otros polímeros. Con preferencia especial, se usan mezclas de tereftalatos de polialquileno con otros poliésteres.

A los poliésteres se pueden agregar aditivos usuales tales como, por ejemplo, agentes de desmoldeo, estabilizantes y/o diluyentes en la masa fundida o aplicarlos sobre la superficie.

Componente B

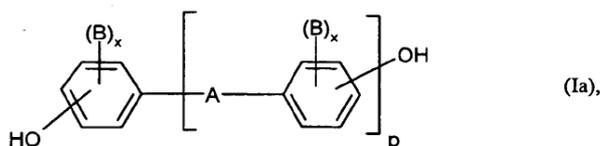
20 Como componente B), las composiciones según la invención contienen de acuerdo con la invención un policarbonato o una mezcla de policarbonatos.

Los policarbonatos preferidos son aquellos homopolicarbonatos y copolicarbonatos a base de bisfenoles de la fórmula general (I),



25 en la que Z es un radical orgánico divalente con 6 a 30 átomos de C, que contiene uno o varios grupos aromáticos.

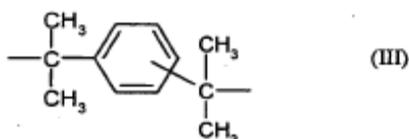
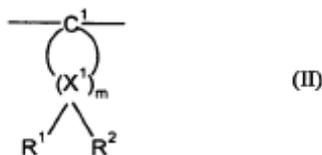
Se prefieren bisfenoles de la fórmula (Ia),



en la que

30 A es un enlace simple, alquileno C₁-C₅, alquilideno C₂-C₅, cicloalquilideno C₅-C₆, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, arileno C₆-C₁₂, al que pueden estar condensados otros anillos aromáticos que contienen eventualmente heteroátomos,

o un radical de la fórmula (II) o (III)



35

B es en cada caso alquilo C₁-C₁₂, con preferencia metilo, halógeno, con preferencia cloro y/o bromo

x es, de modo independiente entre sí, 0, 1 ó 2,

p es 1 ó 0, y

5 R¹ y R² son seleccionables individualmente para cada X¹, de modo independiente entre sí, hidrógeno o alquilo C₁-C₆, con preferencia hidrógeno, metilo o etilo,

X¹ es carbono y

m es un número entero de 4 a 7, con preferencia 4 ó 5, siempre que en al menos un átomo X¹, R¹ y R² sean al mismo tiempo alquilo.

10 Son ejemplos de bisfenoles de acuerdo con la fórmula general (I) bisfenoles que pertenecen a los siguientes grupos: dihidroxidifenilos, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos, indanbisfenoles, bis-(hidroxifenil)-sulfuros, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos y α,α'-bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos.

15 También los derivados de los bisfenoles mencionados que son accesibles, por ejemplo, por alquilación o halogenación en los anillos aromáticos de los bisfenoles mencionados, son ejemplos de bisfenoles de acuerdo con la fórmula general (I).

20 Son ejemplos de bisfenoles de acuerdo con la fórmula general (I), en especial, los siguientes compuestos: hidroquinona, resorcina, 4,4'-dihidroxidifenilo, bis-(4-hidroxifenil)sulfuro, bis-(4-hidroxifenil)sulfona, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfona, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-p/m-diisopropilbenceno, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenil-etano, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3-metilciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3-dimetilciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-4-metilciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (es decir, bisfenol A), 2,2-bis-(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, α,α'-bis-(4-hidroxifenil)-o-diisopropilbenceno, α,α'-bis-(4-hidroxifenil)-m-düsopropilbenceno (es decir, bisfenol M), α,α'-bis-(4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno e indanbisfenol.

25 Los policarbonatos de especial preferencia son el homopolicarbonato a base de bisfenol A, el homopolicarbonato a base de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y los copolicarbonatos a base de los dos monómeros bisfenol A y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

30 Los bisfenoles descritos de acuerdo con la fórmula general (I) se pueden preparar de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo, a partir de los correspondientes fenoles y cetonas.

