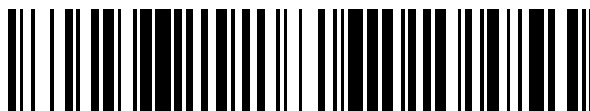


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 440 749**

51 Int. Cl.:

**C08L 25/12** (2006.01)

**C08L 55/02** (2006.01)

**C08L 69/00** (2006.01)

**C08L 83/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2009 E 09767987 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2013 EP 2382266**

54 Título: **Composiciones de policarbonato de resiliencia modificada**

30 Prioridad:

**23.12.2008 DE 102008062904**

**23.01.2009 DE 102009005762**

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

**30.01.2014**

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH**

**(100.0%)**

**Alfred-Nobel-Strasse 10**

**40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**FELDERMANN, ACHIM;**

**WENZ, ECKHARD;**

**SEIDEL, ANDREAS y**

**AVTOMONOV, EVGENY**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 440 749 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 de resiliencia modificada

5 La presente invención se refiere a composiciones de policarbonato de resiliencia modificada que contienen un primer polimerizado de injerto que contiene caucho compuesto de acrilato de silicona como base de injerto, en donde la proporción de caucho de silicona es del 65 - 95 % en peso (referido a la base de injerto), y un segundo polimerizado de injerto, que contiene copolímero libre, es decir, no unido químicamente con el caucho con un peso molecular ponderado medio de 60000 a 150000 g/mol, al uso de las composiciones de policarbonato para producir cuerpos moldeados y los cuerpos moldeados en sí.

10 El documento US 2002/077417 A1 divulga composiciones ignífugas que contienen (a) policarbonato, (b) polímero de injerto con un caucho compuesto de acrilato de silicona, en donde la relación de silicona a acrilato es de 99:1 a 1:99, (c) eventualmente relleno como, por ejemplo, talco, (d) ésteres de ácido fosfórico como agentes ignífugos, (e) eventualmente otros aditivos como, por ejemplo, ABS, SAN y agentes antigoteo. Como ejemplos se divulgan composiciones que contienen Metablen<sup>®</sup> S-2001, que es un polímero de injerto con una base de injerto de caucho compuesto de silicoacrilato de n-butilo, que está compuesto por aproximadamente 17 % en peso de metacrilato de metilo, aproximadamente 9 % en peso de organosiloxano y aproximadamente 74 % en peso de acrilato de butilo. Pero el documento US 2002/077417 A1 no divulga composiciones que contienen un polimerizado de injerto con un caucho compuesto de acrilato de silicona como base de injerto, en donde la proporción de caucho de silicona es del 65 - 95 % en peso (referido a la base de injerto).

20 El documento JP-A 08-259791 divulga composiciones ignífugas que contienen policarbonato y un caucho de acrilato de silicona con un 30-99 % de siloxano.

El documento JP-A 2000-017136 divulga composiciones que contienen policarbonato, 1 a 40 % en peso de ésteres de ácido fosfórico oligoméricos y polímero de injerto con una base de injerto de caucho de acrilato de silicona, que contiene 60-99 % en peso de poliorganosiloxano, eventualmente politetrafluoroetileno y eventualmente talco.

25 El documento JP-A 2002-069282 divulga composiciones que contienen policarbonato, caucho compuesto (como, por ejemplo, Metablen<sup>®</sup> SX-005), ésteres de ácido fosfórico oligomérico, aceite de silicona, eventualmente politetrafluoroetileno y eventualmente aditivos.

30 El documento WO-A 00/39210 divulga composiciones que contienen policarbonato, copolímero, ésteres de ácido fosfórico oligomérico, polímero de injerto (por ejemplo, Metablen S-2001) con un caucho de acrilato de silicona como base de injerto, en donde la proporción de poliorganosiloxano es del 3 % en peso al 90 % en peso, eventualmente politetrafluoroetileno y una sustancias reforzadora como, por ejemplo, talco.

El documento EP-A 0 641 827 divulga composiciones que contienen policarbonato aromático, polímero de injerto de monómero de vinilo en caucho de dieno, ésteres de ácido fosfórico, politetrafluoroetileno, relleno inorgánico como, por ejemplo, talco y caucho compuesto de caucho de silicona y acrilato.

35 El documento JP-A 073 16409 divulga composiciones que contienen policarbonato, ésteres de ácido fosfórico, polímero de injerto con un caucho de acrilato de silicona como base de injerto, en donde la proporción de poliorganosiloxano es del 1- 99 % en peso y la proporción de caucho de poli(met)acrilato de alquilo es del 99 - 1 % en peso.

40 Los documentos antes mencionados del estado de la técnica no divulgan, sin embargo, composiciones que contienen un segundo polimerizado de injerto que contiene copolímero libre, es decir, no unido químicamente con el caucho con un peso molecular ponderado medio de 60000 a 150000.

Es objetivo de la presente invención proporcionar masas moldeadas de policarbonato con resiliencia modificada con una combinación óptima de buena elongación a la rotura, buena resistencia a la hidrólisis y baja viscosidad de fusión.

Así, se encontró sorprendente que las composiciones que contienen

45 A) 60 a 80 partes en peso (en cada caso referido a la suma de las partes en peso de los componentes A + B + C + D) de policarbonato aromático y/o poliester carbonato aromático,

50 B) 8 a 13 partes en peso Teile (en cada caso referido a la suma de las partes en peso de los componentes A + B + C + D) de un primer polimerizado de injertos, caracterizado porque la base de injerto es un caucho compuesto de acrilato de silicona, en una forma de realización preferente caucho de silicona y caucho de poli(met)acrilato de alquilo que se interpenetran, en donde la proporción de caucho de silicona es del 65 - 95 % en peso, preferentemente del 75 a 95 % en peso, en especial del 80 a 95 % en peso (referido a la base de injerto),

C) 3 a 7 partes en peso (referido a la suma de las partes en peso de los componentes A + B + C + D) de un segundo polimerizado de injerto, que contiene copolímero libre, es decir, no unido químicamente con el caucho

con un peso molecular ponderado medio de 60000 a 150000 g/mol, preferentemente 70000 a 130000 g/mol, con preferencia especial, 70 000 a 90 000 g/mol,

5 D) 0 a 20 partes en peso, preferentemente 0 a 16 partes en peso, con preferencia especial, 3 a 16 partes en peso (referido a la suma de las partes en peso de los componentes A + B + C + D) de uno o varios polímeros seleccionados del grupo compuesto por (co)polimerizado de vinilo libre de caucho y tereftalato de polialquileno,

E) 0 a 50 partes en peso, preferentemente 0,5 a 25 partes en peso, con preferencia especial, 0,5 a 5 partes en peso (en cada caso referido a la suma de las partes en peso de los componentes A + B + C + D) de aditivos,

en las que la composición está libre de agentes ignífugos, y

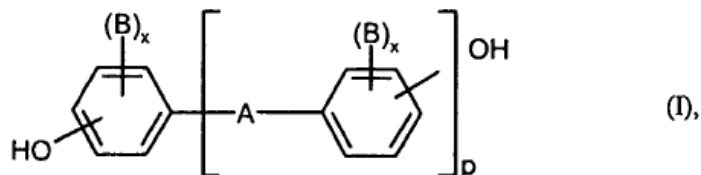
10 en las que todas las indicaciones de partes en peso en la presente solicitud están normalizadas de forma tal que la suma de las partes en peso de los componentes A + B + C + D en la composición da 100, que resuelven el objetivo técnico antes mencionado.

