

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 332**

51 Int. Cl.:

**C08L 69/00** (2006.01)

**C08K 5/098** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2009 E 09763851 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2013 EP 2373743**

54 Título: **Composiciones de policarbonato modificadas a resistencia elevada a los choques que contienen compuestos de fósforo ácidos con polímero de injerto por emulsión precipitado básicamente**

30 Prioridad:

**04.12.2008 DE 102008060536**

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

**07.11.2013**

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH  
(100.0%)  
Alfred-Nobel-Strasse 10  
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**SEIDEL, ANDREAS;  
AVTOMONOV, EVGENY y  
ECKEL, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 428 332 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de policarbonato modificadas a resistencia elevada a los choques que contienen compuestos de fósforo ácidos con polímero de injerto por emulsión precipitado básicamente

5 La invención se refiere a composiciones de policarbonato y masas moldeables modificadas a resistencia elevada a los choques que contienen polímero de injerto por emulsión precipitado básicamente y compuestos de fósforo ácidos, que se caracterizan en comparación con el estado de la técnica por una combinación mejorada de estabilidad frente a la hidrólisis y térmica, y que son adecuadas para la fabricación de componentes moldeados por inyección que presentan una buena tenacidad a bajas temperaturas y (incluso en procesamientos críticos (temperaturas de procesamiento altas)) aún una buena estabilidad frente a fisuras por esfuerzos bajo la influencia de productos químicos.

10 Los polímeros de injerto por emulsión que se usan en composiciones de policarbonato del estado de la técnica como modificador a resistencia elevada a los choques, se procesan generalmente de manera ácida, es decir las dispersiones de tales polímeros de injerto en agua destilada tienen un valor de pH ácido. Esto es necesario para garantizar una estabilidad térmica suficiente de las composiciones de policarbonato, dado que los componentes básicos tienden de manera conocida a degradar térmicamente el policarbonato en condiciones de procesamiento. Con frecuencia se estabilizan adicionalmente tales composiciones de policarbonato que contienen polímero de injerto por emulsión precipitado de manera ácida mediante la adición de estabilizadores térmicos ácidos en la preparación de mezcla. Si bien tales composiciones presentan por regla general una buena estabilidad térmica, sin embargo generalmente presentan una estabilidad deficiente frente a la división hidrolítica del policarbonato bajo la influencia de un envejecimiento con calor y humedad.

15 El documento EP-A 900 827 da a conocer composiciones de policarbonato modificadas a resistencia elevada a los choques con estabilidad térmica mejorada que contienen polímeros por emulsión que están esencialmente libres de cualquier componente básico que degrade el policarbonato. De acuerdo con esta solicitud, tales composiciones de policarbonato que están modificadas a resistencia elevada a los choques con polímeros por emulsión, que contienen impurezas básicas de manera condicionada por la preparación, muestran una estabilidad térmica deficiente.

20 Los documentos EP-A 576 950 y WO-A 2007/065579 describen composiciones que contienen impurezas básicas que contienen policarbonato y polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) que se estabilizan con ácidos carboxílicos orgánicos multifuncionales. Tales composiciones presentan una buena estabilidad térmica en cuanto a la integridad del peso molecular del componente policarbonato con altas temperaturas de procesamiento, sin embargo en el moldeo por inyección tienden a la formación de defectos de superficie (estrías) en las piezas moldeadas fabricadas de éstas.

25 Era objetivo de la presente invención proporcionar composiciones de policarbonato modificadas a resistencia elevada a los choques con polímeros de injerto por emulsión, que se caractericen por una combinación mejorada de estabilidad frente a la hidrólisis y térmica y que sean adecuadas para la fabricación de componentes moldeados por inyección que presentan una buena tenacidad a bajas temperaturas y (incluso en procesamientos críticos (altas temperaturas de procesamiento)) aún mediante una buena estabilidad frente a fisuras por esfuerzos bajo la influencia de productos químicos.

Sorprendentemente se encontró ahora que composiciones y masas moldeables que contienen

30 A) policarbonato aromático o poliéstercarbonato aromático o mezclas de los mismos,  
B) una mezcla que contiene

Ba) al menos un polímero de injerto preparado en polimerización por emulsión y

Bb) al menos una sal de carboxilato (es decir la sal de un ácido carboxílico), preferentemente una sal de un ácido carboxílico con 10 a 30 átomos de carbono, de un ácido resínico o de un derivado de ácido resínico, de manera especialmente preferente una sal de un ácido resínico o de un derivado de ácido resínico,

35 presentando esta mezcla suspendida en agua destilada como suspensión al 10 % en peso un valor de pH de >7, preferentemente de 7,5 a 10, en particular de 7,5 a 9,

C) al menos un compuesto de fósforo ácido con al menos una funcionalidad P-OH,

40 D) dado el caso un polímero seleccionado del grupo de los (co)-polímeros vinílicos libres de caucho, poliésteres o (co)polímeros vinílicos modificados con caucho preparados en polimerización en masa, en disolución o en suspensión, y

E) dado el caso aditivos poliméricos,

45 cumplen los objetivos mencionados anteriormente.

En una forma de realización preferente, las composiciones o masas moldeables de acuerdo con la invención contienen

50 A) de 10 a 99,5 partes en peso, de manera especialmente preferente de 30 a 80 partes en peso, en particular

de 40 a 75 partes en peso (con respecto a la suma de los componentes A + B + D) de policarbonato aromático o poliéstercarbonato aromático o mezclas de los mismos,  
 B) de 0,5 a 60 partes en peso, de manera especialmente preferente de 1 a 50 partes en peso, en particular de 3 a 30 partes en peso (con respecto a la suma de los componentes A + B + D) de una mezcla que contiene

- 5 Ba) al menos un polímero de injerto preparado en polimerización por emulsión y  
 Bb) al menos una sal de carboxilato, preferentemente una sal de un ácido carboxílico con 10 a 30 átomos de carbono, de un ácido resínico o de un derivado de ácido resínico, de manera especialmente preferente una sal de un ácido resínico o de un derivado de ácido resínico,

10 presentando esta mezcla suspendida en agua destilada como suspensión al 10 % en peso un valor de pH de >7, preferentemente de 7,5 a 10, en particular de 7,5 a 9,

C) de 0,001 a 1 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,002 a 0,5 partes en peso, en particular de 0,005 a 0,3 partes en peso (con respecto a la suma de los componentes A + B + D) al menos de un compuesto de fósforo ácido con al menos una funcionalidad P-OH,

15 D) de 0 a 60 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,5 a 40 partes en peso, en particular de 5 a 40 partes en peso (con respecto a la suma de los componentes A + B + D) de un polímero seleccionado del grupo de los (co)polímeros vinílicos, poliésteres y (co)polímeros vinílicos modificados con caucho que son distintos al componente B, preferentemente preparados en polimerización en masa, en disolución o en suspensión, y

20 E) de 0 a 40 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,1 a 30 partes en peso, en particular de 0,5 a 20 partes en peso (con respecto a la suma de los componentes A + B + D) de aditivos poliméricos,

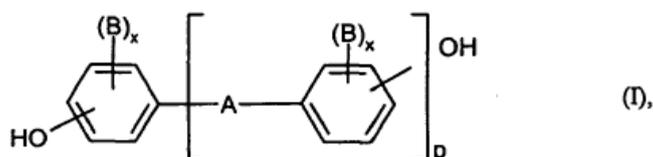
estando normalizadas todas las indicaciones de partes en peso en la presente solicitud de modo que la suma de las partes en peso de los componentes A+B+D en la composición de cómo resultado 100, y usándose los componentes B y C en la proporción de 30:1 a 2000:1, preferentemente en la proporción de 50:1 a 1500:1, de manera especialmente preferente en la proporción de 70:1 a 1000:1, en particular en la proporción de 80:1 a 800:1.

#### Componente A

Los policarbonatos aromáticos y/o poliéstercarbonatos aromáticos adecuados de acuerdo con la invención de acuerdo con el componente A se conocen en la bibliografía o pueden prepararse según procedimientos conocidos en la bibliografía (para la preparación 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 preparación de poliéstercarbonatos aromáticos, por ejemplo el documento DE-A 3 077 934).

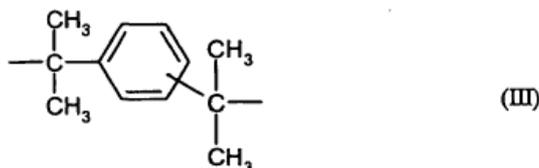
35 La preparación de policarbonatos aromáticos se realiza por ejemplo mediante reacción de difenoles con haluros de ácido carbónico, preferentemente fosgeno y/o con dihaluros de ácido dicarboxílico aromáticos, preferentemente dihaluros de ácido bencenodicarboxílico, según el procedimiento de superficie límite de fase, dado el caso usando interruptores de cadena, por ejemplo monofenoles y dado el caso usando agentes ramificadores trifuncionales o más de trifuncionales, por ejemplo trifenoles o tetrafenoles. Igualmente es posible una preparación mediante un procedimiento de polimerización en masa fundida mediante reacción de difenoles con por ejemplo carbonato de difenilo.

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



en la que

45 A es un enlace sencillo, alquilenos 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 contienen dado el caso heteroátomos, o un resto de fórmula (II) o (III)



5	B	es respectivamente alquilo C <sub>1</sub> a C <sub>12</sub> , preferentemente metilo, halógeno, preferentemente cloro y/o bromo
	x	es respectivamente independientemente entre sí 0, 1 ó 2,
	p	es 1 ó 0, y
	R <sup>5</sup> y R <sup>6</sup>	de manera seleccionable individualmente para cada X <sup>1</sup> , significan independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C <sub>1</sub> a C <sub>6</sub> , preferentemente hidrógeno, metilo o etilo,
	X <sup>1</sup>	significa carbono y
10	m	significa un número entero de 4 a 7, preferentemente 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 al mismo tiempo alquilo.

Los difenoles preferentes son hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenoles, 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  $\alpha,\alpha$ -bis-(hidroxifenil)-diisopropil-bencenos así como sus derivados bromados en el núcleo y/o clorados en el núcleo.

15 Los difenoles especialmente 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 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. En particular se prefiere 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol-A). Pueden usarse los difenoles individualmente o como mezclas discretionales. Los difenoles se conocen en la bibliografía pueden obtenerse según procedimientos conocidos en la bibliografía.

