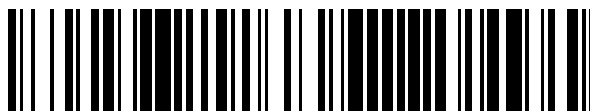


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 464 737**

51 Int. Cl.:

C08J 3/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2010 E 10703627 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 2398842**

54 Título: **Procedimiento de combinación para la producción de composiciones de polímeros con contenido reducido en compuestos orgánicos volátiles**

30 Prioridad:

19.02.2009 DE 102009009680

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

03.06.2014

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)**

**Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**SEIDEL, ANDREAS y
THIEM, HANS-JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 464 737 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de combinación para la producción de composiciones de polímeros con contenido reducido en compuestos orgánicos volátiles

- 5 La invención se refiere a un procedimiento de combinación para la producción de composiciones termoplásticas modificadas con respecto a la resistencia a los choques con un bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles (en adelante denominados VOC, "*volatile organic substances*" (sustancias orgánicas volátiles)), en el que pueden usarse materias primas poliméricas más económicas con un contenido inicial en VOC comparativamente elevado, de modo que se rebajan los costes de producción para la producción de tales composiciones de polímero con un contenido reducido en VOC.
- 10 El procedimiento de combinación según la invención permite esta reducción del contenido total en VOC en condiciones de combinación térmicas comparativamente suaves y de esta manera cuidadosas con el material, es decir en especial temperaturas de procesamiento comparativamente bajas. De esta manera se inhibe en gran parte la degradación de los componentes térmicamente sensibles de las composiciones.
- 15 En la preparación de polímeros se denomina combinación la producción de un material de moldeo de plástico acabado, el compuesto, a partir de varias materias primas poliméricas dado el caso con la adición de aditivos poliméricos tales como por ejemplo cargas y sustancias de refuerzo, agentes adherentes, lubricantes, estabilizadores etc. La combinación tiene lugar principalmente en amasadoras o prensas extrusoras y comprende las operaciones de procedimiento transporte, fusión, dispersión, mezclado, desgasificación y generación de la presión. A la combinación le sigue por regla general una solidificación del compuesto provocada por enfriamiento así
- 20 como su granulación.
- En épocas más recientes se requiere en las mezclas de plástico un contenido de componentes orgánicos volátiles lo más bajo posible. Por tanto tiene una importancia creciente la desgasificación durante la combinación de plásticos. Normalmente, antes de la desgasificación, el porcentaje de los compuestos orgánicos volátiles (VOC) en las materias primas de plástico (es decir en los componentes usados en el procedimiento) asciende hasta 10000 ppm.
- 25 En la práctica, en el compuesto acabado (es decir por ejemplo en el granulado producido mediante combinación, enfriamiento y granulación) se pretende alcanzar un contenido de VOC inferior a 600 ppm, preferentemente inferior a 400 ppm.
- En la producción de composiciones de polímero con un bajo contenido de componentes volátiles residuales, se someten éstas a una presión negativa para la desgasificación por regla general en el estado fundido y a la temperatura más elevada posible, que sirve para elevar la fluidez de las sustancias orgánicas que han de eliminarse de la composición. En cambio, a menudo, la reducción realizada de esta manera de los VOC en el compuesto no es suficiente para las crecientes exigencias de diversos campos de aplicación (por ejemplo para productos para aplicaciones de interiores de automóviles o viviendas). Esto se aplica especialmente para mezclas de polímero o polímeros sensibles a la temperatura, en los que la temperatura durante el proceso de desgasificación está limitada
- 30 en el límite superior según la naturaleza (por ejemplo, tal como se explica en detalle adicionalmente a continuación, debido a la inminente separación debida a la temperatura de monómeros o bien a la descomposición termohidrolítica de cadenas de polímero al rebajar el peso molecular de polímero medio). Para la realización del bajo contenido objetivo pretendido es necesario por tanto en general en el caso de los procedimientos del estado de la técnica, en la producción de composiciones de polímero que contienen polímeros termosensibles usar sólo aquellas materias primas poliméricas ya con un contenido inicial muy bajo en VOC, preferentemente con un contenido de VOC de como máximo 600 ppm. El contenido de VOC de materias primas poliméricas pobres en VOC de este tipo debe reducirse en general ya durante su producción mediante medidas de técnica de procedimiento repetidas varias veces, antes de usarse en la producción (combinación) de la composición de polímero. Las etapas de procedimiento adicionales de este tipo para la desgasificación de las materias primas poliméricas usadas tienen la desventaja de que éstas acarrearán costes elevados en la producción de estas materias primas poliméricas. Existe por tanto una necesidad general de proporcionar un procedimiento de combinación que entonces alcance los bajos contenidos en VOC pretendidos de la composición objetivo también cuando se usan materias primas con mayor contenido de VOC (es decir por ejemplo superior a 600 ppm y de hasta 2000 ppm), ya que esto reduciría claramente los costes de producción de la composición de polímero resultante del mismo.
- 35
- 40
- 45
- 50 En mezclas de polímero o polímeros sensibles a la temperatura, durante el proceso de combinación pueden formarse, además de los disolventes residuales y monómeros residuales que han des desgasificarse, que ya están contenidos en las materias primas, también monómeros por retrodisociación polimérica inducida térmicamente. En el caso de mezclas modificadas con caucho a base de un modificador con respecto a la resistencia a los choques a base de polibutadieno, tal como por ejemplo mezclas de policarbonato y terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (mezclas de PC/ABS), éste es el caso por ejemplo de ABS, en las que puede retrosepararse el polibutadieno contenido dando 1,3-butadieno. La cinética de retrodisociación del polibutadieno depende en general en gran medida de la temperatura, es decir, al aumentar la temperatura aumenta la retrodisociación de manera sobreproporcional. La dificultad en la realización del proceso de combinación se basa en que para una desgasificación efectiva de los componentes volátiles son necesarias tanto una baja presión como una alta
- 55
- 60 temperatura, pero en el caso de una alta temperatura aumenta simultáneamente de manera considerable la

retrodisociación del polibutadieno y por consiguiente el contenido de 1,3-butadieno en el producto final en general depende menos de su concentración en las materias primas iniciales usadas y de la eficacia de desgasificación del procedimiento de combinación, que más bien esencialmente del perfil de temperatura en el procedimiento de combinación. Adicionalmente, por si fuera poco, en el caso de una reducción del aporte de energía para bajar la temperatura y evitar la retrodisociación, pueden surgir problemas durante la fusión y el mezclado de los componentes del compuesto, lo que repercute negativamente sobre la calidad del producto (es decir, las propiedades mecánicas de la composición). Esto es válido especialmente en el caso de caudales elevados, es decir tiempos de permanencia cortos, que son necesarios para un proceso de combinación económico.