### Componente A

15 Los policarbonatos aromáticos y/o poliéstercarbonatos aromáticos apropiados según la invención de acuerdo con el componente A son conocidos en la bibliografía o se pueden preparar de acuerdo con 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).

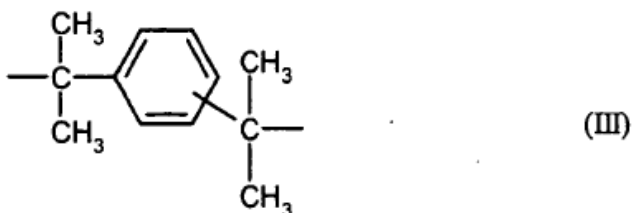
20 La preparación de policarbonatos aromáticos se realiza, por ejemplo, por reacción de difenoles con halogenuros de ácido carbónico, preferentemente, fosgeno y/o con dihalogenuros de ácido dicarboxílico aromáticos, preferentemente, dihalogenuros de ácido bencendicarboxílico, de acuerdo con el procedimiento de interfases, eventualmente usando interruptores de cadena, por ejemplo, monofenoles y eventualmente usando ramificadores trifuncionales o más de trifuncionales, por ejemplo, trifenoles o tetrafenoles. Asimismo, es posible una preparación por medio de un procedimiento de polimerización de la masa fundida por reacción de difenoles con, por ejemplo, difenilcarbonato.

25 Difenoles para la preparación de policarbonatos aromáticos y/o poliéstercarbonatos aromáticos son, preferentemente, aquellos de la fórmula (I)



en la que

30 A es un enlace simple, alquileno C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, alquilideno C<sub>2</sub> a C<sub>5</sub>, cicloalquilideno C<sub>5</sub> a C<sub>6</sub>, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, arileno C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, al que pueden estar condensados otros anillos aromáticos que contienen eventualmente heteroátomos, o un radical de la fórmula (II) o (III)



- B es, en cada caso, alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, preferentemente, metilo, halógeno, preferentemente, cloro y/o bromo
- x es, en cada caso de modo independiente entre sí, 0, 1 o 2,
- p es 1 o 0, y
- 5 R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> representa, seleccionable individualmente para cada X<sup>1</sup>, de modo independiente entre sí, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, preferentemente, hidrógeno, metilo o etilo,
- X<sup>1</sup> es carbono y
- m es un número entero de 4 a 7, preferentemente de 4 o 5, con la condición de que en al menos un átomo X<sup>1</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son al mismo tiempo alquilo.
- 10 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 a,a-bis-(hidroxifenil)-diisopropil-bencenos, así como sus derivados de núcleo bromado y/o de núcleo clorado. Difenoles de especial preferencia 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, 4,4'-dihidroxidifenilsulfuro, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, así como sus derivados di- y tetrabromados o clorados tales como, por
- 15 ejemplo, 2,2-bis(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano o 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano. Se prefiere en especial el 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol-A). Se pueden usar los difenoles de modo individual o como cualquier mezcla. Los difenoles se conocen en la bibliografía o se pueden adquirir por medio de procedimientos conocidos de la bibliografía.
- 20 Interruptores de cadena apropiados para la preparación de los policarbonatos aromáticos termoplásticos son, por ejemplo, fenol, p-clorofenol, p-ter.-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, pero también alquifenoles de cadena larga como 4-[2-(2,4,4-trimetilpentil)]-fenol, 4-(1,3-tetrametilbutil)-fenol de acuerdo con el documento DE-A 2 842 005 o monoalquifenoles o dialquifenoles con un total de 8 a 20 átomos de carbono en los sustituyentes de alquilo como
- 25 3,5-di-ter.-butilfenol, p-iso-octilfenol, p-ter.-octilfenol, p-dodecilfenol y 2-(3,5-dimetilheptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol. La cantidad de interruptores de cadena por usar es en general de entre el 0,5 % en moles y el 10 % en moles, respecto de la suma molar de los correspondientes difenoles usados.
- Los policarbonatos aromáticos termoplásticos tienen pesos moleculares ponderados medios (M<sub>w</sub>, medidos, por ejemplo, por GPC, ultracentrífuga o medición de luz dispersa) de 10.000 a 200.000 g/mol, preferentemente, 15.000 a 80.000 g/mol, con preferencia especial, 24.000 a 32.000 g/mol.
- 30 Los policarbonatos aromáticos termoplásticos se pueden ramificar de manera conocida, preferentemente, por la incorporación del 0,05 al 2,0 % en moles, respecto de la suma de los difenoles usados, en compuestos trifuncionales o más de trifuncionales, por ejemplo, aquellos con tres y más grupos fenólicos.
- 35 Son apropiados tanto homopolicarbonatos como también copolicarbonatos. Para la preparación de los copolicarbonatos según la invención de acuerdo con el componente A, se pueden usar también del 1 al 25 % en peso, preferentemente, del 2,5 al 25 % en peso, respecto de la cantidad total de los difenoles usados, de polidiorganosiloxanos con grupos terminales de hidroxiariloxi. Son conocidos (documento US 3 419 634) y se pueden preparar de acuerdo con procedimientos conocidos en la bibliografía. La preparación de copolicarbonatos

que contienen polidiorganosiloxanos se describe en el documento DE-A 3 334 782.

Policarbonatos preferentes son, además de los bisfenol-A-homopolicarbonatos, los copolicarbonatos de bisfenol-A con hasta el 15 % en moles, respecto de las sumas molares de difenoles, otros difenoles mencionados como preferentes o especialmente preferentes, en especial 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.

- 5 Dihalogenuros de ácido dicarboxílico aromáticos para la preparación de poliester carbonatos aromáticos son, preferentemente, los dicloruros diácidos del ácido isoftálico, ácido tereftálico, éter difenílico del ácido 4,4'-dicarboxílico y el ácido naftalen-2,6-dicarboxílico. Se prefieren en especial las mezclas de los dicloruros diácidos del ácido isoftálico y del ácido tereftálico en la relación de entre 1:20 y 20:1.

- 10 En la preparación de los poliester carbonatos, se usan adicionalmente un halogenuro de ácido carbónico, preferentemente, fosgeno, como derivados de ácidos bifuncionales.

Como interruptores de cadena para la preparación de los poliester carbonatos aromáticos se tienen en cuenta, además de los monofenoles ya mencionados, sus ésteres de ácido clorocarbónico, así como los cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos aromáticos que pueden estar sustituidos 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.

- 15 La cantidad de interruptores de cadena es en cada caso del 0,1 al 10 % en moles, respecto de moles de difenilo en el caso de los interruptores de cadena y de moles de dicloruro de ácido dicarboxílico en el caso de los interruptores de cadena de cloruro de ácido monocarboxílico.