25 Los interruptores de cadena adecuados para la preparación de los policarbonatos aromáticos, termoplásticos son por ejemplo fenol, p-clorofenol, p-terc-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, sin embargo 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 en total 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 interruptores de cadena que van a usarse asciende generalmente a entre el 0,5 % en mol y el 10 % en mol, con respecto a la suma en mol de los difenoles usados respectivamente.

30 Los policarbonatos aromáticos, termoplásticos tienen pesos moleculares promediados en peso promedios (Pm, medidos por ejemplo mediante CPG, ultracentrifugación o medición de luz dispersa) de 10.000 g/mol a 200.000 g/mol, preferentemente de 15.000 g/mol a 80.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 24.000 g/mol a 32.000 g/mol.

35 Los policarbonatos aromáticos, termoplásticos pueden estar ramificados de manera conocida y concretamente de manera preferentemente mediante la incorporación del 0,05 % en mol al 2,0 % en mol, con respecto a la suma de los difenoles usados, de compuestos trifuncionales o más de trifuncionales, por ejemplo aquéllos con tres y más grupos fenólicos.

40 Son adecuados tanto homopolicarbonatos como copolicarbonatos. Para la preparación de los copolicarbonatos de acuerdo con la invención de acuerdo con el componente A pueden usarse también del 1 % al 25 % en peso, preferentemente del 2,5 % al 25 % en peso, con respecto a la cantidad total de difenoles que van a usarse, de polidiorganosiloxanos con grupos terminales hidroxiariloxilo. Éstos se conocen (documento US 3 419 634) y pueden prepararse según procedimientos conocidos en la bibliografía. La preparación de copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxanos se describe en el documento DE-A 3 334 782.

45 Los policarbonatos preferentes son además de los homopolicarbonatos de bisfenol-A los copolicarbonatos de bisfenol-A con hasta el 15 % en mol, con respecto a las sumas en mol de difenoles, de otros difenoles distintos de los difenoles mencionados de manera preferente o de manera especialmente preferente, en particular 2,2-bis(3,5-

dibromo-4-hidroxifenil)-propano.

5 Los dihaluros de ácido dicarboxílico aromáticos para la preparación de poliéstercarbonatos aromáticos son preferentemente los dicloruros de diácido del ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difeniléter-4,4'-dicarboxílico y del ácido naftalen-2,6-dicarboxílico. Se prefieren especialmente mezclas de los dicloruros de diácido del ácido isoftálico y del ácido tereftálico en la proporción entre 1:20 y 20:1.

En la preparación de poliéstercarbonatos se usan conjuntamente de manera adicional un haluro de ácido carbónico, preferentemente fosgeno, como derivado de ácido bifuncional.

10 Como interruptor de cadena para la preparación de los poliéstercarbonatos aromáticos se tienen en consideración aparte de los monofenoles ya mencionados aún sus ésteres de ácido clorocarbónico así como los cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos aromáticos, que pueden estar sustituidos dado el caso con grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>22</sub> o con átomos de halógeno, así como cloruros de ácido monocarboxílico C<sub>2</sub> a C<sub>22</sub> alifáticos.

La cantidad de interruptores de cadena asciende respectivamente a del 0,1 % al 10 % en mol, con respecto en el caso de los interruptores de cadena fenólicos a mol de difenol y en el caso de interruptores de cadena de cloruros de ácido monocarboxílico a mol de dicloruro de ácido dicarboxílico.

15 Los poliéstercarbonatos aromáticos pueden contener incorporados también ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos.

Los poliéstercarbonatos aromáticos pueden ser tanto lineales como estar ramificados de manera conocida (véase para ello los documentos DE-A 2 940 024 y DE-A 3 007 934).

20 Como agentes de ramificación pueden usarse por ejemplo cloruros de ácido carboxílico tri o multifuncionales, 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 del 0,01 % al 1,0 % en mol (con respecto a los dicloruros de ácido dicarboxílico usados) o fenoles tri o multifuncionales, tales 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"-dihidroxitriifenil]-metil]-benceno, en cantidades del 0,01 % al 1,0 % en mol con respecto a los difenoles usados. Los agentes de ramificación fenólicos pueden disponerse con los difenoles, pudiéndose incorporar los agentes de ramificación de cloruro de ácido junto con los dicloruros de ácido.

30 En los poliéstercarbonatos aromáticos termoplásticos puede variar de manera discrecional la proporción de unidades estructurales de carbonato. Preferentemente la proporción de grupos carbonato asciende hasta el 100 % en mol, en particular hasta el 80 % en mol, de manera especialmente preferente hasta el 50 % en mol, con respecto a la suma de grupos éster y grupos carbonato. Tanto la proporción de éster como la proporción de carbonato de los poliéstercarbonatos aromáticos puede encontrarse en forma de bloques o distribuida estadísticamente en el policondensado.

35 La viscosidad en disolución relativa ( $\eta_{rel}$ ) de los policarbonatos y poliéstercarbonatos aromáticos se encuentra en el intervalo de 1,18 a 1,4, preferentemente de 1,20 a 1,32 (medida en disoluciones de 0,5 g de policarbonato o poliéstercarbonato en 100 ml de disolución de cloruro de metileno a 25 °C).

Los policarbonatos y poliéstercarbonatos aromáticos termoplásticos pueden usarse solos o en cualquier mezcla.

#### Componente B

40 El componente B contiene

Ba) al menos un polímero de injerto preparado en polimerización por emulsión y  
Bb) al menos una sal de carboxilato, preferentemente una sal de un ácido carboxílico con 10 a 30 átomos de carbono, de un ácido resínico o de un derivado de ácido resínico, de manera especialmente preferente una sal de un ácido resínico o de un derivado de ácido resínico,

45 y presenta suspendido en agua destilada como suspensión al 10 % en peso un valor de pH de >7, preferentemente de 7,5 a 10, en particular de 7,5 a 9.

El componente B contiene preferentemente

50 Ba) de 99,95 a 95 partes en peso, preferentemente de 99,7 a 96 partes en peso, de manera especialmente preferente de 99,5 a 97 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes Ba) y Bb), de uno o varios polímeros de injerto de

Ba.1 del 10 % al 90 % en peso, preferentemente del 20 % al 70 % en peso, en particular del 25 % al 50 % en peso, con respecto a la suma de los componentes Ba.1 y Ba.2, al menos de un monómero vinílico

en

Ba.2 del 10 % al 90 % en peso, preferentemente del 30 % al 80 % en peso, en particular del 50 % al 75 % en peso, con respecto a la suma de los componentes Ba.1 y Ba.2, de una o varias bases de injerto con temperaturas de transición vítrea  $< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , preferentemente  $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , de manera especialmente preferente  $< -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y

Bb) de 0,05 a 5 partes en peso, preferentemente de 0,3 a 4 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,5 a 3 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes Ba) y Bb), de sal de carboxilato, preferentemente una sal de un ácido carboxílico con 10 a 30 átomos de carbono, de un ácido resínico o de un derivado de ácido resínico, de manera especialmente preferente una sal de un ácido resínico o de un derivado de ácido resínico.

La base de injerto Ba.2 tiene generalmente un tamaño de partícula promedio (valor  $d_{50}$ ) de  $0,05\text{ }\mu\text{m}$  a  $2\text{ }\mu\text{m}$ , preferentemente de  $0,1\text{ }\mu\text{m}$  a  $1\text{ }\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente de  $0,2\text{ }\mu\text{m}$  a  $0,5\text{ }\mu\text{m}$ .

Los monómeros Ba.1 son preferentemente mezclas de

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

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

Los monómeros Ba.1.1 preferentes se seleccionan de al menos uno de los monómeros estireno,  $\alpha$ -metilestireno y metacrilato de metilo, los monómeros Ba.1.2 preferentes se seleccionan de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido del ácido maleico y metacrilato de metilo. Los monómeros especialmente preferentes son Ba.1.1 estireno y Ba.1.2 acrilonitrilo.

Las bases de injerto Ba.2 adecuadas para los polímeros de injerto Ba) son por ejemplo cauchos de dieno, cauchos de EP(D)M, o sea aquéllos a base de etileno/propileno y dado el caso dieno, cauchos de acrilato, de poliuretano, de silicona, de cloropreno y etileno/acetato de vinilo así como cauchos de material compuesto de silicona/acrilato.

Las bases de injerto Ba.2 preferentes son cauchos de dieno, por ejemplo a base de butadieno e isopreno, o mezclas de cauchos de dieno o copolímeros de cauchos de dieno o sus mezclas con otros monómeros copolimerizables (por ejemplo de acuerdo con Ba.1.1 y Ba.1.2), con la condición de que la temperatura de transición vítrea del componente Ba.2 se encuentre por debajo de  $< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , preferentemente  $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , de manera especialmente preferente  $< -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Se prefiere especialmente caucho de polibutadieno puro.

Los polímeros Ba) especialmente preferentes son por ejemplo polímeros de ABS y MBS.

Los cauchos de acrilato adecuados de acuerdo con Ba.2 son preferentemente polímeros de ésteres alquílicos de ácido acrílico, dado el caso con hasta un 40 % en peso, con respecto a Ba.2, de otros monómeros etilénicamente insaturados polimerizables. A los ésteres de ácido acrílico polimerizables preferentes pertenecen ésteres alquílicos  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$ , por ejemplo éster metílico, etílico, butílico, n-octílico y 2-etilhexílico; ésteres haloalquílicos, preferentemente ésteres haloalquílicos  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , tales como acrilato de cloroetilo así como mezclas de estos monómeros.

Para la reticulación pueden copolimerizarse monómeros con más de un doble enlace polimerizable. Ciertos ejemplos preferentes de monómeros reticulantes son ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados con 3 a 8 átomos de C y de alcoholes monohidroxilados insaturados con 3 a 12 átomos de C, o de polioles saturados con 2 a 4 grupos OH y 2 a 20 átomos de C, tales como dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo; compuestos heterocíclicos insaturados múltiples veces, tales como cianurato de trivinilo y trialilo; compuestos vinílicos polifuncionales, tales como di y trivinilbencenos; sin embargo también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo. Los monómeros reticulantes preferentes son metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que presentan al menos tres grupos etilénicamente insaturados. Los monómeros reticulantes especialmente preferentes son los monómeros cíclicos cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacriloilhexahidro-s-triazina, trialilbencenos. La cantidad de los monómeros reticulados asciende preferentemente a del 0,02 % al 5 %, en particular del 0,05 % al 2 % en peso, con respecto a la base de injerto Ba.2. En caso de monómeros reticulantes cíclicos con al menos tres grupos etilénicamente insaturados es ventajoso limitar la cantidad hasta por debajo del 1 % en peso de la base de injerto Ba.2.