Los polímeros de policondensación tales como por ejemplo policarbonatos, poliésteres, poliester carbonatos o poliamidas pueden degradarse de manera termohidrolítica a las altas temperaturas, que serían necesarias para la desgasificación requerida según procedimientos convencionales correspondientes al estado de la técnica hasta el momento, además debido a la humedad residual de las materias primas poliméricas usadas con influencia negativa sobre la longitud de cadena de polímero y por consiguiente finalmente también sobre la calidad del producto (es decir, sobre las propiedades mecánicas de la composición). Para evitar esto, por regla general es necesario un secado previo caro y costoso de todas las materias primas usadas.

También se conoce fundamentalmente usar agentes de arrastre para reducir adicionalmente el contenido de componentes volátiles residuales en la desgasificación de masas fundidas poliméricas a una temperatura de masa fundida dada.

El documento WO-A 2008/025446 describe por ejemplo un procedimiento para la combinación de polímeros y mezclas de polímeros, entre ellas también composiciones de PC+ABS en una prensa extrusora de husillo, presentando el producto final un contenido especialmente bajo en disolventes residuales, monómeros y oligómeros, caracterizado porque la desgasificación se realiza usando un agente de arrastre (por ejemplo nitrógeno, dióxido de carbono o un gas noble), que se añade a la masa fundida polimérica, se dispersa en ésta y a continuación se elimina de nuevo del producto mediante la aplicación de presión negativa en una zona de desgasificación junto con los compuestos orgánicos volátiles. Un procedimiento de este tipo requiere una configuración técnica especial de la prensa extrusora con equipos periféricos de la prensa extrusora caros y en este sentido en general no es reconvertible sin un reequipamiento que conlleve una inversión con máquinas convencionales.

También se conoce fundamentalmente el uso de agua como agente de arrastre económico. La dosificación homogénea del agua así como su distribución homogénea necesaria para una desgasificación eficaz en la masa fundida polimérica es sin embargo, ahora como antes, un reto técnico.

El documento WO-A 2004/069913 describe un procedimiento para la reducción de sustancias nocivas y/o sustancias que desprenden olor, en materiales poliméricos con el uso de materiales de soporte inorgánicos hidrófilos tales como zeolita o ácidos silícicos con un tratamiento desde el 30 hasta el 90 % en peso de agua como aditivo. En cambio, en el caso de este procedimiento, los materiales de soporte inorgánicos hidrófilos permanecen en el producto final y perjudican sus propiedades mecánicas.

Los documentos EP-A 867 463 y EP-A 1 471 093 describen procedimientos para la producción de materiales termoplásticos modificados con elastómeros mediante el mezclado de elastómeros con un plástico termoplástico, en los que el elastómero húmedo, especialmente un polímero de injerto, que ha precipitado a partir de un látex, se deshidrata hasta del 1 al 50 % en peso de humedad residual y se añade al plástico termoplástico existente como masa fundida, caracterizados porque la evaporación del agua de proceso adherida al elastómero, la fusión del elastómero, la aleación del elastómero con la masa fundida del plástico termoplástico, así como la eliminación de componentes volátiles orgánicos adicionales se realizan simultáneamente en un compartimento de proceso. En el caso de este procedimiento el material termoplástico y el elastómero se usan en general en el intervalo desde 1:4 hasta 4:1. Debido al tiempo de permanencia comparativamente largo en este proceso y a la elevada carga térmica de la mezcla en el compartimento de proceso desde 2 hasta 20 minutos y de la concentración de agua elevada en general en el compartimento de proceso, este procedimiento no es adecuado para la producción de materiales termoplásticos modificados con elastómeros en los que el material termoplástico es sensible frente a la degradación hidrolítica.

El documento EP-A 534 235 describe un procedimiento para la producción de materiales termoplásticos modificados con respecto a la resistencia a los choques mediante la combinación de látex de caucho parcialmente deshidratados mecánicamente en polímeros termoplásticos por encima del punto de reblandecimiento de los polímeros termoplásticos, caracterizado porque los cauchos se deshidratan parcialmente antes de añadirlos a los polímeros termoplásticos en una prensa extrusora y el agua residual restante se elimina durante la combinación mediante dispositivos de desgasificación delante y detrás de los puntos de adición. El documento EP-A 534 235 no da a conocer ningún procedimiento para la producción de productos de policondensación modificados con caucho, especialmente policarbonatos. Debido a las concentraciones de agua comparativamente elevadas que se usan en tales procesos en general y a los largos tiempos de permanencia a elevadas temperaturas ha de suponerse también que fundamentalmente no son adecuados para la producción de tales composiciones sensibles a la hidrólisis.

La invención se basa en el objetivo de proporcionar un procedimiento que transcurra en condiciones térmicamente

5 suaves para la producción económica de composiciones de polímero termoplásticas modificadas con respecto a la resistencia a los choques que contienen al menos un modificador con respecto a la resistencia a los choques y un polímero termoplástico orgánico distinto de los anteriores, estando reducido el contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC) en la composición resultante en comparación con el contenido correspondiente en sustancias orgánicas volátiles de las composiciones producidas según procedimientos conocidos en el estado de la técnica. A este respecto, las composiciones modificadas con respecto a la resistencia a los choques presentarán preferentemente un contenido total de compuestos orgánicos volátiles (VOC) de como máximo 600 ppm, preferentemente de como máximo 400 ppm medido por medio de cromatografía de gases Headspace.

10 Sorprendentemente se encontró que el procedimiento para la producción de composiciones de polímero modificadas con respecto a la resistencia a los choques que contienen

- A) al menos un polímero termoplástico orgánico libre de caucho,
- B) al menos un polímero de injerto en forma de polvo de

- B.1) un (co)polímero de vinilo como envoltura, y
- B.2) un elastómero como núcleo,

15 en las que el polímero de injerto presenta un contenido residual en compuestos orgánicos volátiles (VOC) no superior a 10000 ppm, preferentemente superior a 600 ppm y de hasta 8000 ppm, especialmente superior a 800 ppm y de hasta 6000 ppm,

20 C) dado el caso una resina polimérica adicional seleccionada de al menos un polímero del grupo compuesto por un (co)polímero C.1 de vinilo libre de caucho y un (co)polímero C.2 de vinilo modificado con caucho en forma de granulado,

D) dado el caso aditivos poliméricos comercialmente disponibles distintos de los componentes A, B y C,

en el que

25 (i) se prepara una mezcla con un contenido de agua (con respecto a esta mezcla preparada en la etapa (i)) desde el 2 hasta el 40 % en peso, preferentemente desde el 5 hasta el 32 % en peso, de manera especialmente preferente desde el 8 hasta el 25 % en peso a partir de