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

- 20 Los poliester carbonatos aromáticos pueden ser tanto lineales como ramificados de modo conocido (véase al respecto los documentos DE-A 2 940 024 y DE-A 3 007 934).

- 25 Como agentes de ramificación se pueden usar, por ejemplo, cloruros de ácido carboxílico trifuncionales o más tales como tricloruro de ácido trimesínico, tricloruro de ácido cianúrico, tetracloruro de ácido 3,3',4,4'-benzofenon-tetracarboxílico, tetracloruro de ácido 1,4,5,8-naptalintetracarboxílico o tetracloruro de ácido piromelítico, en cantidades del 0,01 al 1,0 % en moles (respecto de dicloruros de ácido dicarboxílico usados) o fenoles trifuncionales o más tales como floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hept-2-en-4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptan-1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-bencenol, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis[4,4-bis(4-hidroxi-fenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, 2,6-bis(2-hidroxi-5-metil-bencil)-4-metil-fenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxifenil-isopropil]-fenoxi)-metano, 1,4-bis[4,4'-dihidroxitri-fenil]-metil]-benceno, en cantidades del 0,01 al 1,0 % en moles respecto de los difenoles usados. Los agentes de ramificación fenólicos se pueden disponer con los difenoles, los agentes de ramificación de cloruro de ácido se pueden incorporar junto con los dicloruros de ácido.

- 35 En los poliester carbonatos aromáticos termoplásticos, la proporción de unidades estructurales de carbonato puede variar de cualquier forma. Preferentemente, la proporción de grupos carbonato es de hasta el 100 % en moles, en especial de hasta el 80 % en moles, con preferencia especial, de hasta el 50 % en moles, respecto de la suma de grupos éster y de grupos carbonato. Tanto la proporción de éster como de carbonato de los poliester carbonatos aromáticos puede estar presente en forma de bloques o distribuida estadísticamente en el policondensado.

La viscosidad relativa de la solución ( $\eta_{rel}$ ) de los policarbonatos y poliester carbonatos aromáticos está en el intervalo de 1,18 a 1,4, preferentemente, de 1,20 a 1,32 (medida en soluciones de 0,5 g de policarbonato o poliester carbonato en 100 ml de solución de cloruro de metileno a 25 °C).

- 40 Los policarbonatos y poliester carbonatos aromáticos termoplásticos se pueden usar solos o en cualquier mezcla.

### **Componente B**

El componente B comprende preferentemente uno o varios polimerizados de injerto de

- B.1 5 al 95 % en peso, preferentemente del 10 al 90 % en peso, en especial del 10 al 50 % en peso de uno o varios monómeros de vinilo en
- 45 B.2 95 al 5 % en peso, preferentemente del 90 al 10 % en peso, en especial del 50 al 90 % en peso de uno o varios cauchos compuestos de acrilato de silicona como base de injerto, en donde el caucho de acrilato de silicona contiene
- B.2.1 65 al 95 % en peso, preferentemente del 75 al 95 % en peso, en especial del 80 al 95 % en peso de caucho de silicona y
- 50 B.2.2 5 al 35 % en peso, preferentemente del 5 al 25, en especial del 5 al 20 % en peso de caucho de poli(met)acrilato de alquilo,

en el que los dos componentes de caucho mencionados B.2.1 y B.2.2 en el caucho compuesto en una forma de realización preferente se interpenetran de tal modo que no se pueden separar esencialmente entre sí.

Los copolimerizados de injerto B se preparan por polimerización radicalica, por ejemplo, por polimerización en emulsión, suspensión, solución o masa, preferentemente por polimerización en emulsión.

- 5 En una forma de realización preferente, los polimerizados de injerto presentan una estructura de núcleo-cáscara con un núcleo de caucho y una cáscara de resina de polímero de vinilo.

10 Monómeros B.1 apropiados son monómeros de vinilo tales como compuestos vinilaromáticos y/o compuestos vinilaromáticos con núcleo sustituido (tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno), éster de alquilo ( $C_1$ - $C_8$ ) de ácido metacrílico (tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de alilo), éster de alquilo ( $C_1$ - $C_8$ ) de ácido acrílico (tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo), ácidos orgánicos (tales como ácido acrílico, ácido metacrílico) y/o cianuros de vinilo (como acrilonitrilo y metacrilonitrilo) y/o derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo, anhídrido de ácido maleico y N-fenil-maleinimida). Estos monómeros de vinilo se pueden usar solos o en mezclas de al menos dos monómeros.

15 Monómeros B.1 preferentes están seleccionados de al menos uno de los monómeros estireno,  $\alpha$ -metilestireno, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y acrilonitrilo. Se prefiere usar en especial como monómero B.1 una mezcla de estireno y acrilonitrilo o también metacrilato de metilo. En una forma de realización de especial preferencia, es usa como monómero B.1 metacrilato de metilo.

20 La temperatura de transición vítrea de la base de injerto B.2 es  $< 10$  °C, preferentemente  $< 0$  °C, con preferencia especial  $< -20$  °C. La base de injerto B.2 tiene en general un tamaño medio de partícula (valor  $d_{50}$ ) de 0,05 a 10  $\mu\text{m}$ , preferentemente 0,06 a 1  $\mu\text{m}$ , con preferencia especial, 0,08 a 0,5  $\mu\text{m}$ , en especial 0,08 a 0,25  $\mu\text{m}$ .

El tamaño de partícula medio  $d_{50}$  es el diámetro por encima y por debajo del cual está el 50 % en peso de las correspondientes partículas. Se puede determinar por medio de medición con ultracentrífuga (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid. Z. y Z. Polymere 250 (1972), 782-796).

25 Como bases de injerto B.2 son apropiadas según la invención cauchos de acrilato de silicona con alto contenido de silicona. Estos cauchos de acrilato de silicona son cauchos compuestos de sitios de injerto activo que contienen del 65 al 95 % en peso, preferentemente del 75 al 95 % en peso, en especial del 80 al 95 % en peso de proporción de caucho de silicona y del 5 al 35 % en peso, preferentemente del 5 al 25, en especial del 5 al 20 % en peso de proporción de caucho de poli(met)acrilato de alquilo, en donde los dos componentes de caucho mencionados en el caucho compuesto interpenetran entre sí en una forma de realización preferente de modo tal que no se pueden separar esencialmente entre sí.

30 Los cauchos de acrilato de silicona son conocidos y se describen, por ejemplo, en los documentos US 5.807.914, EP 430134 y US 4888388.

35 Componentes de caucho de silicona apropiados de los cauchos de acrilato de silicona son cauchos de silicona con sitios de injerto activo, cuyo procedimiento de preparación se describe por ejemplo en los documentos US 2891920, US 3294725, DE-OS 3 631 540, EP 249964, EP 430134 y US 4888388.

El caucho de silicona se usa preferentemente por polimerización en emulsión en la que se usan componentes monoméricos de siloxano, agentes humectantes o de ramificación (IV) y eventualmente agentes de injerto (V).