35 Los bisfenoles mencionados y los procedimientos para su preparación se describen, por ejemplo, en la monografía de H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, volumen 9, p. 77-98, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1964 y en los documentos US-A 3 028 635, US-A 3 062 781, US-A 2 999 835, US-A 3 148 172, US-A 2 991 273, US-A 3 271 367, US-A 4 982 014, US-A 2 999 846, DE-A 1 570 703, DE-A 2 063 050, DE-A 2 036 52, DE-A 2 211 956, DE-A 3 832 396 y FR-A 1 561 518, así como en las publicaciones para información de solicitud japonesas con los números de solicitud JP-A 62039 1986, JP-A 62040 1986 y JP-A 105550 1986.

40 El 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y su preparación se describe, por ejemplo, en el documento US-A 4 982 014.

Los indanbisfenoles y su preparación se describen, por ejemplo, en los documentos US-A 3 288 864, JP-A 60 035 150 y US-A 4 334 106. Los indanbisfenoles se pueden preparar, por ejemplo, a partir de isopropenilfenol o sus derivados o a partir de dímeros del isopropenilfenol o sus derivados en presencia de un catalizador de Friedel-Craft en disolventes orgánicos.

45 Los policarbonatos se pueden preparar según procedimientos conocidos. Los procedimientos apropiados para preparar policarbonatos son, por ejemplo, la preparación a partir de bisfenoles con fosgeno de acuerdo con procedimientos de interfases o a partir de bisfenoles con fosgeno según el procedimiento en fase homogénea, el llamado procedimiento de piridina, o a partir de bisfenoles con ésteres de ácido carbónico según el procedimiento de transesterificación en estado fundido. Estos procedimientos de preparación se describen, por ejemplo, en H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, volumen 9, p. 31-76, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 1964. Los procedimientos de preparación mencionados también se describen en D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, H. Nouvertne, "Polycarbonates" en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volumen 11, Second Edition, 1988, páginas 648 a 718 y en U. Grigo, K. Kircher y P.R. Müller "Polycarbonate" en Becker, Braun, Kunststoff-Handbuch, volumen 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl

Hanser Verlag München, Wien 1992, páginas 117 a 299 y en D.C. Prevorsek, B.T. Debona e Y. Kesten, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey 07960, "Synthesis of Poly(ester carbonate) Copolymers" en Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75-90 (1980).

5 El procedimiento de transesterificación en estado fundido se describe en especial, por ejemplo, en H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, volumen 9, p. 44 a 51, Interscience Publishers, New York, London, Sidney, 1964, así como en el documento DE-A 1 031 512.

10 En la preparación de policarbonato, se emplean con preferencia materias primas y coadyuvantes con un bajo grado de impurezas. En especial en la preparación según el procedimiento de transesterificación en estado fundido, los bisfenoles y los derivados de ácido carbónico empleados deben estar lo más libres posible de iones alcalinos e iones alcalinotérreos. Estas materias primas puras se pueden obtener, por ejemplo, recristalizando los derivados de ácido carbónico, por ejemplo, éster de ácido carbónico, y lavando o destilando los bisfenoles.

15 Los policarbonatos apropiados según la invención tienen preferentemente una media ponderada de la masa molar (M_w), que se puede determinar, por ejemplo, por ultracentrifugación o medición de la luz dispersa, de 10 000 a 200 000 g/mol. Con preferencia especial, tienen un peso medio de masa molar de 12 000 a 80 000 g/mol, con preferencia especial, de 20 000 a 35 000 g/mol.

La masa molar media de los policarbonatos según la invención se puede ajustar, por ejemplo, de manera conocida por medio de una correspondiente cantidad de interruptores de cadena. Los interruptores de cadena se pueden emplear solos o como mezcla de distintos interruptores de cadena.