- la cantidad total o una cantidad parcial del componente B usado,
- dado el caso la cantidad total o cantidades parciales de los componentes A, C y/o D
- así como de 0,2 a 7 partes en peso, preferentemente de 0,4 a 7 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,7 a 5 partes en peso, de la manera más preferente de 1,0 a 3 partes en peso (con respecto a la composición total de A+B+C+D=100 partes en peso) de agua,

35 (ii) se calienta la mezcla resultante de la etapa (i) con las cantidades totales respectivas o cantidades parciales restantes tras la etapa (i) de los componentes A a D de la composición en una unidad de combinación mediante suministro de energía térmica y/o mecánica hasta una temperatura de 200 °C a 350 °C, preferentemente de 220 °C a 320 °C, de manera especialmente preferente de 230 °C a 300 °C y de esta manera se funde, se mezcla, se dispersa entre sí y a continuación se desgasifica en una zona de desgasificación de la unidad de combinación,

- presentando la unidad de combinación una zona de fusión y de mezclado o una zona de fusión y de mezclado combinada (esta "zona de fusión y zona de mezclado" se denomina en adelante también "zona de amasado y de fusión"),
- pudiendo dosificarse la mezcla resultante de la etapa (i) completamente o en cada caso de manera opcional parcialmente por un lado junto con las cantidades residuales de los componentes A a D de la composición a una zona denominada en adelante zona de alimentación por delante de la zona de fusión en la unidad de combinación, o alternativamente a una zona por detrás de la zona de fusión directamente a la masa fundida mezclada previamente de los componentes dosificados a la zona de alimentación de la unidad de combinación,
- ajustándose en la zona de desgasificación de la unidad de combinación una presión absoluta p_{abs} de como máximo 80 kPa, preferentemente como máximo 50 kPa, de manera especialmente preferente como máximo 20 kPa,
- estando limitado el tiempo de permanencia medio en el que la masa fundida de la composición está en contacto con el agua que se introduce a través de la mezcla preparada en la etapa de procedimiento (i) en el procedimiento, preferentemente a como máximo 90 s, de manera especialmente preferente a como máximo 60 s, de manera especialmente preferente a como máximo 30 s,

(iii) mediante enfriamiento se solidifica de nuevo la masa fundida resultante de la etapa (ii) a la salida de la unidad de combinación,

alcanza el objetivo mencionado anteriormente.

55 La aplicación de la presión negativa en la etapa (ii) tiene el efecto técnico de que el agua contenida en la mezcla

resultante de la etapa de procedimiento (i) en forma de vapor de agua junto con una parte de los compuestos de carbono orgánicos volátiles se elimina de nuevo de la composición.

5 En el caso de la unidad de combinación se trata preferentemente de una prensa extrusora de dos husillos, de manera especialmente preferente de una prensa extrusora de dos husillos con árboles que giran en el mismo sentido, presentando la prensa extrusora de dos husillos una razón longitud/diámetro del árbol de husillo preferentemente desde 32 hasta 44, de manera especialmente preferente desde 34 hasta 38.

10 Para ilustrar el procedimiento según la invención, en la forma de realización con alimentación de la mezcla según la etapa de procedimiento (i) a través de la alimentación principal del aparato de combinación, sirve la figura esquemática 1. Para ilustrar el procedimiento según la invención, en la forma de realización con al menos alimentación parcial de la mezcla según la etapa de procedimiento (i) a través de una prensa extrusora lateral, sirve la figura esquemática 2. En las dos figuras significan en cada caso:

- | | |
|-------|--|
| 0 | unidad de mezclado |
| 1 | dosificaciones de polvo (opcional en la configuración mostrada en la figura 2) |
| 2 | dosificaciones de granulado |
| 15 3 | zona de alimentación de la prensa extrusora de dos husillos (en adelante denominada ZSK) |
| 4 | zonas de transporte |
| 5 | zona de amasado y de fusión |
| 6 | zona de mezclado/dispersión (opcional en la configuración mostrada en la figura 1) |
| 7 | zona de desgasificación/de vacío |
| 20 8 | zona de generación de presión |
| 9 | placa de boquilla con boquilla |
| 10 | baño de agua |
| 11 | granulador |
| 12 | dosificación de polvo |
| 25 13 | prensa extrusora lateral |

30 En el caso del componente A se trata preferentemente de al menos un polímero termoplástico producido mediante policondensación, de manera especialmente preferente de al menos un polímero seleccionado del grupo compuesto por policarbonato, poliestercarbonato, poliéster y poliamida, de manera sumamente preferente de al menos un polímero seleccionado del grupo compuesto por policarbonato aromático, poliestercarbonato aromático y poliéster aromático, de la manera más sumamente preferente de policarbonato aromático.

En el caso del componente B se trata preferentemente de un polímero de injerto de ABS (terpolímero de injerto de acrilonitrilo-butadieno-estireno) o polímero de injerto de MBS (terpolímero de injerto de metacrilato de metilo-butadieno-estireno).

35 En una forma de realización preferida, la mezcla según la etapa de procedimiento (i) está compuesta exclusivamente por los componentes A a D en forma de polvo de la composición y agua. En el caso de las mezclas producidas según la etapa de procedimiento (i), en una forma de realización preferida, se trata de polvo fluido.

En una forma de realización especialmente preferente del procedimiento, en la etapa (i) se prepara una mezcla compuesta por

- | | |
|----|---|
| 40 | de 5 a 15 partes en peso (con respecto a la suma de los componentes A a D = 100 partes en peso) de componente B, |
| | de 0 a 5 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 5 partes en peso (con respecto a la suma de los componentes A a D = 100 partes en peso) de componente D en forma de polvo y |
| | de 8 a 25 partes en peso, con respecto a la mezcla preparada en esta etapa (i), de agua. |

45 “Polvo” o “en forma de polvo” en el sentido de la invención quiere decir un componente o una mezcla de varios componentes que se encuentran en estado sólido de agregación y en el que las partículas presentan tamaños de partícula inferiores a 2 mm, preferentemente inferiores a 1 mm, especialmente inferiores a 0,5 mm.

50 “Granulado” en el sentido de la invención quiere decir un componente o una mezcla de varios componentes que se encuentran en estado sólido de agregación, en el que las partículas sólidas presentan un tamaño de partícula de al menos 2 mm y en general no superior a 10 mm. Los granos de granulado pueden presentar cualquier forma, por ejemplo forma lenticular, forma esférica o forma cilíndrica.