40 Como componentes monoméricos de siloxano se usan, como ejemplo y preferentemente, dimetilsiloxano u organosiloxanos cíclicos con por lo menos 3 miembros del anillo, preferentemente 3 a 6 miembros del anillo, como, por ejemplo, y preferentemente, hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano, trimetil-trifenil-ciclotrisiloxanos, tetrametil-tetrafenil-ciclotetrasiloxanos, octafenilciclotetrasiloxano. Los monómeros de organosiloxano se pueden usar solos o en forma de mezclas con 2 o más monómeros. El caucho de silicona contiene preferentemente no menos del 50 % en peso y con preferencia especial, no menos del 60 % en peso de organosiloxano, referido al peso total del componente de caucho de silicona.

45 Como agentes humectantes o de ramificación (IV) se usan preferentemente agentes humectantes a base de silano con una funcionalidad de 3 o 4, con preferencia especial, de 4. A modo de ejemplo y preferentemente se han de mencionar: trimetoximetilsilano, trietoxifenilsilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetra-n-propoxisilano y tetrabutoxisilano. El agente humectante se puede usar solo o en mezcla de dos o varios. Se prefiere en especial el tetraetoxisilano.

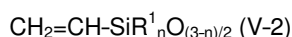
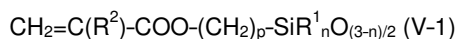
50 El agente humectante se usa en un intervalo de cantidad de entre el 0,1 y el 40 % en peso, referido al peso total del componente de caucho de silicona. La cantidad de agente humectante se selecciona de modo tal que el grado de hinchamiento del caucho de silicona medido en tolueno es de entre 3 y 30, preferentemente, de entre 3 y 25, y con preferencia especial, de entre 3 y 15. El grado de hinchamiento se define como la relación en peso entre la cantidad

de tolueno que se absorbe por el caucho de silicona, cuando se satura con tolueno a 25 °C, y la cantidad de caucho de silicona en estado secado. El cálculo del grado de hinchamiento se describe en detalle en el documento EP 249964.

- 5 Cuando el grado de hinchamiento es inferior a 3, es decir, cuando el contenido de agente humectante es demasiado alto, el caucho de silicona muestra una elasticidad insuficiente. Cuando el índice de hinchamiento es mayor que 30, el caucho de silicona no puede formar una estructura de dominio en el polímero de matriz y, por ello, tampoco puede mejorar la resiliencia; entonces, el efecto sería similar a una adición simple de polidimetilsiloxano.

Los agentes humectantes tetrafuncionales se prefieren a los trifuncionales porque entonces el grado de hinchamiento se puede controlar más fácilmente dentro de los límites descritos.

- 10 Como agentes de injerto (V) son apropiados compuestos que son capaces de formar estructuras de las siguientes fórmulas:



o

- 15  $\text{HS}-(\text{CH}_2)_p\text{-SiR}^1_n\text{O}_{(3-n)/2} \text{ (V-3)},$

en las que

R<sup>1</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferentemente metilo, etilo o propilo, o fenilo,

R<sup>2</sup> representa hidrógeno o metilo,

n representa 0, 1 o 2 y

- 20 p es un número entero de 1 a 6.

Los acrililo- o metacrililooxisilanos son especialmente apropiados para formar la estructura (V-1) antes mencionada, y tienen una elevada eficacia para el injerto. De esta manera, se garantiza una formación efectiva de las cadenas de injerto y, así, se favorece la resiliencia de la composición resinosa resultante.

- 25 A modo de ejemplo y preferentemente, se han de mencionar: β-metacrililoxi-etildimetoximetil-silano, γ-metacrililoxi-propilmetoxidimetil-silano, γ-metacrililoxi-propildimetoximetil-silano, 1-metacrililoxi-propiltrimetoxi-silano, γ-metacrililoxi-propiletoxidietil-silano, γ-metacrililoxi-propildietoximetil-silano, δ-metacrililoxi-butildietoximetil-silano o mezclas de ellos.

Se prefiere usar del 0 al 20 % en peso de agente de injerto referido al peso total del caucho de silicona.

- 30 Componentes apropiados de caucho de poli(met)acrilato de alquilo de los cauchos de acrilato de silicona se pueden producir a partir de ésteres de alquilo de ácido metacrílico y/o ésteres de alquilo de ácido acrílico, un humectante (VI) y un agente de injerto (VII). En este caso, son ésteres de alquilo de ácido metacrílico y/o ésteres de alquilo de ácido acrílico de ejemplo y preferentes los ésteres de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, por ejemplo, ésteres de metilo, etilo, n-butilo, t-butilo, n-propilo, n-hexilo, n-octilo, n-laurilo y 2-etilhexilo; ésteres de halogelalquilo, preferentemente éster de halogen-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> como acrilato de cloroetilo, así como mezclas de estos monómeros. Se prefiere en especial el acrilato de n-butilo.

- 35 Como humectantes (VI) para el componente de caucho de poli(met)acrilato de alquilo del cauchos de acrilato de silicona se pueden usar monómeros con más de un enlace doble polimerizable. Los ejemplos preferentes de monómeros humectables son ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados con 3 a 8 átomos de C y alcoholes monovalentes insaturados con 3 a 12 átomos de C, o polioles saturados con 2 a 4 grupos OH y 2 a 20 átomos de C, como dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol y dimetacrilato de 1,4-butilenglicol. Los humectantes se pueden usar solos o en mezclas de al menos dos humectantes.

Agentes de injerto (VII) a modo de ejemplo y de preferencia son metacrilato de alilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo o mezclas de ellos. El metacrilato de alilo se puede usar también como humectante (VI). Los agentes de injerto se pueden usar solos o en mezclas de al menos dos agentes de injerto.

- 45 La cantidad de humectante (VI) y agente de injerto (VII) es del 0,1 al 20 % en peso, referido a todo el peso del componente de caucho de poli(met)acrilato de alquilo del caucho de acrilato de silicona.

Básicamente, el caucho de acrilato de silicona se puede producir por polimerización del caucho de silicona en una primera etapa de polimerización y el componente de caucho de acrilato se puede producir en una segunda etapa de polimerización como también en forma inversa.

El caucho de acrilato de silicona se produce en una forma de realización preferente preparando primero el caucho de silicona como látex acuoso. En este caso, el caucho de silicona se puede producir por polimerización en emulsión tal como se describe, por ejemplo, en los documentos US 2891920 y US 3294725. Para ello se combina una mezcla con organosiloxano, agente humectante y eventualmente agente de injerto bajo cizallamiento con agua, por ejemplo, con un homogeneizador, en presencia de un emulsionante preferentemente a base de ácido sulfónico como, por ejemplo, ácido alquilbencensulfónico o ácido alquilsulfónico, en donde la mezcla se polimeriza en el látex de caucho de silicona. Es particularmente apropiado un ácido de alquilbencensulfónico, ya que no sólo actúa como emulsionante, sino también como iniciador de la polimerización. En este caso, es ventajosa una combinación del ácido sulfónico con una sal metálica de un ácido alquilbencensulfónico o con una sal metálica de un ácido alquilsulfónico porque, de esta manera, se estabiliza el polímero durante la posterior polimerización de injerto.