20 Los interruptores de cadena apropiados son tanto monofenoles como también ácidos monocarboxílicos. Los monofenoles apropiados son, por ejemplo, fenol, p-clorofenol, p-ter.-butilfenol, cumilfenol o 2,4,6-tribromofenol, así como alquilfenoles de cadena larga tales como, por ejemplo, 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol o monoalquilfenoles o bien dialquilfenoles con un total de 8 a 20 átomos de C en los sustituyentes de alquilo tales como, por ejemplo, 3,5-di-ter.-butilfenol, p-ter.-octilfenol, p-dodecilfenol, 2-(3,5-dimetil-heptil)-fenol o 4-(3,5-dimetil-heptil)-fenol. Los ácidos monocarboxílicos apropiados son ácido benzoico, ácidos alquilbenzoicos y ácidos halogenbenzoicos.

25 Los interruptores de cadena preferidos son fenol, p-ter.-butilfenol, 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol y cumilfenol.

La cantidad de interruptores de cadena es preferentemente de entre el 0,25 y el 10 % en moles, referido a la suma de los bisfenoles usados en cada caso.

30 Los policarbonatos apropiados según la invención pueden estar ramificados de modo conocido, y con preferencia por incorporación de ramificadores trifuncionales o más de trifuncionales. Los ramificadores apropiados son, por ejemplo, aquellos con tres o más de tres grupos fenólicos o aquellos con tres o más de tres grupos de ácido carboxílico.

35 Son ramificadores apropiados, por ejemplo, floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hepten-2,4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tris-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis-[4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, 2,6-bis-(2-hidroxi-5'-metil-bencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, éster de ácido hexa-(4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenil)-tereftálico, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, tetra-(4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenoxi)-metano y 1,4-bis-(4',4"-dihidroxitrifetil)-metilbenceno, así como ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido trimesínico, cloruro de cianuro, 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol, tricloruro de ácido trimesínico y $\alpha, \alpha', \alpha''$ -tris-(4-hidroxifenil)-1,3,5-triisopropilbenceno.

40 Los ramificadores preferidos son 1,1,1-tris-(4-hidroxifenil)-etano y 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

La cantidad de los ramificadores que eventualmente se han de usar es preferentemente del 0,05 % en moles al 2 % en moles, referido a los moles de bisfenoles usados.

45 Los ramificadores se pueden disponer, por ejemplo, en el caso de la preparación del policarbonato según el procedimiento de interfase con los bisfenoles y los interruptores de cadena en la fase alcalina acuosa, o se pueden añadir en un disolvente orgánico disueltos junto con los derivados de ácido carbónico. En el caso del procedimiento de transesterificación, los ramificadores se dosifican junto con los compuestos dihidroxiaromáticos o bisfenoles.

50 Los catalizadores para usar preferentemente en la preparación de policarbonato según el procedimiento de transesterificación en estado fundido son las sales de amonio conocidas de la literatura y sales de fosfonio (ver, por ejemplo, los documentos US-A 3 442 864, JP-A-14742/72, US-A 5 399 659 y DE-A 19 539 290).

También se pueden usar copolicarbonatos. Los copolicarbonatos en el sentido de la invención son, en especial, copolímeros de bloque de polidiorganosiloxano-policarbonato, cuya media ponderada de la masa molar (M_w) es preferentemente de 10 000 a 200 000 g/mol, con preferencia especial, de 20.000 a 80.000 g/mol (calculado por cromatografía gaseosa tras previa calibración por medio de medición de la dispersión de la luz o ultracentrifugación).