55 El procedimiento según la invención es también especialmente adecuado para la producción de composiciones de polímero modificadas con respecto a la resistencia a los choques con bajo contenido de VOC a partir de aquellas materias primas poliméricas A a C con un contenido inicial en VOC comparativamente elevado. La invención se refiere a este respecto preferentemente también a un procedimiento de este tipo en el que el contenido de los VOC incorporados con las materias primas A a C en el proceso de combinación, es decir, la suma de los contenidos en VOC ponderados en cada caso con las partes porcentuales respectivas de los componentes A a C en la composición de estas materias primas iniciales, es superior a 600 ppm y de hasta 2000 ppm, especialmente superior

a 800 ppm y de hasta 1500 ppm.

Un objeto adicional de la invención son las composiciones producidas según un procedimiento según la invención descrito anteriormente así como cuerpos moldeados producidos a partir de tales composiciones.

Componente A

5 Como componente A se tienen en cuenta fundamentalmente todos los tipos de polímeros termoplásticos o mezclas de dos o más de tales polímeros termoplásticos.

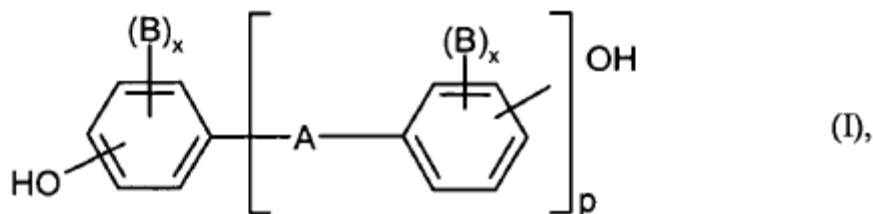
10 A modo de ejemplo se mencionan en este caso poliolefinas (tales como polietileno y polipropileno), (co)polímeros de vinilo (tales como poli(cloruro de vinilo), (co)polímeros de estireno, poliacrilatos, poliacrilonitrilo), poli(acetato de vinilo), poliuretanos termoplásticos, poliacetales (tales como polioximetileno y polifeniléneter), así como especial y preferentemente también polímeros de condensación tales como por ejemplo poliamidas, polimidas, policarbonatos, poliésteres, poliestercarbonatos, polisulfonas, poliarilatos, poliariléteres, polifeniléneteres, poliarilsulfonas, poli(sulfuros de arilo), polietersulfonas, poli(sulfuro de fenileno), polietercetonas, poliamidimidas, polieterimididas y poliesterimididas.

15 De manera especialmente preferente, como componente A se usa al menos un polímero seleccionado del grupo compuesto por policarbonato, poliestercarbonato, poliéster y poliamida, de manera especialmente preferente al menos un polímero seleccionado del grupo compuesto por policarbonato aromático, poliestercarbonato aromático y poliéster aromático.

20 Policarbonatos aromáticos adecuados según la invención según el componente A se conocen en la bibliografía o pueden producirse según procedimientos conocidos en la bibliografía (para la producción de policarbonatos aromáticos véase por ejemplo Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 así como los documentos DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DEA 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; para la producción de poliestercarbonatos aromáticos, por ejemplo el documento DE-A 3 077 934).

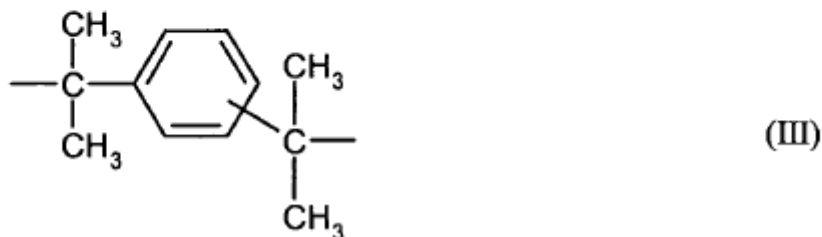
25 La producción de policarbonatos aromáticos se realiza por ejemplo mediante la reacción de difenoles con halogenuros de ácidos carbónicos, preferentemente fosgeno, y/o con dihalogenuros de ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferentemente dihalogenuros de ácidos bencenodicarboxílicos, según el procedimiento de interfase, dado el caso con el uso de interruptores de cadena, por ejemplo monofenoles y dado el caso con el uso de agentes de ramificación trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo trifenoles o tetrafenoles. Asimismo es posible una producción a través de un procedimiento de polimerización en fundido mediante la reacción de difenoles con por ejemplo carbonato de difenilo.

30 Los difenoles para la producción de los policarbonatos aromáticos y/o poliestercarbonatos aromáticos son preferentemente aquéllos de fórmula (I)



siendo

35 A un enlace simple, alquileo C₁ a C₅, alquilideno C₂ a C₅, cicloalquilideno C₅ a C₆, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, arileno C₆ a C₁₂, al que pueden estar condensados otros anillos aromáticos que contienen dado el caso heteroátomos, o un resto de fórmula (In o (III)



- B en cada caso alquilo C₁ a C₁₂, preferentemente metilo, halógeno, preferentemente cloro y/o bromo
 x en cada caso independientemente entre sí 0, 1 ó 2,
 p 1 ó 0, y
 5 R⁵ y R⁶ que para cada X¹ pueden seleccionarse individualmente, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C₁ a C₆, preferentemente hidrógeno, metilo o etilo,
 X¹ carbono y
 m un número entero de 4 a 7, preferentemente 4 ó 5, con la condición de que al menos un átomo X¹, R⁵ y R⁶ sea simultáneamente alquilo.
- 10 Difenoles preferidos son hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenoles, bis-(hidroxifenil)-alcanos C₁-C₅, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos C₅-C₆, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas y α,α-bis-(hidroxifenil)-diisopropil-bencenos así como sus derivados con bromo en el núcleo y/o con cloro en el núcleo.
- 15 Difenoles especialmente preferidos 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. Se prefiere especialmente 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A).
- 20 Los difenoles pueden usarse individualmente o como mezclas discrecionales. Los difenoles se conocen en la bibliografía o pueden obtenerse según procedimientos conocidos en la bibliografía.
- 25 Para la producción de los policarbonatos aromáticos, termoplásticos, interruptores de cadena adecuados son por ejemplo fenol, p-clorofenol, p-terc-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, pero también alquilfenoles de cadena larga, tales como 4-[2-(2,4,4-trimetilpentil)]-fenol, 4-(1,3-tetrametilbutil)-fenol según el documento DE-A 2 842 005 o monoalquilfenol o dialquilfenoles con 8 a 20 átomos de carbono en total 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 ha de usarse asciende a, en general, entre el 0,5 % en moles y el 10 % en moles, con respecto a los moles totales de los difenoles usados en cada caso.
- 30 Los policarbonatos aromáticos termoplásticos tienen pesos moleculares promedios en peso medios (M_w, medido por ejemplo mediante medición de dispersión luminosa, con ultracentrífuga o CPG) de 10.000 a 200.000 g/mol, preferentemente de 15.000 a 80.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 24.000 a 32.000 g/mol.
- Los policarbonatos aromáticos termoplásticos pueden estar ramificados de manera conocida, y concretamente, de manera preferente mediante la incorporación del 0,05 al 2,0 % en moles, con respecto al total de los difenoles usados, en los compuestos trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo aquéllos con tres y más grupos fenólicos.
- 35 Son adecuados tanto homopolicarbonatos como copolicarbonatos. Para la producción de copolicarbonatos según la invención según el componente A puede 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 usarse, polidiorganosiloxanos con grupos terminales de hidroxiariloxilo. Éstos se conocen (documento US 3 419 634) y pueden producirse según procedimientos conocidos en la bibliografía. La producción de copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxanos se describe en el documento DE-A 3 334 782.
- 40