Después de la polimerización, se termina la reacción neutralizando la mezcla de reacción añadiendo una solución alcalina acuosa, por ejemplo, añadiendo un hidróxido de sodio acuoso, hidróxido de potasio o solución de carbonato de sodio.

Este látex se acumula luego en la forma de realización preferente con los ésteres de alquilo de ácido metacrílico y/o ésteres de alquilo de ácido acrílico por usar, el humectante (VI) y dem agente de injerto (VII), y se realiza una polimerización. Se prefiere una polimerización en emulsión, iniciada radicalicamente, por ejemplo, por un iniciador de peróxido, azoico o redox. Se prefiere en particular el uso de un sistema iniciador redox, en especial un sistema iniciador de sulfoxilato por combinación con sulfato de hierro, tetraacetato de etilendiamina disódica, rongalita e hidropéroxido.

El agente de injerto (V), que se usa en la producción del caucho de silicona, lleva a que la proporción de caucho de poli(met)acrilato de alquilo se una covalentemente con la proporción de caucho de silicona. En la polimerización, ambos componentes de caucho se interpenetran, formando así el caucho compuesto que después de la polimerización ya no se puede separar en sus partes integrantes de componente de caucho de silicona y componente de caucho de poli(met)acrilato de alquilo.

Para la producción de los cauchos de injerto de acrilato de silicona B, se injertan los monómeros B.1 en la base de caucho B.2.

En este caso, se pueden usar por ejemplo los procedimientos de polimerización descritos en los documentos EP 249964, EP 430134 y US 4888388.

Por ejemplo, la polimerización de injerto se realiza después del siguiente procedimiento de polimerización: en una polimerización en emulsión iniciada radicalicamente de una o varias etapas, se polimerizan los monómeros de vinilo deseados B.1 sobre la base de injerto, que está presente como látex acuoso. La eficacia del injerto ha de ser aquí lo más alta posible y preferentemente es mayor o igual al 10 %. La eficacia del injerto depende probablemente del agente de injerto (V) o (VII) usado. Después de la polimerización para dar caucho de injerto de acrilato de silicona, se vierte el látex acuoso por ejemplo en agua caliente, donde previamente se habían disuelto sales metálicas tales como, por ejemplo, cloruro de calcio o sulfato de magnesio. En este caso, el caucho de injerto de acrilato de silicona se coagula y luego se puede separar y eventualmente lavar en una forma de realización preferente.

### **Componente C**

En el caso del componente C, se trata de uno o varios polimerizados de injerto de

C.1) 5 al 95 % en peso, preferentemente del 30 al 90 % en peso, con preferencia especial, del 80 al 90 % en peso, en especial del 85 al 90 % en peso referido al componente C de una mezcla de

C.1.1) 65 al 85 % en peso, preferentemente, del 70 al 80 % en peso referido a C.1 de al menos un monómero seleccionado del grupo de los compuestos vinilaromáticos (como, por ejemplo, estireno,  $\alpha$ -metilestireno), compuestos vinilaromáticos con núcleo sustituido (como, por ejemplo, p-metilestireno, p-cloroestireno) y éster de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) de ácido metacrílico (como, por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo) y

C.1.2) 15 al 35 % en peso, preferentemente del 20 al 30 % en peso referido a C.1 de al menos un monómero seleccionado del grupo de los cianuros de vinilo (como, por ejemplo, nitrilos insaturados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo), ésteres de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) de ácido (met)acrílico (como, por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo) y derivados (como, por ejemplo, anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo, anhídrido de ácido maleico y N-fenil-maleinimida) en

C.2) 95 al 5 % en peso, preferentemente del 70 al 10 % en peso, con preferencia especial, del 20 al 10 % en peso, en especial del 15 al 10 % en peso de al menos una base de injerto con una temperatura de transición vítrea de < 03 °C, preferentemente < -20 °C, en donde la base de injerto C.2) presenta en general un tamaño medio de partícula (valor d<sub>50</sub>) de 0,05 a 10 µm, preferentemente 0,1 a 5 µm, con preferencia especial, 0,15 a 2 µm, en especial de 0,5 a 1,5 µm.



El tamaño de partícula medio  $d_{50}$  es el diámetro por encima y por debajo del cual está el 50 % en peso de las correspondientes partículas. Se puede determinar por medio de medición con ultracentrífuga (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid. Z. y Z. Polymere 250 (1972), 782-796).

5 Monómeros C.1.1 preferentes se seleccionan de al menos uno de los monómeros estireno,  $\alpha$ -metilestireno y metacrilato de metilo, los monómeros C.1.2 preferentes se seleccionan de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido de ácido maleico y metacrilato de metilo. Los monómeros de especial preferencia son C.1.1 estireno y C.1.2 acrilonitrilo.

10 Bases de injerto C.2 apropiadas para los polimerizados de injerto C son, por ejemplo, cauchos de dieno, cauchos de copolímero de bloque de dieno-vinilo, cauchos de EP(D)M, es decir, aquellos a base de etileno / propileno y eventualmente cauchos de dieno, acrilato, poliuretano, silicona, cloropreno y etileno / acetato de vinilo, así como mezclas de tales cauchos a excepción de cauchos compuestos de silicio-acrilato.

15 Bases de injerto C.2 preferentes son cauchos de dieno seleccionados de al menos un caucho de dieno del grupo compuesto por caucho de butadieno, caucho de isopreno, copolimerizados de cauchos de dieno, copolimerizados de caucho de butadieno y otros monómeros copolimerizables (por ejemplo, de acuerdo con C.1.1 y C.1.2) y copolimerizados de caucho de isopreno y otros monómeros copolimerizables (por ejemplo, de acuerdo con C.1.1 y C.1.2). Se prefieren en especial el caucho de polibutadieno puro y el caucho de copolímero de bloque de estireno-butadieno.

20 La proporción de gel de los polimerizados de injerto es de al menos el 15 % en peso, preferentemente de al menos el 20 % en peso, con preferencia especial, del 20 al 40 % en peso (medido en acetona). El contenido de gel de los polimerizados de injerto se determina a 25 °C en un disolvente apropiado (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I y II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

25 Polimerizados C de especial preferencia son, por ejemplo, polimerizados de ABS producidos por polimerización radicalica (ABR en emulsión, masa, solución y suspensión), tal como se describen, por ejemplo, en el documento DE-A 2 035 390 (= US-PS 3 644 574) o en el documento DE-A 2 248 242 (= GB-PS 1 409 275) o bien en Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, vol. 19 (1980), p. 280 y siguientes. Los polimerizados C preferentes en especial son polimerizados ABS producidos en polimerización en masa, solución o suspensión. El polimerizado de injerto C comprende un copolimerizado libre, es decir, no unido químicamente con la base de caucho de C.1.1 y C.1.2, que se caracteriza porque se puede disolver en disolventes apropiados (por ejemplo, acetona).

30 Preferentemente, el componente C contiene un copolimerizado libre de C.1.1 y C.1.2, que presenta un peso molecular ponderado medio ( $M_w$ ), determinado por cromatografía de permeación en gel, de 60000 a 150000 g/mol, preferentemente de 70000 a 130000 g/mol, con preferencia especial, de 70000 a 90000 g/mol.