- 5 Todos los aditivos usuales como, por ejemplo, estabilizantes (por ejemplo, estabilizantes frente a UV, termoestabilizantes), antiestáticos, coadyuvantes de fluencia, agentes de desmoldeo, aditivos ignífugos, emulsionantes, agentes de nucleación, plastificantes, lubricantes, aditivos que reducen el valor del pH (por ejemplo, compuestos que contienen grupos carboxilo), aditivos para aumentar la conductividad, colorantes y pigmentos. Los aditivos mencionados y otros apropiados se describen, por ejemplo, en Gächter, Müller, Kunststoff-Additive, 3. Ausgabe, Hanser-Verlag, München, Wien, 1989. Los aditivos se pueden usar solos o en mezcla o bien en forma de lotes maestros. Los aditivos se pueden mezclar y/o aplicar sobre la superficie.
- 10 Como estabilizantes se pueden usar, por ejemplo, fenoles y/o fosfitos estéricamente impedidos, hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas tales como difenilaminas, resorcinas sustituidas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas, así como distintos representantes sustituidos de estos grupos y sus mezclas.
- 15 Como agentes de nucleación se pueden usar, por ejemplo, fenilfosfinato de sodio, óxido de aluminio, dióxido de silicio, así como preferentemente talco y los agentes de nucleación descritos más arriba.
- 20 Como agentes lubricantes y de desmoldeo se pueden usar ceras de éster, estearato de penteritritol (PETS), ácidos grasos de cadena larga (por ejemplo, ácido esteárico o ácido behénico), sus sales (por ejemplo, estearato de Ca o de Zn), así como derivados de amida (por ejemplo, etilen-bis-estearilamida) o ceras montana (mezclas de ácidos carboxílicos saturados de cadena lineal con largos de cadena de 28 a 32 átomos de C), así como ceras de polietileno o bien polipropileno de bajo peso molecular.
- 25 Como plastificantes se pueden usar, por ejemplo, ésteres dioctílicos de ácido ftálico, ésteres dibencílicos de ácido ftálico, ésteres butilbencílicos de ácido ftálico, aceites hidrocarbonados, N-(n-butil)bencensulfonamida.
- 30 A fin de obtener masas de moldeo conductivas, se pueden añadir negros de humo, negros de humo conductivos, fibrillas de carbono, fibras de grafito en nanoescala (nanotubos), grafito, polímeros conductivos, fibras de metal, así como otros aditivos usuales para aumentar la conductividad.
- 35 Como agentes ignífugos se pueden usar compuestos halogenados orgánicos usuales en comercios con sinergistas o compuestos nitrogenados orgánicos usuales en el comercio o compuestos de fósforo orgánicos/inorgánicos o en mezcla. También se pueden usar aditivos antillamas minerales tales como hidróxido de magnesio o hidratos de carbonato de Ca-Mg (por ejemplo, documento DE-A 4 236 122). Como compuestos que contienen halógeno, en especial, compuestos bromados y clorados se han de mencionar, a modo de ejemplo: etilen-1,2-bistetra bromoftalimida, resina epoxidada de tetrabromobisfenol A, oligocarbonato de tetrabromobisfenol-A, oligocarbonato de tetraclorobisfenol-A, poliacrilato de pentabromo, poliestireno bromado. Como compuestos de fósforo orgánico son apropiados los compuestos de fósforo de acuerdo con el documento WO-A 98/17720 (PCT/EP/05705), por ejemplo, trifenilfosfato (TPP), resorcinol-bis-(difenilfosfato) incluyendo oligómeros, así como bisfenol-A-bis-difenilfosfato incluyendo oligómeros (comp. por ejemplo, los documentos EP-A 363 608 y EP-A 640 655), fosfato de melamina, pirofosfato de melamina, polifosfato de melamina y sus mezclas. Como compuestos nitrogenados se tienen en cuenta, en especial, melamina y cianurato de melamina. Como sinergistas son apropiados, por ejemplo, compuestos de antimonio, en especial, trióxido de antimonio y pentóxido de antimonio, compuestos de zinc, compuestos de estaño tales como, por ejemplo, estannato de estaño y boratos. Pueden añadirse formadores de carbono y polimerizados de tetrafluoroetileno. Los agentes ignífugos, eventualmente con un sinergista como compuestos de antimonio, y agentes antidripping se usan en general hasta una cantidad del 30, con preferencia del 20 % en peso (referido a la composición total).
- 40 Como aditivos también se pueden usar cargas tales como, por ejemplo, talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, wolastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, creta, feldespato, sulfato de bario, esferas de vidrio y/o rellenos en forma de fibras y/o sustancias reforzadoras a base de fibras de carbono y/o fibras de vidrio. Con preferencia, se usan cargas particuladas minerales a base de talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, wolastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, tiza, feldespato, sulfato de bario y/o fibras de vidrio. Con preferencia especial, se usan según la invención cargas particuladas minerales a base de talco, wolastonita y/o fibras de vidrio. Con máxima preferencia, se usan cargas a base de talco. La carga y/o sustancia de refuerzo puede estar eventualmente modificada en la superficie, por ejemplo, con un adhesivo o bien sistema de adhesivos, por ejemplo, a base de silano. El pretratamiento, sin embargo, no es indispensable. En especial al usar fibras de vidrio, se pueden usar adicionalmente a los silanos, también dispersiones poliméricas, formadores de película, ramificadores y/o coadyuvantes de procesamiento de fibras de vidrio.
- 45 Como aditivos también se pueden usar cargas tales como, por ejemplo, talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, wolastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, tiza, feldespato, sulfato de bario y/o fibras de vidrio. Con preferencia especial, se usan según la invención cargas particuladas minerales a base de talco, wolastonita y/o fibras de vidrio. Con máxima preferencia, se usan cargas a base de talco. La carga y/o sustancia de refuerzo puede estar eventualmente modificada en la superficie, por ejemplo, con un adhesivo o bien sistema de adhesivos, por ejemplo, a base de silano. El pretratamiento, sin embargo, no es indispensable. En especial al usar fibras de vidrio, se pueden usar adicionalmente a los silanos, también dispersiones poliméricas, formadores de película, ramificadores y/o coadyuvantes de procesamiento de fibras de vidrio.
- 50 Las composiciones obtenidas de acuerdo con el procedimiento según la invención se pueden elaborar de acuerdo con procedimientos usuales en piezas semielaboradas o piezas moldeadas de todo tipo. Como ejemplos de procedimientos de procesamiento se han de mencionar procedimientos de extrusión y procedimientos de moldeo por inyección. Como ejemplos de productos semielaborados se han de mencionar láminas y planchas.
- 55 Las piezas moldeadas o bien productos semielaborados de las masas de moldeo/composiciones usadas según la invención también se pueden hallar en mezcla con otros materiales tales como, por ejemplo, metal o plástico. Las masas de moldeo o bien las piezas moldeadas/productos semielaborados según la invención provenientes de las masas de moldeo usadas según la invención se pueden usar por medio de técnicas usuales de unión y combinación