“Otros” monómeros etilénicamente insaturados polimerizables preferentes, que junto con los ésteres de ácido acrílico pueden servir dado el caso para la preparación de la base de injerto Ba.2, son por ejemplo acrilonitrilo, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, acrilamidas, vinil-alquil- $\text{C}_1\text{-C}_6$ -éteres, metacrilato de metilo, butadieno. Los cauchos de acrilato preferentes como base de injerto Ba.2 son polímeros por emulsión que presentan un contenido de gel de al menos el 60 % en peso.

Otras bases de injerto adecuadas de acuerdo con Ba.2 son cauchos de silicona con sitios activos de injerto, tal 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.

La base de injerto particular está reticulada parcial o completamente. La proporción de la base de injerto reticulada está caracterizada por el contenido de gel en un disolvente adecuado.

- 5 El contenido de gel de la base de injerto Ba.2 se determina a 25 °C en un disolvente adecuado como proporción insoluble en este disolvente (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

La proporción en gel de la base de injerto Ba.2 asciende al menos al 30 % en peso, preferentemente al menos al 40 % en peso, de manera especialmente preferente al menos al 70 % en peso (medida en tolueno).

- 10 El tamaño de partícula de las partículas de base de injerto puede ajustarse mediante crecimiento directo o mediante aglomeración de un látex de caucho con tamaño de partícula promedio más pequeño.

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

- 15 Se prefieren polímeros de injerto Ba) con estructura de núcleo-cubierta.

El componente B puede prepararse,

- a) mezclándose físicamente un polímero de injerto Ba) preparado en polimerización por emulsión con sal de carboxilato Bb), o  
 b) preparándose un polímero de injerto Ba) en polimerización por emulsión, usándose en al menos una etapa de procedimiento de la preparación del polímero de injerto una sal de carboxilato Bb) como emulsionante y permaneciendo el polímero de injerto de manera condicionada por la preparación o eliminándose sólo parcialmente del polímero de injerto.
- 20

En una forma de realización preferente, el componente B es un polímero de injerto preparado en polimerización por emulsión, en cuya preparación se usa una sal de carboxilato como emulsionante. De acuerdo con esta forma de realización, el componente B puede obtenerse según un procedimiento,

25

- (i) en el que en una primera etapa de procedimiento se prepara una base de injerto Ba.2,  
 (ii) ésta se hace reaccionar en una segunda etapa de procedimiento en polimerización por emulsión con al menos un monómero vinílico Ba.1 en una reacción de injerto, en el que la reacción de injerto se realiza a un valor de pH de >7, preferentemente >8, en particular en un intervalo de pH de 8 a 13, en el que se añaden dado el caso aditivos tales como por ejemplo estabilizadores y antioxidantes, preferentemente como emulsión o dispersión acuosa,  
 (iii) en el que en al menos una de las etapas de procedimiento (i) a (ii) se usa una sal de carboxilato Bb) como emulsionante, dado el caso en combinación con otras sustancias tensioactivas distintas de las sales de carboxilato Bb),  
 (iv) en el que la precipitación del látex del polímero de injerto se realiza o bien en medio básico, es decir a un valor de pH >7, o bien en aquellas condiciones, dado el caso también ligeramente ácidas, que no conducen a ninguna neutralización completa de componentes básicos ya existentes, y  
 (v) en el que la sal de carboxilato usada como emulsionante durante el procesamiento posterior del látex del polímero de injerto permanece en el polímero de injerto o bien se elimina sólo parcialmente del polímero de injerto.
- 30
- 35
- 40

La sal de carboxilato Bb) de acuerdo con (iv) puede usarse en la preparación del componente B en esta forma de realización preferentes en la preparación de la base de injerto Ba.2 (es decir en la etapa (i)), en la reacción de injerto (es decir en la etapa (ii)), en la posible adición de aditivos en forma de emulsiones o dispersiones acuosas (es decir en la etapa (iii)) o bien respectivamente en parte en la preparación de la base de injerto, la reacción de injerto o en la adición de aditivos en forma de emulsiones o dispersiones acuosas. A este respecto se usa en las etapas de reacción (i) a (iii) en total la sal de carboxilato Bb) preferentemente en una concentración de 0,1 a 5 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,3 a 4 partes en peso, en particular de 0,5 a 3 partes en peso, respectivamente con respecto a la masa del componente B que va a prepararse.

45

- En la reacción de injerto se injertan los monómeros de injerto como es sabido no necesariamente de manera completa en la base de injerto. Por polímero de injerto de acuerdo con el componente Ba se entiende por consiguiente el producto que se produce de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente y por consiguiente puede contener también (co)polímero libre, es decir no unido químicamente al caucho, producido mediante (co)polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto.
- 50

- Preferentemente se usan como emulsionantes sales de carboxilato Bb), individualmente o en combinación entre sí, por ejemplo y preferentemente sales metálicas de ácidos carboxílicos con 10 a 30 átomos de carbono (por ejemplo
- 55

ácidos grasos con 10 a 30 átomos de carbono), o ácidos resínicos o derivados de ácido resínico. Preferentemente, en el caso de las sales metálicas se trata de las sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo, en particular de las sales de sodio y potasio (sales de Na y K). De manera especialmente preferente se usan como emulsionantes las sales de metal alcalino, en particular las sales de Na y K de ácidos resínicos o de derivados de ácido resínico.

5 Algunos ejemplos, sin embargo no exhaustivos de tales jabones resínicos son por ejemplo sales de sodio o potasio del ácido deshidroabiético desproporcionado que se comercializan entre otros como Resin® 731D, Resin® 835A de la empresa Abieta GmbH (Gersthofen), Gresinox® 578M de la empresa Granel S.A. (Francia).

Las sales de carboxilato Bb) pueden usarse también en combinación con otras sustancias tensioactivas, por ejemplo en combinación con sulfatos orgánicos, sulfonatos o fosfatos, sin embargo también en combinación con emulsionantes neutros en la síntesis de la base de injerto Ba.2 y/o en la reacción de injerto y/o en la posible adición de aditivos.

10

La realización de la reacción en la preparación del componente B con ayuda de los emulsionantes que contienen carboxilato (des decir sales de carboxilato Bb)) requiere el medio básico con valores de pH > 7. Preferentemente se trabaja con un valor de pH en el intervalo de 8 a 13. El mantenimiento del nivel básico se garantiza por regla general mediante el uso de disoluciones de hidróxido de sodio, por ejemplo NaOH, KOH, aminas o sistemas tampón tales como por ejemplo NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>Cl o NaHCO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

15

Los copolímeros de injerto Ba) se preparan mediante polimerización por radicales.

Para el inicio de la reacción de polimerización son adecuados todos los formadores de radicales que se descomponen a la temperatura de reacción seleccionada que se encuentra entre 30-95 °C, preferentemente entre 60-85 °C, o sea tanto aquéllos que se descomponen únicamente de manera térmica, como aquéllos que hacen esto en presencia de un sistema redox. Como iniciadores de la polimerización se tienen en consideración formadores de radicales, por ejemplo peróxidos tales como preferente peroxosulfatos (por ejemplo persulfato de sodio o potasio) y compuestos azoicos tales como azodiisobutironitrilo. Sin embargo pueden usarse también sistemas redox, en particular aquéllos a base de hidroperóxidos tales como hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumol.

20

Los cauchos de injerto especialmente adecuados son aquellos polímeros que se preparan mediante iniciación redox con un sistema iniciadores de hidroperóxido orgánico y ácido ascórbico de acuerdo con el documento US-P 4 937 285.

25

El procesamiento de la dispersión de polímero de injerto recién polimerizado desempeña un papel esencial en la preparación del componente B, realizándose ésta o bien en medio básico o bien al menos con neutralización no completa de los componentes básicos en el látex del componente B.

30

Ciertos ejemplos de procedimientos de procesamiento adecuados son por ejemplo la precipitación de la dispersión de polímero de injerto mediante acción de disoluciones acuosas de electrolitos tales como por ejemplo disoluciones de sales (por ejemplo sulfato de magnesio, cloruro de calcio, cloruro de sodio), disoluciones de ácidos (por ejemplo ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido acético) o sus mezclas, precipitación mediante la acción de frío (coagulación por congelación) u obtención directa del producto de precipitación a partir de la dispersión (del látex) mediante secado por pulverización. La precipitación de la dispersión de polímero de injerto se realiza en una forma de realización preferente mediante la adición de un sal neutra (por ejemplo sulfato de magnesio, cloruro de calcio, cloruro de sodio).

35

A este respecto es esencial para el procesamiento del componente B de las composiciones de acuerdo con la invención que no se realice ninguna neutralización completa de los componentes básicos, de modo que el componente B seco obtenido, cuando éste se suspende en agua destilada (como suspensión al 10 % en peso) presente un valor de pH de >7, preferentemente de 7,5 a 10, en particular de 7,5 a 9.

40

En un procedimiento de procesamiento alternativo se mezcla tras la precipitación el polímero de injerto húmedo (componente B) con una masa fundida de resina termoplástica (componente D) en reactor amasador. Las particularidades de este procedimiento de procesamiento se describen en el documento EP-A 867 463. Las composiciones obtenidas según este procedimiento de procesamiento de polímero de injerto y resina termoplástica de acuerdo con el componente D pueden usarse para la fabricación de las masas moldeables de acuerdo con la invención.

45

### Componente C

Como componente C se usa al menos un compuesto de fósforo ácido de Brönstedt, o sea un compuesto con al menos una funcionalidad P-OH.

50

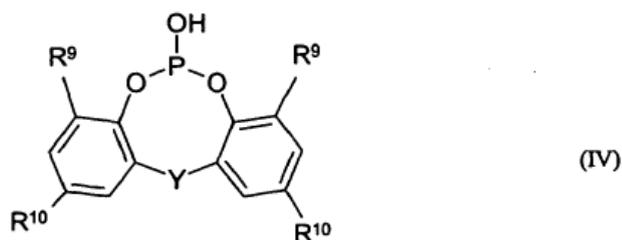
En una forma de realización preferente se trata de un compuesto de fósforo ácido de Brönstedt de este tipo, en el que el fósforo tiene el grado de oxidación +3 o +5.