Policarbonatos preferidos son además de los homopolicarbonatos de bisfenol A los copolicarbonatos de bisfenol A con hasta el 15 % en moles, con respecto a los moles totales de difenoles, distintos de los difenoles mencionados preferentemente o de manera especialmente preferente, especialmente 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.

- 5 Dihalogenuros de ácidos dicarboxílicos aromáticos para la producción de poliéstercarbonatos aromáticos son preferentemente los dicloruros de diácido del ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difenileter-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 una razón entre 1:20 y 20:1.

En la producción de poliéstercarbonatos se usa conjuntamente adicionalmente un halogenuro de ácido carbónico, preferentemente fosgeno, como derivado de ácido bifuncional.

- 10 Como interruptores de cadena para la producción de los poliéstercarbonatos aromáticos se tienen en cuenta además de los monofenoles ya mencionados incluso sus ésteres de ácidos clorocarbónicos así como los cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos aromáticos, que dado el caso pueden estar sustituidos con grupos alquilo C₁ a C₂₂ o con átomos de halógeno, así como cloruros de ácidos monocarboxílicos C₂ a C₂₂ alifáticos.

- 15 La cantidad de interruptores de cadena asciende a, en cada caso, del 0,1 % al 10 % en moles, con respecto en el caso de los interruptores de cadena fenólicos a los moles de difenol y en el caso de interruptores de cadena de cloruro de ácido monocarboxílico a los moles de cloruro de ácido dicarboxílico.

Los poliéstercarbonatos aromáticos pueden contener incorporados también ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos.

Los poliéstercarbonatos aromáticos pueden ser tanto lineales como ramificados de manera conocida (véanse con respecto a esto los documentos DE-A 2 940 024 y DE-A 3 007 934).

- 20 Como agente de ramificación pueden usarse por ejemplo cloruros de ácidos carboxílicos tri o polifuncionales, tales como, tricloruro de ácido trimésico, tricloruro de ácido cianúrico, tetracloruro de ácido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico, tetracloruro del ácido 1,4,5,8-naftalentetracarboxílico o tetracloruro del ácido piromelítico, en cantidades del 0,01 al 1,0 % en moles (con respecto a los dicloruros de ácidos dicarboxílicos 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-hidroxifenil-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 con respecto a los difenoles usados. Los agentes de reticulación fenólicos pueden presentarse con los difenoles, agentes de reticulación de cloruro de ácido pueden introducirse junto con los dicloruros de ácido.
- 25
- 30

- En los poliéstercarbonatos aromáticos, termoplásticos, el porcentaje de unidades estructurales de carbonato puede variar discrecionalmente. Preferentemente el porcentaje de grupos carbonato asciende hasta el 100 % en moles, especialmente hasta el 80 % en moles, de manera especialmente preferente hasta el 50 % en moles, con respecto a la suma de grupos éster y grupos carbonato. Tanto el porcentaje de éster como el porcentaje de carbonato de los poliéstercarbonatos aromáticos puede encontrarse en forma de bloques o distribuido estadísticamente en el policondensado.
- 35

La viscosidad en disolución relativa (η_{rel}) de los poliéstercarbonatos y policarbonatos 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).

- 40 Los poli(tereftalatos de alquileo) que se tienen en cuenta como componente A según la invención son en una forma de realización preferida productos de reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados reactivos, tales como ésteres de dimetilo o anhídridos, y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos así como mezclas de estos productos de reacción.

- 45 Poli(tereftalatos de alquileo) especialmente preferidos 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 moles, con respecto al componente de diol de restos de etilenglicol y/o 1,4-butanodiol.

- Los poli(tereftalatos de alquileo) preferidos pueden contener además de restos de ácido tereftálico hasta el 20 % en moles, preferentemente hasta el 10 % en moles, de restos de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos o cicloalifáticos con 8 a 14 átomos de C o ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 12 átomos de C, tales como por ejemplo restos de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido ciclohexanodiacético.
- 50

- Los poli(tereftalatos de alquileo) preferidos pueden contener además de restos de etilenglicol o 1,4-butanodiol hasta el 20 % en moles, preferentemente hasta el 10 % en moles, de otros dioles alifáticos con 3 a 12 átomos de C o dioles cicloalifáticos con 6 a 21 átomos de C, por ejemplo restos de 1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-propanodiol,
- 55

5 neopentolglícol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 3-etil-2,4-pentanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2,5-hexanodiol, 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).

Los poli(tereftalatos de alquileno) pueden ramificarse mediante la incorporación de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes tri- o tetrahidroxilados o ácidos carboxílicos tri- o tetrabásicos, por ejemplo según los documentos DE-A 1 900 270 y US-PS 3 692 744. Los ejemplos de agentes de ramificación preferidos son ácido trimésico, ácido trimelítico, trimetiloletano y -propano y pentaeritritol.

10 Se prefieren especialmente poli(tereftalatos de alquileno), que se han producido sólo a partir de ácido tereftálico y sus derivados reactivos (por ejemplo sus ésteres de dialquilo) y etilenglicol y/o 1,4-butanodiol, y mezclas de estos poli(tereftalatos de alquileno).

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

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

20 Los poli(tereftalatos de alquileno) pueden producirse según métodos conocidos (véase por ejemplo Kunststoff-Handbuch, volumen VIII, pág. 695 y siguientes, Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1973).

El componente A puede usarse como polvo y/o granulado.

25 El componente A, en las composiciones según la invención se usa preferentemente en una cantidad desde 10 hasta 95 partes en peso, preferentemente desde 30 hasta 90 partes en peso, de manera especialmente preferente desde 40 hasta 80 partes en peso, en cada caso con respecto la suma de las partes en peso de los componentes A a D = 100 partes en peso.