de varios componentes o piezas como, por ejemplo, coextrusión, inyección consecutiva de láminas, reinyección de piezas insertadas, adhesión, soldadura, atornilladura o engrapado en unión con otros materiales o incluso para la fabricación de piezas acabadas tales como, por ejemplo, piezas interiores de vehículos (por ejemplo, carcasas de espejo, rejillas de ventilación) o partes exteriores de la carrocería. Por ello, son objeto de la invención también vehículos que contienen las masas de moldeo o las composiciones según la invención.

La evaluación del brillo de las superficies de plástico planas de las piezas moldeadas o bien los productos semielaborados preparados según la invención rea realizó de acuerdo con la norma DIN 67 530 con un reflectómetro con un ángulo de radiación de 20°. De alto brillo en el sentido de la invención es un valor de brillo mayor o igual al 90 %. Por ello, es objeto de la invención también el uso del procedimiento según la invención para la producción de piezas moldeadas o bien productos semielaborados de alto brillo, así como piezas moldeadas o bien productos semielaborados de alto brillo que contienen las masas de moldeo o las composiciones según la invención.

Ejemplos

Componente A-1

15 Polvo de poli(tereftalato de butileno) lineal con un diámetro medio de partícula (d_{50}) de 648 μm y con una viscosidad en estado fundido según la norma DIN 54 811 de 199 Pa·s a 240 °C y una tasa de cizallamiento de 500 s^{-1} (Pocan® B 1300, Lanxess AG, Leverkusen, Alemania).