### **Componente D**

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

35 Como (co)polimerizados de vinilo D.1 son apropiados los polimerizados de al menos un monómero del grupo de los compuestos vinilaromáticos, cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), ésteres de alquilo ( $C_1-C_8$ ) de ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados, así como derivados (como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados. en especial son apropiados (co)polimerizados de

40 D.1.1 50 a 99, preferentemente, 60 a 80 partes en peso, en especial 70 a 80 partes en peso de compuestos vinilaromáticos y/o compuestos vinilaromáticos de núcleo sustituido tales como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres de alquilo ( $C_1-C_8$ ) de ácido (met)acrílico tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo), y

45 D.1.2 1 a 50, preferentemente, 20 a 40 partes en peso, en especial 20 a 30 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados) tales como acril-nitrilo y metacrilonitrilo y/o ésteres de alquilo ( $C_1-C_8$ ) de ácido (met)acrílico tales como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo y/o ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido maleico y/o derivados tales como anhídridos e imidas, ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo, anhídrido de ácido maleico y N-fenilmaleinimida).

Los (co)polimerizados de vinilo D.1 son resinosos, termoplásticos y están libres de caucho. Se prefiere en especial el copolimerizado de D.1.1 estireno y D.1.2 acrilonitrilo.

50 Los (co)polimerizados de acuerdo con D.1 son conocidos y se pueden preparar por polimerización radicalica, en especial por polimerización en emulsión, solución o masa. Los (co)polimerizados poseen preferentemente pesos moleculares medios  $M_w$  (promedio en peso, calculado por dispersión de la luz o sedimentación) entre 15.000 y 200.000, con preferencia especial, entre 60.000 y 150.000 g/mol, en especial entre 70.000 a 130.000 g/mol.

Los tereftalatos de polialquileno del componente D.2 son productos de reacción provenientes de ácidos

dicarboxílicos aromáticos o sus derivados reactivos tales como ésteres dimetílicos o anhídridos y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos, así como mezclas de estos productos de reacción.

5 Tereftalato de polialquileno preferentes contienen al menos el 80 % en peso, preferentemente, al menos el 90 % en peso, respecto del componente de ácido dicarboxílico, de radicales de ácido tereftálico y al menos el 80 % en peso, preferentemente, al menos el 90 % en moles, respecto del componente de diol, de radicales de etilenglicol y/o butanodiol-1,4.

10 Los tereftalatos de polialquileno preferentes pueden contener, además de radicales de ácido tereftálico, hasta el 20 % en moles, preferentemente, hasta el 10 % en moles, de radicales 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, radicales de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, ácido adipico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido ciclohexandiacético.

15 Los tereftalatos de polialquileno preferentes pueden contener, además de los radicales de etilenglicol o butanodiol-1,4, hasta el 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, radicales de propanodiol-1,3, 2-etilpropanodiol-1,3, neopentilglicol, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, ciclohexan-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).

20 Los tereftalatos de polialquileno se pueden ramificar por incorporación de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes tri- o tetravalentes o ácidos carboxílicos de 3 ó 4 bases, por ejemplo, de acuerdo con los documentos DE-A 1 900 270 y US-PS 3 692 744. Los ejemplos de agentes de ramificación preferentes son ácidos trimesínico, trimelítico, trimetiloletano y -propano y pentaeritritol.

25 Se prefieren en especial tereftalatos de polialquileno que se han preparado solos a partir de ácido tereftálico y sus derivados reactivos (por ejemplo, sus ésteres de dialquilo) y etilenglicol y/o butanodiol-1,4, y mezclas de estos tereftalatos de polialquileno.

Las mezclas de tereftalatos de polialquilenl contienen 1 al 50 % en peso, preferentemente, 1 al 30 % en peso de tereftalato de polietileno y 50 al 99 % en peso, preferentemente, 70 al 99 % en peso de tereftalato de polibutileno.

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

Los tereftalato de polialquileno se pueden preparar de acuerdo con procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, Kunststoff-Handbuch, volumen VIII, p. 695 y siguientes., Carl-Hansen-Verlag, München 1973).

### **Componente E**

35 La composición puede contener otros aditivos de polímeros usuales en el mercado de acuerdo con el componente E tales como agentes lubricantes y de desmoldeo (por ejemplo, tetraestearato de pentaeritritol), agentes nucleantes, estabilizantes, antiestáticos (por ejemplo, negros de carbón, fibras de carbono, nanotubos de carbón, así como antiestáticos orgánicos tales como éter de polialquileno, sulfonatos de alquilo o polímeros con contenido de poliamida), ácidos, sustancias de relleno y de refuerzo (por ejemplo, fibras de vidrio o de carbono, mica, caolín, talco, CaCO<sub>3</sub> y escamas de vidrio), así como colorantes y pigmentos.

### **Preparación de las masas moldeadas y los cuerpos moldeados**

Las masas moldeadas termoplásticas según la invención se preparan mezclando los correspondientes componentes de manera conocida y formando compuestos de masa fundida y extruyéndola a temperaturas de 220 °C a 320 °C, preferentemente de 240 °C a 300 °C en grupos usuales como tales como amasadoras internas, extrusoras y sinfines de doble husillo.

45 La mezcla de cada uno de los componentes se puede realizar de modo conocido tanto de forma sucesiva como simultánea, ya sea a aproximadamente 20 °C (temperatura ambiente) como también a mayor temperatura.

Son objeto de la invención asimismo procedimientos para la preparación de las masas moldeadas y el uso de las masas moldeadas para la producción de cuerpos moldeados y de piezas moldeadas en sí.

50 Las masas moldeadas según la invención se pueden usar para la fabricación de cuerpos moldeados de todo tipo. Se pueden fabricar, por ejemplo, por moldeo por inyección, extrusión y procedimientos de moldeo por soplado. Otra forma de procesamiento es la producción de cuerpos moldeados por estiramiento profunda de placas o láminas antes preparadas.

5 Ejemplos de tales cuerpos moldeados son láminas, perfiles, partes de carcasas de todo tipo, por ejemplo, equipos hogareños como jugueras, cafeteras, mezcladoras; para máquinas de oficina como monitores, monitores planos, notebooks, impresoras, copiadoras; placas, tubos, canales de instalación eléctrica, ventanas, puertas y otros perfiles para el sector de la construcción (montaje de interiores y usos en exteriores), así como piezas eléctricas y electrónicas tales como interruptores, enchufes y cajas, así como componentes de carrocería e interiores para vehículos utilitarios, en especial para el sector automotor.

10 En especial, las masas moldeadas según la invención también se pueden usar, por ejemplo, para la fabricación de los siguientes cuerpos moldeados o piezas moldeadas: componentes de interiores para trenes, barcos, aviones, autobuses y otros vehículos, carcasas de equipos eléctricos que contienen transformadores pequeños, carcasas para equipos de procesamiento y transferencia de información, carcasas y revestimiento de equipos médicos, equipos de masaje y sus carcasas, vehículos de juguete para niños, elementos de pared de grandes superficies, carcasas para instalaciones de seguridad, recipientes de transporte termoaislados, piezas moldeadas para equipamientos sanitarios y de radar, rejillas de cubierta para aberturas de ventiladores y carcasas para equipos de jardín.