Como compuestos de fósforo ácidos de Brönstedt de este tipo son adecuados tanto compuestos inorgánicos (tales como por ejemplo y preferentemente ácido orto-fosfórico, ácido meta-fosfórico, ácido oligofosfórico y ácido

55

fosforoso), como compuestos de fósforo orgánicos que presentan al menos una funcionalidad P-OH. Estos compuestos de fósforo orgánicos son semiésteres o ésteres parciales del ácido orto-fosfórico, ácido meta-fosfórico, ácido oligofosfórico o del ácido fosforoso con alcoholes de cualquier tipo, presentando los semiésteres o ésteres parciales al menos una funcionalidad P-OH. Por ejemplo, en caso del componente C se trata de compuestos seleccionados de al menos uno del grupo constituido por P(O)(OH)<sub>3</sub>, P(O)(OH)(OR<sup>7</sup>)(OR<sup>8</sup>), P(O)(OH)R<sup>7</sup>(OR<sup>8</sup>), P(O)(OH)R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>, P(O)(OH)<sub>2</sub>(OR<sup>7</sup>), P(O)(OH)<sub>2</sub>R<sup>7</sup>, P(OH)<sub>3</sub>, P(OH)(OR<sup>7</sup>)(OR<sup>8</sup>), P(OH)(OR<sup>7</sup>)R<sup>8</sup>, P(OH)R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>, P(OH)<sub>2</sub>(OR<sup>7</sup>), P(OH)<sub>2</sub>R<sup>7</sup> así como productos de condensación del mismo tipo o de distinto tipo de estos compuestos mencionados anteriormente, representando R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> cualquier resto orgánico igual o distinto, por ejemplo representan un resto alquilo, arilo o alquilarilo dado el caso sustituido. A este respecto pueden estar unidos los restos R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> también a un resto cíclico.

En una forma de realización especialmente preferente de las presentes invenciones se usan como componente C compuestos de acuerdo con la fórmula (IV),

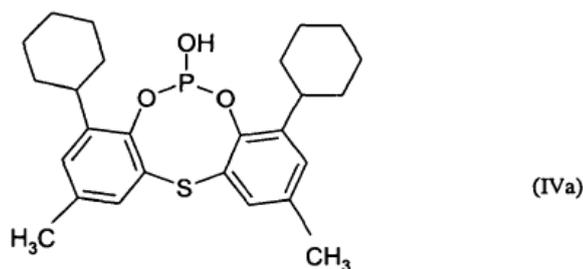


en la que

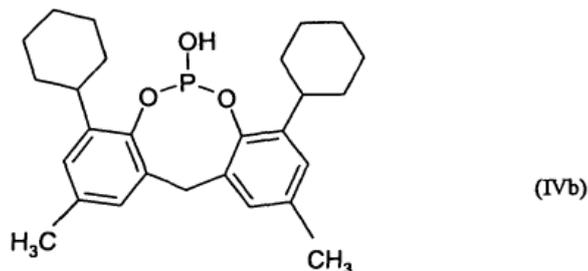
R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> significan independientemente entre sí alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>9</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>6</sub> dado el caso sustituido, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>10</sub> o aralquilo C<sub>7</sub> a C<sub>12</sub>, e  
 Y significa S o CZ<sup>1</sup>Z<sup>2</sup>, en el que Z<sup>1</sup> y Z<sup>2</sup> representan independientemente entre sí H, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, ciclohexenilo o ciclohexilo.

Se conocen compuestos de acuerdo con la fórmula (IV) y se divulgan por ejemplo en el documento EP-A 0 023 291.

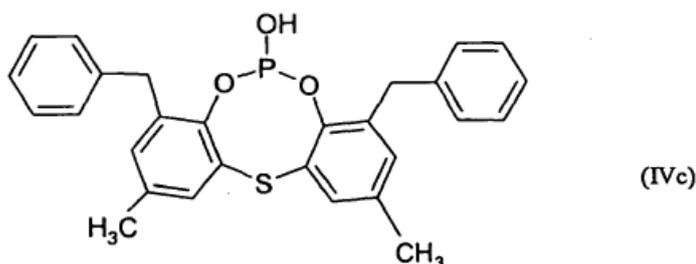
Se prefieren sumamente como componente C ésteres de ácido fosforoso del sulfuro bis-(2-hidroxi-3-ciclohexil-5-metilfenilo) (fórmula IVa),



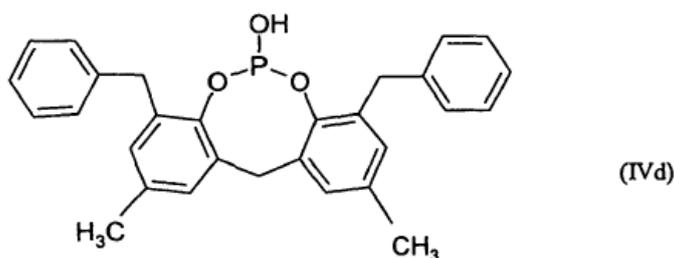
ésteres de ácido fosforoso del bis-(2-hidroxi-3-ciclohexil-5-metil-fenil)-metano (fórmula IVb),



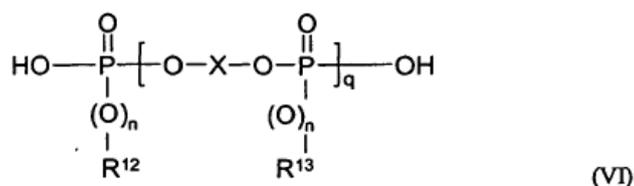
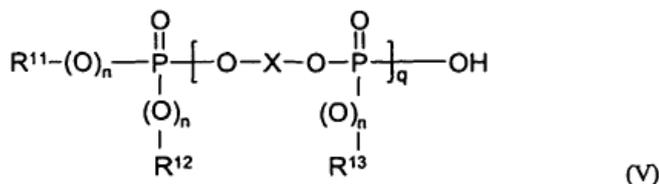
ésteres de ácido fosforoso del sulfuro de bis-(2-hidroxi-3-bencil-5-metil-fenilo) (fórmula IVc),



y ésteres de ácido fosforoso del ácido bis-(2-hidroxi-3-bencil-5-metil-fenil)-metano (fórmula IVd).



5 En otras formas de realización preferentes de la presente invención, en caso del componente C se trata de compuestos de las estructuras (V) o (VI)



en las que

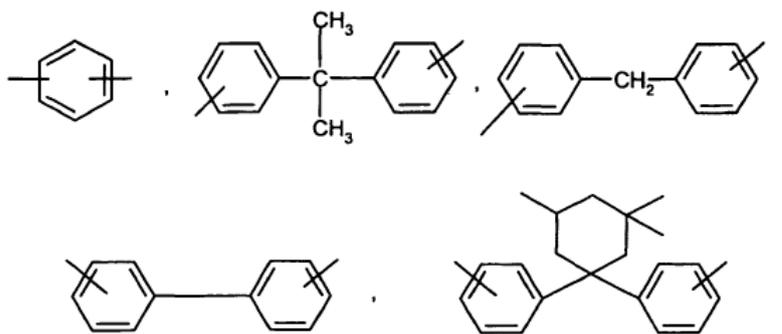
10  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  y  $R^{13}$  significan independientemente entre sí respectivamente alquilo  $C_1$  a  $C_8$  dado el caso halogenado, respectivamente cicloalquilo  $C_5$  a  $C_6$  sustituido dado el caso con alquilo, preferentemente alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , y/o halógeno, preferentemente cloro, bromo, arilo  $C_6$  a  $C_{20}$  o aralquilo  $C_7$  a  $C_{12}$ ,  
 $n$  significa independientemente entre sí 0 ó 1,  
 $q$  significa de 0 a 30 y  
 $X$  significa un resto aromático de uno o varios núcleos con 6 a 30 átomos de C, o un resto alifático lineal o ramificado con 2 a 30 átomos de C, que puede estar sustituido con OH y puede contener hasta 8 enlaces éter.

15

Preferentemente,  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  y  $R^{13}$  independientemente entre sí representan alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , fenilo, naftilo o fenil-alquilo  $C_1$ - $C_4$ . Los grupos aromáticos  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  y  $R^{13}$  pueden estar sustituidos por su parte con grupos halógeno y/o alquilo, preferentemente cloro, bromo y/o alquilo  $C_1$  a  $C_4$ . Los restos arilo especialmente preferentes son cresilo, fenilo, xilenilo, propilfenilo o butilfenilo así como los correspondientes derivados bromados y clorados de los mismos.

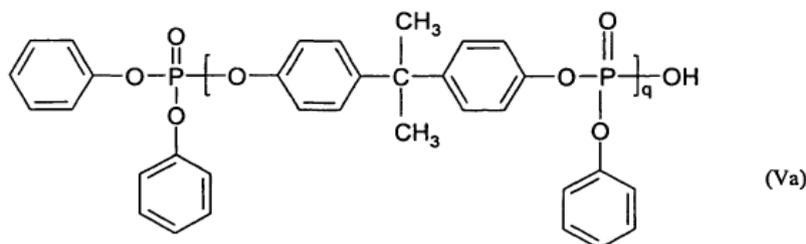
20  $X$  en la fórmula (V) o (VI) significa preferentemente un resto aromático de uno o varios núcleos con 6 a 30 átomos de C. Éste se deriva preferentemente de difenoles de fórmula (I).  
 $n$  en la fórmula (V) o (VI) puede ser, independientemente entre sí, 0 ó 1, preferentemente es  $n$  igual a 1.  
 $q$  representa valores de 0 a 30, preferentemente de 0,3 a 20, de manera especialmente preferente de 0,5 a 10, en particular de 0,5 a 6, de manera muy especialmente preferente de 1,1 a 1,6.

25  $X$  en la fórmula (V) o (VI) representa de manera especialmente preferente



o sus derivados clorados o bromados, en particular se deriva X de resorcina, hidroquinona, bisfenol A o difenilfenol. De manera sumamente preferente se deriva X de bisfenol A.

Se prefiere sumamente como componente C un compuesto de acuerdo con la fórmula (Va),



5

en la que q en la fórmula (Va) representa valores de 0 a 30, preferentemente de 0,3 a 20, de manera especialmente preferente de 0,5 a 10, en particular de 0,5 a 6, de manera muy especialmente preferente de 1,1 a 1,6.

Como componente C de acuerdo con la invención pueden usarse también mezclas de distintos compuestos de ácido fosfórico.