Componente B

En el caso del componente B se trata de un polímero de injerto en forma de polvo o de una mezcla de varios polímeros en forma de polvo. Los polímeros de injerto que se usan preferentemente como componente B comprenden uno o varios polímeros de injerto de

30 B.1 del 5 al 95, preferentemente del 20 al 90, especialmente del 25 al 50 % en peso, con respecto al componente B, de al menos un monómero de vinilo sobre
B.2 del 95 a 5, preferentemente del 80 al 10, especialmente del 75 al 50 % en peso, con respecto al componente B, de una o varias bases de injerto con temperaturas de transición vítrea < 10 °C, preferentemente < 0 °C, de manera especialmente preferente < -20 °C.

35 La base de injerto B.2 tiene en general un tamaño de partícula medio (valor d_{50}) de 0,05 a 10 μ m, preferentemente de 0,1 a 2 μ m, de manera especialmente preferente de 0,15 a 0,6 μ m.

Los monómeros B.1 son preferentemente mezclas de

40 B.1.1 de 50 a 99, preferentemente de 60 a 80, especialmente de 70 a 80 partes en peso, con respecto a B.1, de compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo (tales como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres alquílicos (C_1 - C_8) del ácido (met)acrílico, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, y

45 B.1.2 de 1 a 50, preferentemente de 20 a 40, especialmente de 20 a 30 partes en peso, con respecto a B.1, de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo) y/o ésteres alquílicos (C_1 - 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.

50 Monómeros B.1.1 preferidos se seleccionan de al menos uno de los monómeros estireno, α -metilestireno, metacrilato de metilo, los monómeros B.1.2 preferidos se seleccionan de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido del ácido maleico y metacrilato de metilo. Monómeros especialmente preferidos son B.1.1 estireno y B.1.2 acrilonitrilo.

Bases de injerto B.2 adecuadas para los polímeros de injerto B son por ejemplo cauchos de dieno, cauchos de EP(D)M, es decir, aquéllas a base de etileno/propileno y dado el caso dieno, cauchos de acrilato, poliuretano, silicona, cloropreno y etileno/acetato de vinilo así como cauchos compuestos de silicona/acrilato.

- 5 Bases de injerto B.2 preferidas 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 según B.1.1 y B.1.2) con la condición de que la temperatura de transición vítrea del componente B.2 esté por debajo de $< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, de manera especialmente preferente $< -20\text{ }^{\circ}\text{C}$. De manera especialmente preferente es un caucho de polibutadieno puro.
- Polímeros B especialmente preferidos son por ejemplo polímeros de ABS o MBS (ABS en emulsión, en masa y en suspensión), tal como se describen por ejemplo en el documento DE-OS 2 035 390 (igual que el documento US-PS 3 644 574) o en el documento DE-OS 2 248 242 (igual que el documento GB-PS 1 409 275) o en Ullmanns, Enzyklopädie der Technischen Chemie, volumen 19 (1980), pág. 280 y siguientes.
- 10 Los copolímeros de injerto B se producen mediante polimerización por radicales, por ejemplo mediante polimerización en emulsión, suspensión, disolución o en masa, preferentemente mediante polimerización en emulsión.
- Los polímeros de injerto B especialmente adecuados presentan una estructura núcleo-corteza.
- 15 El porcentaje de gel de la base de injerto B.2 en los polímeros de injerto producidos en polimerización en emulsión asciende al menos al 30 % en peso, preferentemente al menos al 40 % en peso (medido en tolueno).
- Cauchos de injerto especialmente adecuados son también polímeros de ABS, que se producen mediante iniciación redox con un sistema de iniciador de hidroperóxido orgánico y ácido ascórbico según el documento US-P 4 937 285.
- 20 Dado que en el caso de la reacción de injerto los monómeros de injerto, tal como se sabe, no se injertan necesariamente de manera completa sobre la base de injerto, según la invención por polímeros de injerto B se entiende también aquéllos productos que se obtienen mediante (co)polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto y que se producen conjuntamente durante el procesamiento. Estos productos pueden contener por consiguiente también (co)polímero libre, es decir no químicamente unido al caucho, de los monómeros de injerto.
- 25 Cauchos de acrilato adecuados según B.2 de los polímeros B son preferentemente polímeros de ésteres alquílicos del ácido acrílico, dado el caso con hasta el 40 % en peso, con respecto a B.2 de otros monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados. A los ésteres del ácido acrílico polimerizables preferidos pertenecen ésteres alquílicos C_1 a C_8 , por ejemplo éster metílico, etílico, butílico, n-octílico y 2-etilhexílico; ésteres alquílicos de halógeno, preferentemente ésteres alquílicos C_1 - C_8 de halógeno, tales como acrilato de cloroetilo así como mezclas de estos monómeros.
- 30 Para la reticulación pueden copolimerizarse monómeros con más de un doble enlace polimerizable. Ejemplos preferidos de monómeros que van a reticularse son ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados con 3 a 8 átomos de C y alcoholes monohidroxilados insaturados con 3 a 12 átomos de C, o polioles saturados con 2 a 4 grupos OH y de 2 a 20 átomos de C, tales como dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo; compuestos heterocíclicos poliinsaturados, tales como cianurato de trivinilo y trialilo, compuestos de vinilo polifuncionales, tales como di- y trivinilbencenos; pero también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo. Monómeros que van a reticularse preferidos son metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos, que presentan al menos tres grupos etilénicamente insaturados. Monómeros que van a reticularse especialmente preferidos son los monómeros cíclicos cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacriloilhexahidro-s-triazina, trialilbencenos. La cantidad de los monómeros reticulados asciende a preferentemente del 0,02 al 5, especialmente del 0,05 al 2 % en peso, con respecto a la base de injerto B.2. En el caso de los monómeros que van reticularse 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 B.2.
- 35
- 40
- 45 Monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados preferidos, "distintos", que pueden servir además de los ésteres de ácido acrílico dado el caso para la producción de la base de injerto B.2, son por ejemplo acrilonitrilo, estireno, α -metilestireno, acrilamida, vinilalquil (C_1 - C_6) éter, metacrilato de metilo, butadieno. Cauchos de acrilato preferidos como base de injerto B.2 son polímeros en emulsión que presentan un contenido de gel de al menos el 60 % en peso.
- Otras bases de injerto adecuadas según B.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.
- 50 El contenido de gel de la base de injerto B.2 o de los polímeros de injerto B se determina a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un disolvente adecuado como porcentaje insoluble en estos disolventes (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).
- 55 El tamaño de partícula medio d_{50} es el diámetro, por encima y por debajo del cual en cada caso se encuentra el 50 % en peso de las partículas. Puede determinarse por medio de medición con ultracentrífuga (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. y Z. Polymere 250 (1972), 782-1796).