Componente A-2

20 Granulado de poli(tereftalato de butileno) con una viscosidad en estado fundido según la norma DIN 54 811 de 227 Pa·s a 240 °C y una tasa de cizallamiento de 500 s^{-1} (Ultradur® B 2550, BASF AG, Ludwigshafen, Alemania).

Componente A-3

Granulado de poli(tereftalato de butileno) lineal con una viscosidad en estado fundido según la norma DIN 54 811 de 199 Pa·s a 240 °C y una velocidad de cizallamiento de 500 s^{-1} (Pocan® B 1300, Lanxess AG, Leverkusen, Alemania).

25 Componente B-1

Polvo de policarbonato criotriturado con un diámetro medio de partícula (d_{50}) de 632 μm y con una viscosidad relativa en disolución de 1,318, medida en diclorometano como disolvente a 25 °C y en una concentración de 0,5 g/100 ml (Makrolon® 3108, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania).

Componente B-2

30 Granulado de policarbonato con una viscosidad relativa en disolución de 1,280, medida en diclorometano como disolvente a 25 °C y en una concentración de 0,5 g/100 ml (Makrolon® 2608, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania).

Componentes C-1 a C-5

35 Copolímero de éster de glicidilo como modificador de resistencia al choque de acuerdo con la fórmula (IV), en la que a, b, c, R^1 y R^2 se definen según la siguiente Tabla 1.

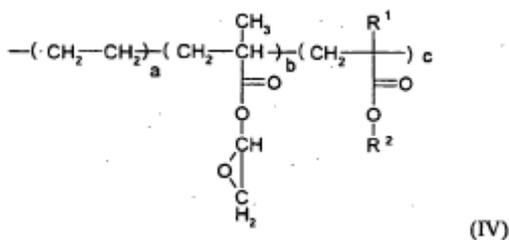


Tabla 1: Componentes C-1 a C-5

Componente	Nombre comercial	Fabricante	a	b	c	R^1	R^2	MVR*) [cm ³ /10 min]
C-1	Lotader®	Arkéma	67	8	25	H	CH ₃	6

ES 2 369 195 T3

	AX8900							
C-2	Lotryl® 29MA03	Arkéma	71	0	29	CH ₃	CH ₃	2,8
C-3	Lotryl® 30BA02	Arkéma	71	0	29	CH ₃	C ₄ H ₉	2,0
C-4	Elvaloy® 2715	Dupont	85	0	15	CH ₃	C ₂ H ₅	7,0
C-5	Elvaloy® 3427	Dupont	73	0	27	CH ₃	C ₂ H ₅	4,0

*) Índice volumétrico de fusión a 190 °C de acuerdo con la norma ISO 1133 con una sollicitación de 2,16 kg.

Componente D-1

Negro de humo de carbono (Black Pearls® 800, Cabot Corporation, Boston, Estados Unidos).

Componente D-2

5 Estabilizante de fosfito (Irgafos® 168, Ciba Specialities, Basilea, Suiza).

Las pruebas de las masas de moldeo se realizó de acuerdo con los siguientes métodos: Ensayo de impacto Izod: resistencia al choque según la norma ISO 180 método 1 U, medida a temperatura ambiente.

10 La evaluación del brillo de las superficies de plástico lisas se realizó de acuerdo con la norma DIN 67 530 con un reflectómetro con un ángulo de radiación de 20°. Los valores de medición correspondientes se indican en las tablas como "brillo 20°".

Producción y evaluación de las masas de moldeo según la invención

Etapas 1: producción del CoPE con carga

15 La mezcla de los componentes según las composiciones de acuerdo con la Tabla 2 se realiza en un extrusor de doble husillo (ZSK25 de la empresa Werner y Pfleiderer) a una temperatura de masa de 130 a 150 °C. Se produjeron con un rendimiento de 10 kg/h, no produciéndose fisuras en el cordón.