#### 10 Componente D

Como componente D se tienen en cuenta polímeros seleccionados de al menos un representante del grupo de los polímeros de injerto D.1 preparados en polimerización en masa, en disolución o suspensión, de los (co)polímeros libres de caucho D.2 y de los poliésteres D.3.

15 El componente D.1 comprende polímeros de injerto preparados en polimerización en masa, en disolución o suspensión de

D.1.1 del 50 % al 95 %, preferentemente del 70 % al 92 %, en particular del 75 % al 90 % en peso, con respecto al componente D.1, al menos de un monómero vinílico en

D.1.2 del 5 % al 50 %, preferentemente del 8 % al 30 %, en particular del 10 % al 25 % en peso, con respecto al componente D1, de una o varias bases de injerto con temperaturas de transición vítrea < 10 °C, preferentemente < 0 °C, de manera especialmente preferente < -20 °C.

20

La base de injerto D.1.2 tiene en general un tamaño de partícula promedio (valor  $d_{50}$ ) de 0,1  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 0,3  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente de 0,5  $\mu\text{m}$  a 2,0  $\mu\text{m}$ .

Los monómeros D.1.1 son preferentemente mezclas de

25 D.1.1.1 de 50 a 99 partes en peso de compuestos aromáticos vinílicos y/o compuestos aromáticos vinílicos sustituidos en el núcleo (tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres alquílicos ( $C_1$ - $C_8$ ) de ácido metacrílico, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo), y

D.1.1.2 de 1 a 50 partes en peso de cianuro de vinilo (nitrilos insaturados tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo) y/o ésteres alquílicos ( $C_1$ - $C_8$ ) de ácido (met)acrílico, tales como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo y/o derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo anhídrido de ácido maleico y N-fenil-maleinimida.

30

Los monómeros D.1.1.1 preferentes se seleccionan de al menos uno de los monómeros estireno,  $\alpha$ -metilestireno y metacrilato de metilo, los monómeros D.1.1.2 preferentes se seleccionan de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido del ácido maleico y metacrilato de metilo. Los monómeros especialmente preferentes son D.1.1.1 estireno y D.1.1.2 acrilonitrilo.

Las bases de injerto D.1.2 adecuadas para los polímeros de injerto D.1 son por ejemplo cauchos de dieno, cauchos de EP(D)M, o sea aquéllos a base de etileno/propileno y dado el caso dieno, cauchos de acrilato, de poliuretano, de silicona, de cloropreno y etileno/acetato de vinilo así como cauchos de material compuesto de silicona/acrilato.

- 5 Las bases de injerto D.1.2 preferentes son cauchos de dieno, por ejemplo a base de butadieno e isopreno, o mezclas de cauchos de dieno o copolímeros de cauchos de dieno o sus mezclas con otros monómeros copolimerizables (por ejemplo de acuerdo con D.1.1.1 y D.1.1.2), con la condición de que la temperatura de transición vítrea del componente B.2 se encuentre por debajo de  $< 10$  °C, preferentemente  $< 0$  °C, de manera especialmente preferente  $< -20$  °C. Se prefiere especialmente caucho de polibutadieno puro.

Los polímeros D.1 especialmente preferentes son por ejemplo polímeros ABS.

- 10 Los copolímeros de injerto D.1 se preparan mediante polimerización por radicales.

La proporción de gel de los polímeros de injerto D.1 asciende preferentemente a del 10 % al 50 % en peso, en particular del 15 % al 40 % en peso (medida en acetona).

- 15 Dado que en la reacción de injerto se injertan los monómeros de injerto como es sabido no necesariamente de manera completa en la base de injerto, se entiende de acuerdo con la invención por polímeros de injerto D.1 también aquellos productos que se obtienen mediante (co)polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto y se producen conjuntamente en el procesamiento. Estos productos pueden contener según esto también (co)polímero libre, es decir no unido químicamente al caucho, de los monómeros de injerto.

- 20 El peso molecular promediado en peso  $P_m$  del (co)polímero libre, es decir no unido al caucho en el polímero de injerto D.1 asciende preferentemente a de 50.000 g/mol a 250.000 g/mol, en particular de 60.000 g/mol a 200.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 70.000 g/mol a 130.000 g/mol.

En caso de los (co)polímeros vinílicos libres de caucho D.2 se trata de homopolímeros y/o copolímeros libres de caucho de al menos un monómero del grupo de los compuestos aromáticos vinílicos, cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), ésteres alquílicos ( $C_1$  a  $C_8$ ) de ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados así como derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados.

- 25 En particular son adecuados (co)polímeros D.2 de

- 30 D.2.1 del 50 % al 99 % en peso, con respecto al (co)polímero D.2, al menos de un monómero seleccionado del grupo de los compuestos aromáticos vinílicos (tales como por ejemplo estireno,  $\alpha$ -metilestireno), compuestos aromáticos vinílicos sustituidos en el núcleo (tales como por ejemplo p-metilestireno, p-cloroestireno) y ésteres alquílicos ( $C_1$ - $C_8$ ) de ácido (met)acrílico (tales como por ejemplo metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo) y

- 35 D.2.2 del 1 % al 50 % en peso, con respecto al (co)polímero D.2, al menos de un monómero seleccionado del grupo de los cianuros de vinilo (tales como por ejemplo nitrilos insaturados tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo), ésteres alquílicos ( $C_1$ - $C_8$ ) de ácido (met)acrílico (tales como por ejemplo metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo), ácidos carboxílicos insaturados y derivados de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo anhídrido de ácido maleico y N-fenil-maleinimida).

Estos (co)polímeros D.2 son de tipo resina, termoplásticos y están libres de caucho. Se prefiere especialmente el copolímero de estireno y acrilonitrilo.

- 40 Se conocen (co)polímeros D.2 de este tipo y pueden prepararse mediante polimerización por radicales, en particular mediante polimerización por emulsión, en suspensión, en disolución o en masa. Los (co)polímeros tienen preferentemente pesos moleculares promedio  $P_m$  (promedio en peso, determinado mediante CPG, dispersión de luz o sedimentación) entre 50.000 g/mol y 250.000 g/mol, en particular de 60.000 g/mol a 180.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 70.000 g/mol a 150.000 g/mol.

- 45 Los poli(tereftalatos de alquileo) del componente D.3 son productos de reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados que pueden reaccionar, tales como ésteres dimetilícos o anhídridos, y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos así como mezclas de estos productos de reacción.

Los poli(tereftalatos de alquileo) preferentes contienen al menos el 80 % en peso, preferentemente al menos el 90 % en peso, con respecto al componente de ácido dicarboxílico, de restos de ácido tereftálico y al menos el 80 % en peso, preferentemente al menos el 90 % en mol, con respecto al componente diol, de restos de etilenglicol y/o butanodiol-1,4.

- 50 Los poli(tereftalatos de alquileo) preferentes pueden contener además de restos de ácido tereftálico hasta el 20 % en mol, preferentemente hasta el 10 % en mol, 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, tales como por ejemplo restos de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido azelaico, ácido ciclohexanodiacético.

5 Los poli(tereftalatos de alquileo) preferentes pueden contener además de restos de etilenglicol o butanodiol-1,4 hasta el 20 % en mol, preferentemente hasta el 10 % en mol, 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-A 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

10 Los poli(tereftalatos de alquileo) pueden ramificarse mediante incorporación de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes 3-hidroxilados o 4-hidroxilados o ácidos carboxílicos 3-básicos o 4-básicos, por ejemplo de acuerdo con los documentos DE-A 1 900 270 y US-PS 3 692 744. Ciertos ejemplos de agentes de ramificación preferentes son ácido trimésico, ácido trimelítico, trimetiloetano y trimetilopropano y pentaeritritol.

15 Se prefieren especialmente poli(tereftalatos de alquileo) que se hayan preparado exclusivamente 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 alquileo).

Las mezclas de poli(tereftalatos de alquileo) contienen del 1 % al 50 % en peso, preferentemente del 1 % al 30 % en peso, de poli(tereftalato de etileno) y del 50 % al 99 % en peso, preferentemente del 70 % al 99 % en peso, de poli(tereftalato de butileno).

20 Los poli(tereftalatos de alquileo) usados preferentemente tienen generalmente una viscosidad límite de 0,4 dl/g a 1,5 dl/g, preferentemente de 0,5 dl/g a 1,2 dl/g, medida en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25 °C en el viscosímetro de Ubbelohde.

Los poli(tereftalatos de alquileo) pueden prepararse según procedimientos conocidos (véase por ejemplo Kunststoff-Handbuch, volumen VIII, página 695 y siguientes, Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1973).

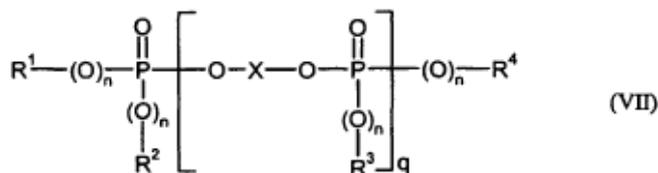
#### Componente E

25 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden contener como componente E otros aditivos.

30 Como otros aditivos de acuerdo con el componente E se tienen en cuenta aditivos poliméricos habituales en el comercio seleccionados del grupo que contiene agentes ignífugos (por ejemplo compuestos de fósforo o halógeno), sinergistas ignífugos (por ejemplo óxidos metálicos en nanoescala), aditivos inhibidores de humo (por ejemplo ácido bórico o borato de zinc), agentes antigoteo (por ejemplo compuestos de las clases de sustancias de las poliolefinas fluoradas, de las siliconas o fibras de aramida), lubricantes y agentes de desmoldeo internos y externos (por ejemplo tetraestearato de pentaeritritol, cera montana o cera de polietileno), coadyuvantes con capacidad de flujo (por ejemplo (co)polímeros vinílicos de bajo peso molecular), agentes antiestáticos (por ejemplo copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, otros poliéteres o polihidroxiéteres, poliéteramidas, poliésteramidas o sales de ácido sulfónico), aditivos conductores (por ejemplo negro de carbono conductor o nanotubos de carbono),  
35 estabilizadores (por ejemplo estabilizadores UV/fotoestabilizadores, estabilizadores térmicos, antioxidantes, inhibidores de la transesterificación, agentes protectores frente a la hidrólisis), aditivos de acción antibacteriana (por ejemplo plata o sales de plata), aditivos que mejoran la resistencia al rayado (por ejemplo aceites de silicona o esferas (huecas) cerámicas), absorbentes IR, blanqueadores ópticos, aditivos fluorescentes, modificadores a resistencia elevada a los choques diferentes del componente B, cargas y sustancias de refuerzo en forma de  
40 plaquitas, escamas o fibras (por ejemplo wolastonita, fibras de vidrio o carbono, mica, montmorillonita, minerales de capas de arcilla, filosilicatos, caolín, talco y escamas de vidrio) así como colorantes y pigmentos.