El componente B, en las composiciones según la invención se usa preferentemente en una cantidad desde 3 hasta 60 partes en peso, preferentemente desde 5 hasta 40 partes en peso, de manera especialmente preferente desde 5 hasta 30 partes en peso, en cada caso con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A a D = 100 partes en peso.

5 **Componente C**

En el caso de los (co)polímeros de vinilo libres de caucho según el componente C.1 se trata de homo y/o copolímeros libres de caucho de al menos un monómero del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo, cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), ésteres alquílicos (C₁ a C₈) del ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados así como derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados.

10 Son especialmente adecuados (co)polímeros C.1 de

C.1.1 del 50 al 99 % en peso, preferentemente de 60 a 80 partes, especialmente de 70 a 80 partes en peso, en cada caso con respecto al (co)polímero C.1, de al menos un monómero seleccionado del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo (tales como por ejemplo estireno, α -metilestireno), compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo (tales como por ejemplo, α -metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres alquílicos (C₁-C₈) del ácido (met)acrílico, (tales como por ejemplo metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo), y

15 C.1.2 del 1 al 50 % en peso, preferentemente de 20 a 40, especialmente de 20 a 30 partes en peso, en cada caso con respecto al (co)polímero C.1, de al menos un monómero seleccionado del grupo de los cianuros de vinilo (tales como por ejemplo nitrilos insaturados, tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo), ésteres alquílicos (C₁-C₈) del 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 del ácido maleico y N-fenilmaleinimida).

Estos (co)polímeros C.1 son resinosos, termoplásticos y libres de caucho. De manera especialmente preferente el copolímero es C.1.1 estireno y C.1.2 acrilonitrilo.

25 Los (co)polímeros C.1 de este tipo se conocen y pueden producirse mediante polimerización por radicales, especialmente mediante polimerización en emulsión, suspensión, disolución o en masa. Los (co)polímeros tienen preferentemente pesos moleculares medios M_w (promedio en peso, determinado mediante CPG) entre 15.000 y 250.000 g/mol.

Los (co)polímeros C.1 libres de caucho pueden usarse como polvo y/o como granulado.

30 Los (co)polímeros de vinilo modificados con caucho según el componente C.2 se seleccionan de al menos un polímero del grupo compuesto por

C.2.1 polímeros de injerto presentes en forma de granulado y

C.2.2 compuestos previos presentes en forma de granulado de al menos un polímero de injerto C.2.2.1 y al menos un (co)polímero de vinilo libre de caucho C.1.

35 A este respecto se trata, en el caso de los polímeros de injerto según los componentes C.2.1 y C.2.2.1 en cada caso de polímeros de injerto que en cuanto a la estructura química y la producción corresponden a la descripción del componente B, diferenciándose en cambio los componentes C.2.1 y C.2.2.1 de la descripción del componente B en que, en el caso de C.2.1 se trata de polímeros de injerto que se encuentran en forma granulada, y en el caso de C.2.2.1 se trata de polímeros de injerto tales que pueden encontrarse o bien en forma de granulado o bien en forma de polvo.

40 Compuesto previo en el sentido de la invención quiere decir aquellas mezclas de polímeros de injerto C.2.2.1 y (co)polímeros de vinilo libres de caucho C.1, que se han calentado en una unidad de combinación, por ejemplo un reactor de amasado o prensa extrusora de dos árboles mediante suministro de energía térmica y/o mecánica hasta una temperatura desde 180 °C hasta 300 °C, preferentemente de 200 °C a 280 °C, de manera especialmente preferente de 220 °C a 260 °C y de esta manera se han fundido, mezclado y dispersado entre sí, y después se han enfriado y granulado. En una forma de realización preferida se usa a este respecto el polímero de injerto C.2.2.1 en estado húmedo (es decir en presencia de agua) según los procedimientos que se describen en los documentos EP 0 768 157 A1 y EP 0 867 463 A1.

45 Los compuestos previos según el componente C.2.2 contienen preferentemente de 10 a 70 partes en peso, de manera especialmente preferente de 20 a 60 partes en peso, de manera especialmente preferente de 25 a 55 partes en peso (en cada caso con respecto al compuesto previo) de polímero de injerto C.2.2.1 y preferentemente de 30 a 90 partes en peso, de manera especialmente preferente de 40 a 80 partes en peso, de manera especialmente preferente de 45 a 75 partes en peso (en cada caso con respecto al compuesto previo) de (co)polímeros de vinilo libres de caucho C.1.

55 El componente C, en las composiciones según la invención se usa preferentemente en una cantidad desde 0 hasta

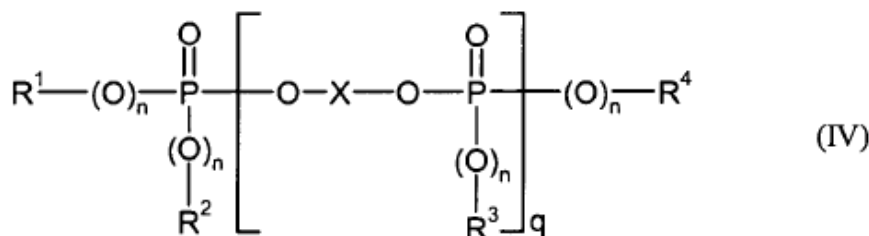
60 partes en peso, preferentemente desde 0 hasta 40 partes en peso, de manera especialmente preferente desde 5 hasta 35 partes en peso, en cada caso con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A a D = 100 partes en peso.

Componente D

5 La composición puede contener como componente D aditivos poliméricos comercialmente disponibles. Como aditivos poliméricos comercialmente disponibles según el componente D se tienen en cuenta aditivos tales como por ejemplo agentes ignífugos (por ejemplo compuestos de fósforo o de halógenos), sinergistas de agentes ignífugos (por ejemplo óxido metálico a escala nanométrica), aditivos inhibidores del olor (por ejemplo ácido bórico o boratos), agentes antigoteo (por ejemplo compuestos de las clases de sustancias de las poliolefinas fluoradas, de las siliconas así como fibras de aramida), agentes de desmoldeo y de deslizamiento internos y externos (por ejemplo tetraestearato de pentaeritritol, cera montana o cera de polietileno), fluidificantes (por ejemplo (co)polímeros de vinilo de bajo peso molecular, antiestáticos (por ejemplo copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, otros poliéteres o polihidroxiéteres, polieteramidas, poliesteramidas o sales de ácido sulfónico), aditivos de conductividad (por ejemplo negro de humo, nanotubos de carbono), estabilizadores (por ejemplo estabilizadores de luz UV, termoestabilizadores, antioxidantes, inhibidores de la transesterificación, agentes de protección frente a la hidrólisis), aditivos de acción antibacteriana (por ejemplo plata o sales de plata), aditivos de que mejoran la resistencia al rayado (por ejemplo aceites de silicona o cargas duras tales como esferas (huecas) de cerámica), absorbentes de IR, blanqueadores ópticos, aditivos fluorescentes, cargas y sustancias de refuerzo (por ejemplo talco, dado el caso fibras de vidrio o de carbono trituradas, esferas (huecas) de cerámica, mica, caolín, CaCO₃ y escamas de vidrio) así como colorantes y pigmentos (por ejemplo negro de carbón, óxido de titanio u óxido de hierro) y compuestos de ácidos de Brönsted como captadores de bases, o también mezclas de varios de los aditivos mencionados.