15 Los siguientes ejemplos sirven para explicar la invención con mayor detalle.

### **Ejemplos**

#### **Componente A**

Polycarbonato no ramificado a base de bisfenol A con una viscosidad en solución relativa de  $\eta_{rel} = 1,28$ , medida en  $CH_2Cl_2$  como disolvente a 25 °C y con una concentración de 0,5 g/100 ml.

#### 20 **Componente B-1**

Modificador de resiliencia, polimerizado de injerto de

B-1.1 11 % en peso de metacrilato de metilo en

B-1.2 89 % en peso de un caucho compuesto de acrilato de silicona como base de injerto, en donde el caucho de acrilato de silicona contiene

25 B-1.2.1 92 % en peso de caucho de silicona y

B-1.2.2 8 % en peso de caucho de polibutilacrilato, y en donde los dos componentes de caucho mencionados B-1.2.1 y B-1.2.2 se interpenetran en el caucho compuesto de modo tal no se pueden separar esencialmente entre sí.

#### **Componente B-2**

30 Modificador de resiliencia, polimerizado de injerto de

B-2.1 17 % en peso de metacrilato de metilo en

B-2.2 83 % en peso de un caucho compuesto de acrilato de silicona como base de injerto, en donde el caucho de acrilato de silicona contiene

B-2.2.1 11 % en peso caucho de silicona y

35 B-2.2.2 89 % en peso de caucho de polibutilacrilato, y

en el que los dos componentes de caucho mencionados B-2.2.1 y B-2.2.2 se interpenetran en el caucho compuesto de modo tal que no se pueden separar esencialmente entre sí.

#### **Componente C-1**

40 Polimerizado de ABS producido por polimerización en masa del 82 % en peso referido al polimerizado de ABS de una mezcla del 24 % en peso de acrilonitrilo y del 76 % en peso de estireno en presencia del 18 % en peso referido al polimerizado de ABS de un caucho de copolímero de bloque de polibutadieno-estireno o con un contenido de estireno del 26 % en peso. El peso molecular ponderado medio MW de la proporción copolimérica libre de SAN en el polimerizado de ABS es de 80000 g/mol (medida por GPC en THF). El contenido de gel del polimerizado de ABS es del 24 % en peso (medido en acetona).

#### 45 **Componente C-2**

Polimerizado de ABS producido por polimerización en masa, en donde la relación en peso de acrilonitrilo:butadieno:estireno es de 20:16:64. El peso molecular ponderado medio MW de la proporción libre de copolímero de SAN en el polimerizado de ABS es de 168000 g/mol (medido por GPC en THF). El contenido de gel

del polimerizado de ABS es del 30 % en peso (medido en acetona).

Componente D

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

5 Componente E

Componente E-1: estearato de pentaeritrito

Componente E-2: Irganox® B900 (fabricante: Ciba Specialty Chemicals Inc., Basilea, Suiza)

**Preparación y ensayo de las masas moldeadas**

10 En un extrusor de doble husillo (ZSK-25) (empresa Werner y Pfleiderer), se componen y se granulan las sustancias indicadas en las tablas 1-2 a una velocidad de 225 rpm y un rendimiento de 20 kg/h a una temperatura de masa de 260 °C.

15 Los granulados terminados se procesan en una máquina de moldeo por inyección para formar los correspondientes cuerpos de muestra (temperatura de masa 260 °C, temperatura de la herramienta 80 °C, velocidad frontal de flujo 240 mm/s). La caracterización se realiza de acuerdo con la norma DIN EN ISO 527 (alargamiento a la rotura determinada en el ensayo de tracción), norma ISO 11443 (viscosidad de fusión a 260 °C y una velocidad de cizallamiento de 1000 s<sup>-1</sup>) y la norma DIN EN ISO 1133 (velocidad de flujo-volumen de masa fundida MVR a 260 °C y una carga de prensado de 5 kg).

20 Como magnitud para la resistencia a la hidrólisis de las composiciones preparadas, sirve la modificación de MVR medido según la norma ISO 1133 a 260 °C con una carga de prensado de 5 kg con un almacenamiento de 7 días del granulado a 95 °C y 100 % de humedad relativa ambiente (“almacenamiento FWL”). En este caso, se calcula el aumento del valor MVR respecto del valor MVR antes del correspondiente almacenamiento como ΔMVR (hydr.), que se define por medio de la siguiente fórmula.

25 
$$\Delta\text{MVR (hydr.)} = \frac{\text{MVR (después almacén. FWL)} - \text{MVR (antes almacén.)}}{\text{MVR (antes del almacenamiento)}} \cdot 100 \% \text{ MVR}$$

En la tabla 1 se aprecia que las composiciones según la invención de los ejemplos 1 y 3 según la invención presentan una mayor estabilidad a la hidrólisis, una mayor elongación a la rotura y una menor viscosidad de fusión que las composiciones de los ejemplos comparativos.

30 **Tabla 1: Composiciones y sus propiedades**

Componentes (partes en peso)		1	2 (comp.)	3	4 (comp.)
A		70,1	70,1	70,1	70,1
B-1		10,8		6,0	
B-2			10,8		6,0
C-1		6,0	6,0	10,8	10,8
D		13,1	13,1	13,1	13,1
E-1		0,8	0,8	0,8	0,8
E-2		0,1	0,1	0,1	0,1
<b>Propiedades</b>					
Viscosidad de fusión 260 °C [1000 s <sup>-1</sup> ]	Pa·s	204	262	207	238
MVR 260 °C/5 kg	cm <sup>3</sup> /10 min.	15	14	20	17
Alargamiento a la rotura	%	134	113	128	115

# ES 2 440 749 T3

(continuación)

ΔMVR (hidr.)	%	7	200	15	71
--------------	---	---	-----	----	----

5 El polimerizado de ABS C-2 contiene copolímero libre, es decir, no unido con el caucho con una mayor masa molar que en el polimerizado de ABS C-1 según la invención. De la tabla 2 se aprecia que las composiciones que contienen el componente C-1 según la invención (Ejemplos 5 y 7) presentan una mayor estabilidad a la hidrólisis, una mayor elongación a la rotura y una menor viscosidad de fusión respecto de las composiciones de los ejemplos comparativos 6 y 8 que contienen el componente C-2.