45 Como agentes ignífugos de acuerdo con el componente E se usan preferentemente compuestos que contienen fósforo. Éstos se seleccionan preferentemente de los grupos de los ésteres de ácido fosfórico y fosfónico monoméricos y oligoméricos, fosfonatoaminas y fosfacenos, pudiéndose usar también mezclas de varios componentes seleccionados de uno o diversos de estos grupos como agentes ignífugos. También pueden usarse otros compuestos de fósforo libres de halógeno no mencionados especialmente en el presente documento solos o en cualquier combinación con otros compuestos de fósforo libres de halógeno.

Los ésteres de ácido fosfórico o fosfónico monoméricos y oligoméricos preferentes son compuestos de fósforo de fórmula general (VII)



en la que

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>

significan independientemente entre sí respectivamente alquilo C a C<sub>8</sub> dado el caso halogenado, respectivamente cicloalquilo C<sub>5</sub> a C<sub>6</sub> sustituido dado el caso con alquilo, preferentemente alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, y/o halógeno, preferentemente cloro, bromo, arilo C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub> o aralquilo C<sub>7</sub> a C<sub>12</sub>,

n

significa independientemente entre sí, 0 ó 1,

q

significa de 0 a 30 y

X

significa un resto aromático de uno o varios núcleos con 6 a 30 átomos de C, o un resto alifático lineal o ramificado con 2 a 30 átomos de C, que puede estar sustituido con OH y puede contener hasta 8 enlaces éter.

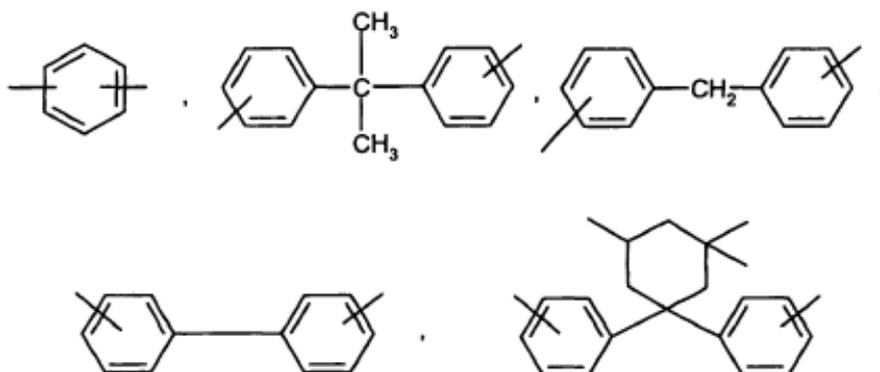
Preferentemente, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> independientemente entre sí representan alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, fenilo, naftilo o fenilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Los grupos aromáticos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden estar sustituidos por su parte con grupos halógeno y/o alquilo, preferentemente cloro, bromo y/o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>. Los restos arilo especialmente preferentes son cresilo, fenilo, xilenilo, propilfenilo o butilfenilo así como los correspondientes derivados bromados y clorados de los mismos.

X en la fórmula (VII) significa preferentemente un resto aromático de uno o varios núcleos con 6 a 30 átomos de C. Éste se deriva preferentemente de difenoles de fórmula (I).

n en la fórmula (VII) puede ser, independientemente entre sí, 0 ó 1, preferentemente es n igual a 1.

q representa valores de 0 a 30, preferentemente de 0,3 a 20, de manera especialmente preferente de 0,5 a 10, en particular de 0,5 a 6, de manera muy especialmente preferente de 1,1 a 1,6.

X representa de manera especialmente preferente

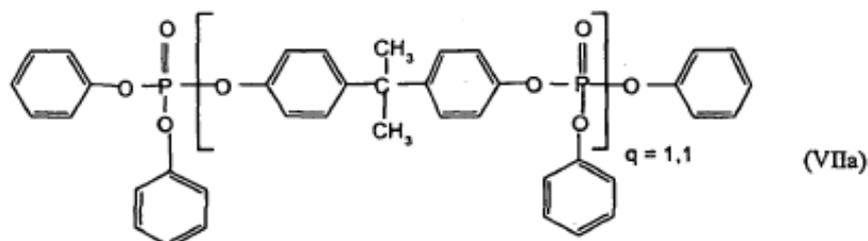


o sus derivados clorados o bromados, en particular se deriva X de resorcina, hidroquinona, bisfenol A o difenilfenol. De manera sumamente preferente se deriva X de bisfenol A

25 Como componente E de acuerdo con la invención pueden usarse también mezclas de distintos fosfatos.

Los compuestos de fósforo de fórmula (VII) son en particular tributilfosfato, trifenilfosfato, tricresilfosfato, difenilcresilfosfato, difeniloctilfosfato, difenil-2-etilcresilfosfato, tri-(isopropilfenil)-fosfato, oligofosfato puentado con resorcina y oligofosfato puentado con bisfenol A. Se prefiere en particular el uso de ésteres de ácido fosfórico oligoméricos de fórmula (IV), que se derivan del bisfenol A.

30 Se prefiere sumamente como componente E oligofosfato a base de bisfenol-A de acuerdo con la fórmula (VIIa).



Los compuestos de fósforo de acuerdo con el componente E se conocen (véanse por ejemplo los documentos EP-A 0 363 608, EP-A 0 640 655) o pueden prepararse según procedimientos conocidos de manera análoga (por ejemplo Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, volumen 18, página 301 y siguientes 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen 12/1, página 43; Beilstein volumen 6, página 177).

Cuando se usan mezclas de distintos compuestos de fósforo y en el caso de compuestos de fósforo oligoméricos, en el caso del valor q indicado se trata de el valor q promedio. El valor q promedio puede determinarse, determinándose por medio del procedimiento adecuado (cromatografía de gases (CG), cromatografía de líquidos a alta presión (HPLC), cromatografía de permeación en gel (CPG)) la composición del compuesto de fósforo (distribución del peso molecular) y calculándose a partir de esto los valores promedio para q.

Adicionalmente pueden usarse fosfonatoaminas y fosfacenos, tal como se describen en los documentos WO 00/00541 y WO 01/18105, como agentes ignífugos.

Los agentes ignífugos pueden usarse solos o en cualquier mezcla entre sí o en mezcla con otros agentes ignífugos.

Los agentes ignífugos se usan en una forma de realización preferente en combinación con politetrafluoroetileno (PTFE) como agente antigoteo.

#### Preparación de las masas moldeables

Las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden prepararse por ejemplo mezclándose los respectivos componentes de manera conocida y preparándose para obtener una mezcla en masa fundida y extruyéndose en masa fundida a temperaturas de 200 °C a 360 °C, preferentemente a de 240 °C a 340 °C, de manera especialmente preferente a de 240 °C a 320 °C en unidades habituales tales como amasadoras internas, prensas extrusoras y husillos de doble árbol. El mezclado de los componentes individuales puede realizarse de manera conocida tanto sucesivamente como simultáneamente y concretamente tanto a aproximadamente 20 °C (temperatura ambiente) como a temperatura superior.

Igualmente son objeto de la invención procedimientos para la preparación de las masas moldeables y el uso de las masas moldeables para la fabricación de cuerpos moldeados así como las propias piezas moldeadas.

Las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden usarse para la fabricación de cuerpos moldeados de cualquier tipo. Éstos pueden fabricarse por ejemplo mediante moldeo por inyección, extrusión y procedimiento de moldeo por soplado. Otra forma de procesamiento es la fabricación de cuerpos moldeados mediante embutición profunda a partir de placas o láminas fabricadas previamente. Ciertos ejemplos de cuerpos moldeados de este tipo son láminas, perfiles, piezas de carcasa de cualquier tipo, por ejemplo para electrodomésticos tales como aparatos de televisión, exprimidores, máquinas de café, mezcladoras; para máquinas de oficina tales como monitores, pantallas planas, portátiles, impresoras, fotocopiadoras; placas, tubos, canales de instalación eléctrica, ventanas, puertas y otros perfiles para el sector de la construcción (interiorismo y aplicaciones exteriores) así como piezas eléctricas y electrónicas como interruptores, enchufes y cajas de enchufe así como piezas de carrocería o de interiorismo para vehículos útiles, en particular para el sector automovilístico.

En particular pueden usarse las masas moldeables de acuerdo con la invención por ejemplo también para la fabricación de los siguientes cuerpos moldeados o piezas moldeadas: piezas de interiorismo para vehículos sobre carriles, barcos, aviones, autobuses y otros vehículos, carcasas de aparatos eléctricos que contienen transformadores pequeños, carcasas para aparatos para la transmisión y el procesamiento de información, carcasas y revestimiento de aparatos médicos, aparatos de masaje y carcasas para ello, coches de juguete para niños, elementos de pared planos, carcasas para dispositivos de seguridad y para aparatos de televisión, receptáculos de transporte térmicamente aislados, piezas moldeadas para equipamientos sanitarios y para baño, rejillas de cubierta para aberturas de ventilador y carcasas para utensilios de jardinería.

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

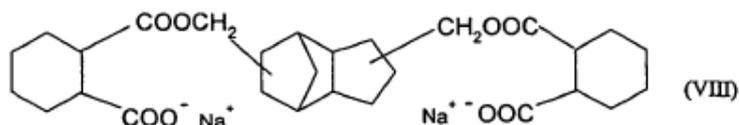
**Ejemplos**Componente A1

Policarbonato lineal a base de bisfenol-A con un peso molecular promediado en peso  $\bar{P}_m$  de 28.000 g/mol (determinado mediante CPG).