Tabla 2: Producción de los copolímeros de éster de glicidilo con carga (CoPE)

CoPE componentes (partes en peso)	a	b	c	d	e	f	g	h
A-1	50	50	50	50	50	50	60	
B-1								60
C-1	50	37,5	25	25	25	25	40	40
C-2		12,5	25					
C-3				25				
C-4					25			
C-5						25		

Etapas 2: Producción de las masas de moldeo según el procedimiento de la invención

20 La mezcla de los componentes se realiza en un extrusor de doble husillo (ZSK25 de la empresa Werner y Pfleiderer) a una temperatura de masa de 250 °C a 255 °C y un rendimiento de 15 kg/h. La mezcla resultante se granula y se seca.

Los cuerpos moldeados (si no se describe otra cosa) fabricados a 260 a 280 °C y a temperaturas de herramienta de 70 a 90 °C en una máquina de moldeo por inyección de tipo Arburg 270 E.

25 La composición y las propiedades de las masas de moldeo termoplásticas preparadas según el procedimiento de la invención se desprenden de la Tabla 3. Del cálculo de la composición total de las masas de moldeo de la Tabla 3

ES 2 369 195 T3

resulta que estas masas de moldeo contienen en cada caso 20 % en peso de los componentes A (A-1 y A-2), 76,4 % en peso de los componentes B (B-1 y B-2) y 3,0 % en peso de los componentes C (C-1 a C-5).

Tabla 3: Composiciones y sus propiedades

	1	2	3	4	5	6	7	8
Componentes usados								
CoPE	a	b	c	d	e	f	g	h
CoPE (partes en peso)	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	7,5	7,5
A-2 (partes en peso)	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	15,5	20,0
B-1 (partes en peso)	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
B-2 (partes en peso)	71,4	71,4	71,4	71,4	71,4	71,4	71,4	66,9
D-1 (partes en peso)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
D-2 (partes en peso)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Composición calculada								
A-1 (% en peso)	3	3	3	3	3	3	4,5	–
A-2 (% en peso)	17	17	17	17	17	17	15,5	20
B-1 (% en peso)	5	5	5	5	5	5	5	9,5
B-2 (% en peso)	71,4	71,4	71,4	71,4	71,4	71,4	71,4	66,9
C-1 (% en peso)	3	2,25	1,5	1,5	1,5	1,5	3	3
C-2 (% en peso)	–	0,75	1,5	–	–	–	–	–
C-3 (% en peso)	–	–	–	1,5	–	–	–	–
C-4 (% en peso)	–	–	–	–	1,5	–	–	–
C-5 (% en peso)	–	–	–	–	–	1,5	–	–
D-1 (% en peso)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
D-2 (% en peso)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Propiedades								
Resistencia al choque Izod (kJ/m ²)	63,6	62,2	60,0	58,5	55,1	58,4	64,7	59,5
Composición calculada								
Brillo 20° (%)	92,7	97,4	99,2	94,3	95,9	99,1	92,5	94,6

5 Ejemplos comparativos: Producción y ensayo: masas de moldeo obtenidas no según la invención

Etapa 1: producción de los CoPE con carga

Para preparar un precompuesto de PBT y el copolímero de éster de glicidilo equivalente a las composiciones según la Tabla 4, la mezclado de los componentes se realiza en un extrusor de doble husillo (ZSK25 de la empresa Werner y Pfleiderer) a una temperatura de masa de 216 °C a 220 °C. Se produjeron con un rendimiento de 1 5 kg/h, no generándose fisuras en el cordón.

10

ES 2 369 195 T3

Tabla 4: Composiciones de CoPE–precompuesto (ejemplos comparativos)

CoPE	i (comparación)	j (comparación)
componentes (partes en peso)		
A-2	69,5	84,5
C-1	30,0	15,0
D-1	0,2	0,2
D-2	0,3	0,3

Etapa 2: Producción de las masas de moldeo obtenidas no según la invención (ejemplos comparativos)

- 5 La mezcladura de los componentes se realiza en un extrusor de doble husillo (ZSK25 de la empresa Werner y Pfleiderer) a una temperatura de masa de 250 °C a 257 °C y un rendimiento de 15 kg/h. La mezcla resultante se granula y se seca.