Tabla 2: Composiciones y sus propiedades

Componentes (partes en peso)		5	6 (comp.)	7	8 (comp.)
A		67,1	67,1	65,8	65,8
B-1		4,6	4,6	4,6	4,6
C-1		13,2		24,6	
C-2			13,2		24,6
D		15,2	15,2	5,1	5,1
E-1		0,8	0,8	0,8	0,8
E-2		0,1	0,1	0,1	0,1
Propiedades					
Viscosidad de fusión 260 °C [1000 s <sup>-1</sup> ]	Pa·s	193	198	194	216
MVR 260 °C/5 kg	cm <sup>3</sup> /10 min.	24	22	25	21
Alargamiento a la rotura	%	121	114	120	120
ΔMVR (hidr.)	%	5	6	10	13

10

## REIVINDICACIONES

## 1. Composiciones que contienen

A) 60 a 80 partes en peso (en cada caso referido a la suma de las partes en peso de los componentes A + B + C + D) de policarbonato aromático y/o poliester carbonato aromático,

5 B) 8 a 13 partes en peso (en cada caso referido a la suma de las partes en peso de los componentes A + B + C + D) de un primer polimerizado de injerto, **caracterizado porque** la base de injerto es un caucho compuesto de acrilato de silicona de caucho de silicona y caucho de poli(met)acrilato de alquilo, en donde la proporción de caucho de silicona es del 65 - 95 % en peso (referido a la base de injerto),

10 C) 3 a 7 partes en peso (en cada caso referido a la suma de las partes en peso de los componentes A + B + C + D) de un segundo polimerizado de injerto, que contiene copolímero libre, es decir, no unido químicamente con el caucho, con un peso molecular ponderado medio de 60000 a 150000 g/mol, y

D) 0 a 20 partes en peso (referido a la suma de las partes en peso de los componentes A + B + C + D) de uno o varios polímeros seleccionados del grupo compuesto por (co)polimerizado de vinilo libre de caucho y tereftalato de polialquileno,

15 en las que la composición está libre de agentes ignífugos.

## 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 que contiene como componente B un polimerizado de injerto de

B.1 5 al 95 % en peso de uno o varios monómeros de vinilo en

B.2 95 al 5 % en peso de uno o varios cauchos compuestos de acrilato de silicona como base de injerto, en donde el caucho de acrilato de silicona contiene

20 B.2.1 65 - 95 % en peso de caucho de silicona y

B.2.2 35 al 5 % en peso de caucho de poli(met)acrilato de alquilo,

en la que los dos componentes de caucho mencionados B.2.1 y B.2.2 penetran en el caucho compuesto de tal manera que no se pueden separar esencialmente entre sí.

25 3. Composición de acuerdo con la reivindicación 2, en la que los monómeros de vinilo B.1 están seleccionados de al menos uno del grupo compuesto por estireno,  $\alpha$ -metilestireno, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y acrilonitrilo.

## 4. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 que contiene como componente C un polimerizado de injerto de

C.1) 5 al 95 % en peso referido al componente C de una mezcla de

30 C.1.1) 65 al 85 % en peso referido a C.1 de al menos de un monómero seleccionado del grupo de los compuestos vinilaromáticos, compuestos vinilaromáticos con núcleo sustituido y éster de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) de ácido metacrílico y

C.1.2) 15 al 35 % en peso referido a C.1 al menos de un monómero seleccionado del grupo de los cianuros de vinilo, éster de alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) de ácido (met)acrílico y derivados de ácidos carboxílicos insaturados

en

35 C.2) 95 al 5 % en peso de al menos una base de injerto con una temperatura de transición vítrea < 0 °C, en donde la base de injerto C.2) presenta un tamaño medio de partícula (valor d<sub>50</sub>) de 0,05 a 10  $\mu$ m.

40 5. Composición de acuerdo con la reivindicación 4, en la que la base de injerto C.2 están seleccionada del grupo compuesto por cauchos de dieno, cauchos de copolímero de bloque de dieno-vinilo, cauchos de etileno/propileno, cauchos de etileno/propileno/dieno, cauchos de acrilato, poliuretano, silicona, cloropreno y etileno/acetato de vinilo, a excepción de mezclas que contienen cauchos de silicona y acrilato.

6. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 que contiene como componente C un polimerizado de injerto que contiene copolímero libre, es decir, no unido químicamente con el caucho, con un peso molecular ponderado medio de 70 000 a 90 000 g/mol.

45 7. Composición de acuerdo con la reivindicación 4 que contiene como componente C un polimerizado de injerto preparado en el procedimiento de polimerización en masa, solución o masa-suspensión, que presenta un contenido de caucho (proporción del componente C.2 en el polimerizado de injerto C) del 10 al 20 % en peso, así como una vaina de injerto que, en cada caso referido a los monómeros de la vaina de injerto, contiene del 20 al 30 % en peso de al menos uno de los monómeros de acuerdo con C.1.2 y del 70 al 80 % en peso de al menos

uno de los monómeros de acuerdo con C.1.1.

- 5 8. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 que contiene como componente D 3 a 16 partes en peso (referido a la suma de las partes en peso de los componentes A + B + C + D) de uno o varios polímeros seleccionados del grupo compuesto por (co)polimerizado de vinilo libre de caucho D.1 y tereftalato de polialquileno D.2.
9. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 que contiene de 0 a 50 partes en peso (en cada caso referido a la suma de las partes en peso de los componentes A + B + C + D) de uno o varios aditivos seleccionados del grupo compuesto por agentes deslizantes y de desmoldeo, agentes nucleantes, estabilizantes, agentes antiestáticos, ácidos, cargas y sustancias de refuerzo, así como colorantes y pigmentos.
- 10 10. Composiciones según la reivindicación 1 compuestas por
- A) 60 a 88 partes en peso (en cada caso referido a la suma de las partes en peso de los componentes A + B + C + D) de policarbonato aromático y/o poliéstercarbonato aromático,
- 15 B) 8 a 13 partes en peso (en cada caso referido a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C+D) de un primer polimerizado de injertos, **caracterizado porque** la base de injerto es un caucho compuesto de acrilato de silicona de caucho de silicona y caucho de poli(met)acrilato de alquilo que se interpenetran, en donde la proporción de caucho de silicona es del 65 al 95 % en peso (referido a la base de injerto),
- 20 C) 3 a 7 partes en peso (referido a la suma de las partes en peso de los componentes A + B + C + D) de un segundo polimerizado de injerto, que contiene copolímero libre, es decir, no unido químicamente con el caucho, con un peso molecular ponderado medio de 60000 a 150000 g/mol,
- D) 3 a 16 partes en peso (referido a la suma de las partes en peso de los componentes A + B + C + D) de uno o varios polímeros seleccionados del grupo compuesto por (co)polimerizado de vinilo libre de caucho y tereftalato de polialquileno, y
- 25 E) 0,5 a 25 partes en peso (en cada caso referido a la suma de las partes en peso de los componentes A + B + C + D) de uno o varios aditivos seleccionados del grupo compuesto por agentes deslizantes y de desmoldeo, agentes nucleantes, estabilizantes, agentes antiestáticos, ácidos, cargas y sustancias de refuerzo, así como colorantes y pigmentos.
- 30 11. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 10, en las que la proporción del componente B es de 8 a 13 partes en peso (referido a la suma de las partes en peso de los componentes A + B + C + D), y la proporción del componente C es de 3 a 7 partes en peso (referido a la suma de las partes en peso de los componentes A + B + C + D).
12. Uso de las composiciones de acuerdo con la reivindicación 1 para la fabricación de cuerpos moldeados.
13. Cuerpo moldeado que contiene una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11.
- 35 14. Cuerpo moldeado de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado porque** el cuerpo moldeado es una parte de un vehículo, ferrocarril, avión o vehículo acuático o láminas, perfiles o partes de carcasas de todo tipo.