5 Componente B-1

El componente B.1 se preparó

- (i) preparándose a partir de butadieno en polimerización por emulsión (con el 80 % de conversión con respecto al butadieno usado) una base de injerto en forma de partícula de caucho de polibutadieno con un tamaño de partícula promedio  $d_{50}$  de 0,3  $\mu\text{m}$  como base de injerto Ba-1.2,
- 10 (ii) haciéndose reaccionar a continuación 60 partes en peso de esta base de injerto en una segunda etapa de procedimiento en polimerización por emulsión con 40 partes en peso de una mezcla de los monómeros estireno y acrilonitrilo (en una proporción en peso de estireno con respecto a acrilonitrilo de 72 : 28) en una reacción de injerto, realizándose la reacción de injerto en un intervalo de pH de 8 a 13,
- 15 (iii) añadiéndose en la etapa de procedimiento (i) 0,8 partes en peso (con respecto al butadieno usado) de la sal de disodio del ácido emulsionante dado a conocer en el documento EP-A 394 779, ejemplo 1 (véase para ello la fórmula simplificada (VIII))



- 20 y en la etapa de procedimiento (ii) 2,2 partes en peso (con respecto a la suma del acrilonitrilo, estireno y caucho de polibutadieno usados) de Resin® 731D de la empresa Abieta GmbH (Gersthofen) (sal de sodio del ácido deshidroabiético desproporcionado) como emulsionante,
- (iv) realizándose a continuación la precipitación del látex del polímero de injerto mediante adición de sulfato de magnesio en medio básico, es decir a un valor de pH >7, separándose por filtración el material coagulado y secándose,
- 25 (v) eliminándose los emulsionantes en el procesamiento del látex del polímero de injerto sólo parcialmente del polímero de injerto.

El componente B-1 resultante estaba constituido por

- B-1a) aproximadamente de 97,2 a 99,4 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes B-1a) y B-1b), de un polímero de injerto preparado en polimerización por emulsión de
- 30 B-a.1 40 partes en peso (con respecto a la suma de B-1a.1 y B-1a.2) de copolímero de estireno-acrilonitrilo con una proporción de estireno con respecto a acrilonitrilo del 72 : 28 % en peso como envuelta en
- B-1a.2 60 partes en peso (con respecto a la suma de B-1a.1 y B-1a.2) de una base de injerto en forma de partícula de caucho de polibutadieno con un tamaño de partícula promedio  $d_{50}$  de 0,3  $\mu\text{m}$  como núcleo, y
- 35 B-1b) aproximadamente de 0,6 a 2,8 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes B-1a) y B-1b) de sales de carboxilato (sales de Na o Mg de los ácidos emulsionantes usados en las etapas (i) y (ii)).

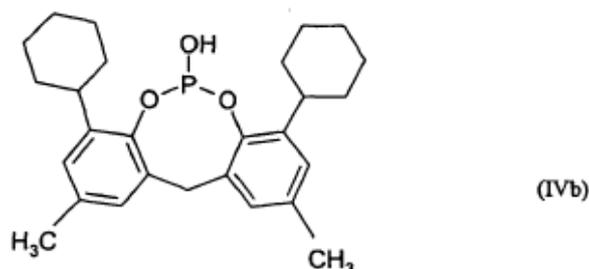
El valor de pH de una dispersión de este componente B-1 resultante en agua destilada (10 % en peso de B-1 suspendido en agua destilada) se encontraba a pH = 8 a 9 (es decir en el intervalo básico).

Componente B-2 (comparación)

- 40 Polímero de injerto comparable con B-1, sin embargo precipita en medio ácido usando una mezcla de sulfato de magnesio-ácido acético. El valor de pH de una dispersión de este polímero de injerto en agua destilada (10 % en peso de B-2 suspendido en agua destilada) se encuentra a pH 6 a 7 y con ello en el intervalo ligeramente ácido.

Componente C

Éster de ácido fosforoso de bis-(2-hidroxi-3-ciclohexil-5-metil-fenil)-metano (fórmula IVb).

Componente D

- 5 Copolímero de estireno/acrilonitrilo con una proporción en peso de estireno/acrilonitrilo del 76:24 % en peso y un peso molecular promedio Pm de 100.000 g/mol (medición por CPG en dimetilformamida a 20 °C).

Componente E

- 10 E-1: estabilizador térmico, Irganox® 1076, empresa Ciba Speciality Chemicals  
 E-2: estabilizador térmico, Irganox® B 900, empresa Ciba Speciality Chemicals  
 E-3: tetraestearato de pentaeritritol como lubricante/agentes de desmoldeo  
 E-4: negro de carbono Black Pearls 800, empresa Cabot

Preparación y pruebas de las masas moldeables

- 15 En una prensa extrusora de doble husillo (ZSK-25) (empresa Werner und Pfeleiderer) o en una amasadora interna de 1,3 l se preparan las composiciones expuestas en las tablas 1-3 a temperaturas de 220 °C a 270 °C y se granulan a continuación. Los granulados fabricados se procesaron en una máquina para moldear por inyección (empresa Arburg) a temperaturas de fusión de 260 °C o 300 °C y una temperatura de la herramienta de 80 °C para obtener probetas de dimensión 80 mm x 10 mm x 4 mm.

Para la caracterización de las propiedades de las probetas se emplean los siguientes procedimientos:

- 20 La tenacidad a bajas temperaturas se evalúa por medio de la resistencia al choque en la probeta entallada IZOD medida de acuerdo con la norma ISO 180-1A a -20 °C en probetas que se prepararon a una temperatura de fusión de 260 °C en el moldeo por inyección.

- 25 Como medida para la estabilidad frente a productos químicos de piezas moldeadas por inyección en condiciones de procesamiento críticas sirve la estabilidad frente a fisuras por esfuerzo (ESC) en aceite de colza a temperatura ambiente. Se determina el tiempo hasta la ruptura inducida por fisuras por esfuerzo de una probeta inyectada a 300 °C de temperatura de masa de dimensión 80 mm x 10 mm x 4 mm, que se solicita por medio de un patrón de tensión con una extensión de fibras externas del 2,4 % y se sumerge completamente en el medio. La medición se realiza en cumplimiento con la norma ISO 4599.

- 30 Como medida para la estabilidad frente a la hidrólisis de las composiciones preparadas sirve la modificación de la MVR medida a 260 °C con una carga de estampación de 5 kg según la norma ISO 1133 con un almacenamiento de 7 días del granulado a 95 °C y un 100 % de humedad del aire relativa. A este respecto se calcula el aumento del valor de MVR en comparación con el valor de MVR antes del correspondiente almacenamiento como  $\Delta MVR(\text{hidrólisis})$ , que se define mediante la siguiente fórmula.

$$\Delta MVR(\text{hidrólisis}) = \frac{MVR(\text{ tras almacenamiento }) - MVR(\text{ antes del almacenamiento })}{MVR(\text{ antes del almacenamiento })} \cdot 100\%$$

- 35 Como medida para la estabilidad térmica de las composiciones preparadas sirve la iMVR medida a 300 °C con una carga de estampación de 5 kg según la norma ISO 1133 tras un tiempo de puesta a disposición a la temperatura de medición de 15 minutos.

# ES 2 428 332 T3

Tabla 1: composiciones y sus propiedades

Composición	1	2	3	4
[partes en peso]	(Comp.)			(Comp.)
A (policarbonato)	43	43	43	43
B-1 (injerto - básico)	24	24	24	-
B-2 (injerto - ácido)	-	-	-	24
C (compuesto de ácido fosfórico)	-	0,15	0,15	-
D (SAN)	33	33	33	33
E-1 (antioxidante)	0,10	0,10	0,10	0,10
E-2 (estabilizador de fosfito neutro)	0,15	-	-	0,15
E-3 (PETS)	0,75	0,75	0,75	0,75
E-4 (negro de carbono)	-	-	0,75	0,75
<b>Propiedades</b>				
delta MVR(hidrólisis) [ml/10 min]	15	11	10	15
iMVR (300 °C/5 kg/15 min) [ml/10 min]	130	51	40	47
ak(-20 °C) [kJ/m2]	n.m.	n.m.	25	22
ESC (aceite de colza, 2,4 %; tiempo hasta rotura) [h]	n.m.	n.m.	2,1	1,0
n.m. = no medido				

Tabla 2: composiciones y sus propiedades

Composición	5	6	7
[partes en peso]		(Comp.)	(Comp.)
A (policarbonato)	58	58	58
B-1 (injerto - básico)	18	-	-
B-2 (injerto - ácido)	-	18	18
C (compuesto de ácido fosfórico)	0,12	-	0,12
D (SAN)	24	24	24
E-1 (antioxidante)	0,10	0,10	0,10
E-2 (estabilizador de fosfito neutro)	-	0,12	-
E-3 (PETS)	0,75	0,75	0,75
E-4 (negro de carbono)	0,75	0,75	0,75
<b>Propiedades</b>			
delta MVR(hidrólisis)	12	18	30
iMVR (300 °C/5 kg/15 min)	52	64	n.m.
ak(-20 °C) [kJ/m2]	27	24	n.m.
ESC (aceite de colza, 2,4 %; tiempo hasta rotura) [h]	2,3	1,0	n.m.
n.m. = no medido			

Tabla 3: composiciones y sus propiedades

Composición	8	9	10	11
[partes en peso]	(Comp.)			(Comp.)
A (policarbonato)	70	70	70	70
B-1 (injerto - básico)	14	14	14	-
B-2 (injerto - ácido)	-	-	-	14
C (compuesto de ácido fosfórico)	-	0,10	0,10	-
D (SAN)	16	16	16	16
E-1 (antioxidante)	0,10	0,10	0,10	0,10
E-2 (estabilizador de fosfito neutro)	0,10	-	-	0,10
E-3 (PETS)	0,75	0,75	0,75	0,75
E-4 (negro de carbono)	-	-	0,75	0,75
<b>Propiedades</b>				
delta MVR(hidrólisis)	5	14	13	17
iMVR (300 °C/5 kg/15 min)	153	67	58	70
ak(-20 °C) (kJ/m <sup>2</sup> )	n.m.	n.m.	29	25
ESC (aceite de colza, 2,4 %; tiempo hasta rotura) [h]	n.m.	n.m.	2,0	1,5
n.m. = no medido				

- 5 Los ejemplos en las tablas 1 a 3 muestran que tales composiciones de policarbonato, que están modificadas a resistencia elevada a los choques con polímeros de injerto preparados en el procedimiento por emulsión, presentan sorprendentemente entonces una combinación de estabilidad frente a la hidrólisis y térmica mejorada con al mismo tiempo buena tenacidad a bajas temperaturas y estabilidad frente a productos químicos, cuando el polímero de injerto por emulsión (al contrario de la enseñanza del estado de la técnica (véase por ejemplo el documento EP 900 827 B1)) se precipitó y se procesó no en medio ácido, sino más bien en medio básico, y por consiguiente contiene componentes básicos, siempre que la composición se establezca con un compuesto de fósforo ácido (ejemplos 2, 3, 5, 9 y 10).
- 10 Las composiciones, en las que se usan polímeros de injerto por emulsión para la modificación de la resistencia elevada a los choques, que se precipitaron en el medio ácido y están estabilizadas con estabilizador de fosfito neutro, muestran en comparación con composiciones de acuerdo con la invención comparables peores estabilidad frente a la hidrólisis y térmica, estabilidad frente a productos químicos y tenacidad a bajas temperaturas (V4, V6 y V11). Si tales composiciones con polímeros de injerto por emulsión, que se precipitaron en el medio ácido, se estabilizan adicionalmente con compuestos de fósforo ácidos, entonces se observa un empeoramiento drástico posterior de la estabilidad frente a la hidrólisis (V7).
- 15

Las composiciones, en las que se precipitó el polímero de injerto por emulsión en medio básico y que están estabilizadas con estabilizador de fosfito neutro, muestran en comparación con composiciones de acuerdo con la invención comparables según lo esperado una estabilidad térmica deficiente (V1 y V8).