Los cuerpos moldeados (si no se describe otra cosa) se fabrican a 260 a 280 °C y temperaturas de herramienta de 70 a 90 °C en una máquina de moldeo por inyección de tipo Arburg 270 E.

- 10 La composición y las propiedades de las masas de moldeo termoplásticas obtenidas no según la invención se desprenden de la Tabla 5. Del cálculo de la composición total de las masas de moldeo de la Tabla 5 resulta que estas masas de moldeo contienen en cada caso en suma aproximadamente 17 % en peso de componentes A, 79,5 % en peso de componentes B, 3,0 % en peso de componentes C y 0,55 o bien 0,6 % en peso de componentes D.

Tabla 5: Composiciones y sus propiedades (ejemplos comparativos)

	9 (comparación)	10 (comparación)
Componentes usados		
CoPE i j		
CoPE (partes en peso)	10	20
A-3 (partes en peso)	10	–
B-1 (partes en peso)	5,0	5,0
B-2 (partes en peso)	74,5	74,5
D-1 (partes en peso)	0,2	0,2
D-2 (partes en peso)	0,3	0,3
Composición calculada		
A-2 (% en peso)	6,95	16,90
Composición calculada		
A-3 (% en peso)	10	–
B-1 (% en peso)	5	5
B-2 (% en peso)	74,5	74,5
C-1 (% en peso)	3	3
D-1 (% en peso)	0,22	0,24

ES 2 369 195 T3

D-2 (% en peso)	0,33	0,36
Propiedades		
Resistencia al choque Izod (kJ/m ²)	67,2	66,1
Brillo 20°(%)	90,0	87,1

El procedimiento para la producción de los ejemplos comparativos 9 y 10 lleva a piezas moldeadas que presentan un menor brillo (ver la Tabla 5) que el procedimiento según la invención para la producción de los ejemplos 1 a 8 (véase la Tabla 3).

- 5 Mediante el procedimiento según la invención es posible de manera muy eficaz incorporar el copolímero de éster de glicidilo (componente C) en cantidades de más del 30 % en peso en el tereftalato de polialquileno o policarbonato. Tal como se documenta en la tabla 2 por medio de los copolímeros de éster de glicidilo rellenos según la invención CoPE-a a CoPE-h, con el procedimiento según la invención sin repercusiones sobre el brillo de las piezas moldeadas resultantes (ver la Tabla 3), también se pueden preparar y procesar mezclas con una proporción del 40 o
- 10 del 50 % en peso de copolímero de éster de glicidilo.

15 Cuando, por el contrario, la mezcla del copolímero de éster de glicidilo (componente C) con tereftalato de polialquileno se realiza en la primera etapa en la masa fundida según los métodos usuales de formación de combinaciones, no se puede alcanzar una concentración de más del 30 % en peso en la composición total de la pieza moldeada, ya que, con un mayor contenido de copolímero de éster de glicidilo, la masa fundida extruida se vuelve inestable en cuanto a una segregación (separación de fases), antes de lograr el estado de agregación sólida. Otra desventaja de la mezclado en la masa fundida (procedimiento según los ejemplos comparativos) consiste en que, en estado fundido, los grupos terminales del tereftalato de polialquileno pueden reaccionar con los grupos epoxi del copolímero de éster de glicidilo y, así, produce la formación de grandes partículas de difícil dispersión que reducen después del posterior procesamiento, el brillo de la pieza moldeada resultante.

20

ES 2 369 195 T3

R^2 es alquiler o arilo,

$$a + b + c = 100,$$

a es 50 a 99,5,

b es 0,5 a 25 y

5 c es 0 a 50.