20

## REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene
- A) policarbonato aromático o poliéstercarbonato aromático o mezclas de los mismos,  
B) una mezcla que contiene
- 5 Ba) al menos un polímero de injerto preparado en polimerización por emulsión y  
Bb) al menos una sal de carboxilato,
- presentando esta mezcla suspendida en agua destilada como suspensión al 10 % en peso un valor de pH de >7,  
C) al menos un compuesto de fósforo ácido con al menos una funcionalidad P-OH.
- 10 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene
- A) de 10 a 99,5 partes en peso (con respecto a la suma de los componentes A + B + D) de policarbonato aromático o poliéstercarbonato aromático o mezclas de los mismos,  
B) de 0,5 a 60 partes en peso (con respecto a la suma de los componentes A + B + D) de una mezcla que contiene
- 15 Ba) al menos un polímero de injerto preparado en polimerización por emulsión y  
Bb) al menos una sal de carboxilato,
- presentando esta mezcla suspendida en agua destilada como suspensión al 10 % en peso un valor de pH de >7,  
C) de 0,001 a 1 partes en peso (con respecto a la suma de los componentes A + B + D) al menos de un  
20 compuesto de fósforo ácido con al menos una funcionalidad P-OH,  
D) de 0 a 60 partes en peso (con respecto a la suma de los componentes A + B + D) de un polímero seleccionado del grupo de los (co)polímeros vinílicos, poliésteres y (co)polímeros vinílicos modificados con caucho que son distintos al componente B,  
E) de 0 a 40 partes en peso (con respecto a la suma de los componentes A + B + D) de aditivos poliméricos,
- 25 usándose los componentes B y C en la proporción de 30:1 a 2000:1.
3. Composición de acuerdo con la reivindicación 2, que contiene
- D) de 0,5 a 40 partes en peso (con respecto a la suma de los componentes A + B + D) de un polímero seleccionado del grupo de los (co)polímeros vinílicos, poliésteres y (co)polímeros vinílicos modificados con caucho que son distintos al componente B,  
30 E) de 0,1 a 30 partes en peso (con respecto a la suma de los componentes A + B + D) de aditivos poliméricos.
4. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que la sal de carboxilato de acuerdo con el componente Bb) es una sal de metal alcalino y/o de metal alcalinotérreo de un ácido carboxílico con 10 a 30 átomos de carbono.
5. Composición de acuerdo con la reivindicación 4, en la que la sal de carboxilato de acuerdo con el componente Bb) es una sal de metal alcalino y/o de metal alcalinotérreo de un ácido resínico o de un derivado de ácido resínico.
- 35 6. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el componente B suspendido en agua destilada como suspensión al 10 % en peso presenta un valor de pH de 7,5 a 9.
7. Composición de acuerdo con la reivindicación 2, que contiene como componente D) polímero preparado en polimerización en masa, en solución o en suspensión seleccionado del grupo constituido por (co)polímeros vinílicos y (co)polímeros vinílicos modificados con caucho.
- 40 8. Composición de acuerdo con la reivindicación 2, que contiene
- de 40 a 75 partes en peso (con respecto a la suma de los componentes A + B + D) de componente A,  
de 3 a 30 partes en peso (con respecto a la suma de los componentes A + B + D) de componente B,  
de 0,005 a 0,3 partes en peso (con respecto a la suma de los componentes A + B + D) de componente C,  
de 5 a 40 partes en peso (con respecto a la suma de los componentes A + B + D) de componente D,  
45 de 0,5 a 20 partes en peso (con respecto a la suma de los componentes A + B + D) de componente E.
9. Composición de acuerdo con la reivindicación 8, en la que los componentes B y C se usan en la proporción de 80:1 a 800:1.
10. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el componente B puede obtenerse según un procedimiento,
- 50 (i) en el que en una primera etapa de procedimiento en polimerización por emulsión se prepara una base de

injerto Ba.2,

(ii) ésta se hace reaccionar en una segunda etapa de procedimiento en polimerización por emulsión con al menos un monómero vinílico Ba.1 en una reacción de injerto, en el que la reacción de injerto se realiza a un valor de pH de >7, en el que se añaden dado el caso aditivos tales como por ejemplo estabilizadores y antioxidantes, preferentemente como emulsión o dispersión acuosa,

(iii) en el que en al menos una de las etapas de procedimiento (i) a (ii) se usa una sal de carboxilato Bb) como emulsionante, dado el caso en combinación con otras sustancias tensioactivas distintas de las sales de carboxilato Bb),

(iv) en el que la precipitación del látex del polímero de injerto se realiza o bien en medio básico, es decir a un valor de pH >7, o bien en aquellas condiciones, dado el caso también ligeramente ácidas, que no conducen a ninguna neutralización completa de componentes básicos ya existentes, y

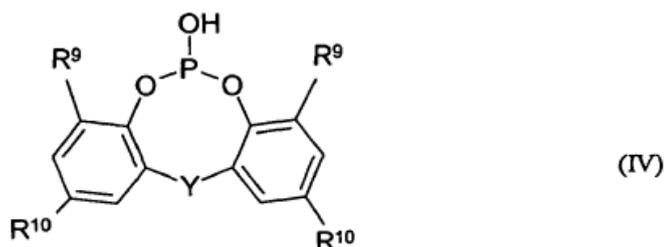
(v) en el que la sal de carboxilato usada como emulsionante durante el procesamiento posterior del látex del polímero de injerto permanece en el polímero de injerto o bien se elimina sólo parcialmente del polímero de injerto.

11. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el componente C) se selecciona de al menos un compuesto del grupo constituido por

ácido orto-fosfórico,  
 ácido meta-fosfórico,  
 ácido oligofosfórico,  
 ácido fosforoso,  
 $P(O)(OH)(OR^7)(OR^8)$ ,  
 $P(O)(OH)R^7(OR^8)$ ,  
 $P(O)(OH)R^7R^8$ ,  
 $P(O)(OH)_2(OR^7)$ ,  
 $P(O)(OH)_2R^7$ ,  
 $P(OH)(OR^7)(OR^8)$ ,  
 $P(OH)(OR^7)R^8$ ,  
 $P(OH)R^7R^8$ ,  
 $P(OH)_2(OR^7)$ , y  
 $P(OH)_2R^7$

así como productos de condensación del mismo tipo o de distinto tipo de estos compuestos, en los que  $R^7$  y  $R^8$  representan cualquier resto orgánico igual o distinto, pudiendo estar unidos los restos  $R^7$  y  $R^8$  también a un resto cíclico.

12. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el componente C) es un compuesto de acuerdo con la fórmula (IV),

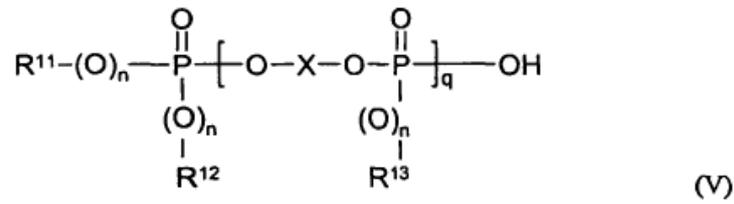


en la que

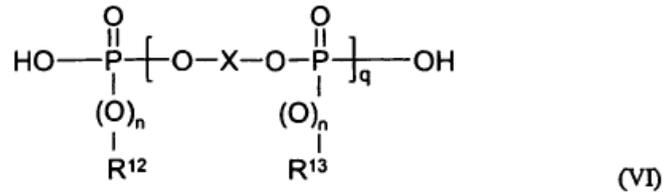
$R^9$  y  $R^{10}$  significan independientemente entre sí alquilo  $C_1$  a  $C_9$ , cicloalquilo  $C_5$  a  $C_6$  dado el caso sustituido, arilo  $C_6$  a  $C_{10}$  o aralquilo  $C_7$  a  $C_{12}$ , e

Y significa S o  $CZ^1Z^2$ , en el que  $Z^1$  y  $Z^2$  independientemente entre sí representan H, alquilo  $C_1$  a  $C_6$ , ciclohexenilo o ciclohexilo.

13. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que el componente C) se selecciona de al menos un compuesto del grupo constituido por compuestos de las estructuras (V)



y compuestos de las estructuras (VI),



en las que

- 5  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$  y  $\text{R}^{13}$  significan independientemente entre sí respectivamente alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$  dado el caso halogenado, respectivamente cicloalquilo  $\text{C}_5$  a  $\text{C}_6$  dado el caso sustituido con alquilo y/o halógeno, arilo  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{20}$  o aralquilo  $\text{C}_7$  a  $\text{C}_{12}$ ,  
 $n$  significa independientemente entre sí 0 ó 1,  
 $q$  significa de 0 a 30 y
- 10 X significa un resto aromático de uno o varios núcleos con 6 a 30 átomos de C, o un resto alifático lineal o ramificado con 2 a 30 átomos de C, que puede estar sustituido con OH y puede contener hasta 8 enlaces éter.
14. Cuerpo moldeado que contiene una composición según una de las reivindicaciones 1 a 13.
15. Cuerpo moldeado según la reivindicación 14, **caracterizado porque** el cuerpo moldeado es una pieza de un vehículo, vehículo sobre carriles, avión o embarcación o una lámina, un perfil o una pieza de carcasa.