25 Como agentes ignífugos según el componente (D) se usan preferentemente compuestos que contienen fósforo. Éstos se seleccionan preferentemente de los grupos de los ésteres de ácido fosfórico y fosfónico mono- y oligoméricos, fosfonatoaminas y fosfacenos, pudiendo usarse también mezclas de varios componentes seleccionados de uno o distintos de estos grupos como agente ignífugo. También pueden usarse otros compuestos de fósforo libres de halógenos no mencionados especialmente en el presente documento solos o en cualquier combinación con otros compuestos de fósforo libres de halógenos.

30 Ésteres de ácido fosfórico o fosfónico mono- y oligoméricos preferidos son compuestos de fósforo de fórmula general (IV)

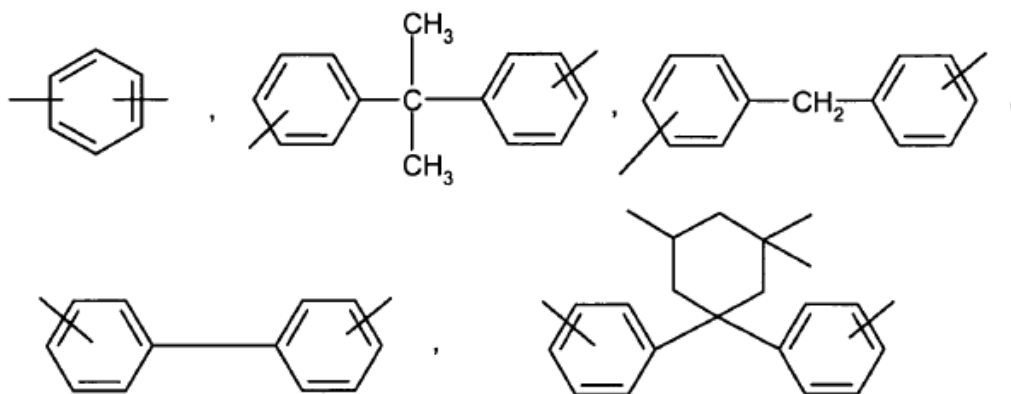


significando

35 R¹, R², R³ y R⁴, independientemente entre sí en cada caso dado el caso alquilo C₁ a C₈ halogenado, en cada caso dado el caso aralquilo C₇ a C₁₂, arilo C₆ a C₂₀ o cicloalquilo C₅ a C₆ sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C₁ a C₄, y/o halógeno, preferentemente cloro, bromo,
 n independientemente entre sí, 0 ó 1
 q de 0 a 30 y
 X un resto aromático mono- o polinuclear 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 contener hasta 8 uniones éter.

40 Preferentemente R¹, R², R³ y R⁴ representan independientemente entre sí alquilo C₁ a C₄, fenilo, naftilo o fenil-alquilo C₁-C₄. Los grupos aromáticos R¹, R², R³ y R⁴ pueden por su parte estar sustituidos con grupos halógeno y/o alquilo, preferentemente cloro, bromo y/o alquilo C₁ a C₄. Los restos arilo especialmente preferidos son cresilo, fenilo, xilenilo, propilfenilo o butilfenilo así como los derivados bromados y clorados correspondientes de los mismos.

45 X en la fórmula (IV) significa preferentemente un resto aromático mono- o polinuclear con 6 a 30 átomos de C. Éste se deriva preferentemente de difenoles de fórmula (I).
 n en la fórmula (IV) puede, independientemente entre sí, ser 0 ó 1, preferentemente n es 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, especialmente de 0,5 a 6, de manera muy especialmente preferente de 1,1 a 1,6.
 50 X representa de manera especialmente preferente

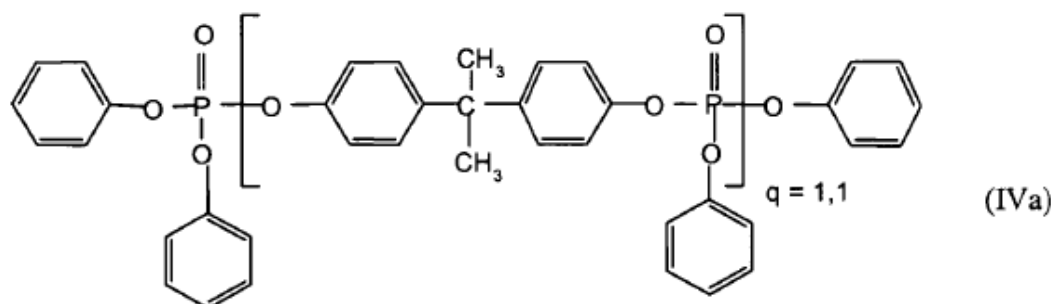


o sus derivados clorados o bromados, especialmente X se deriva de resorcina, hidroquinona, bisfenol A o difenilfenol. De manera especialmente preferente X se deriva de bisfenol A.

Como componente D según la invención pueden usarse también mezclas de distintos fosfatos.

- 5 Compuestos de fósforo de fórmula (IV) son especialmente fosfato de tributilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de difeniloctilo, fosfato de difenil-2-etilcresilo, fosfato de tri-(isopropilfenilo), oligofosfato con puente de resorcina y oligofosfato con puente de bisfenol A. El uso de ésteres de ácido fosfórico oligoméricos de fórmula (IV), que se derivan del bisfenol A, es especialmente preferente.

Se prefiere sumamente como componente D oligofosfato a base de bisfenol A según la fórmula (IVa).



- 10 Los compuestos de fósforo según el componente D son conocidos (véanse por ejemplo los documentos EP-A 0 363 608, EP-A 0 640 655) o pueden producirse según métodos conocidos de manera similar (por ejemplo Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, volumen 18, página 301 y siguientes 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen 12/1, pág.43; Beilstein volumen 6, pág. 177).

- 15 Cuando se usan mezclas de distintos compuestos de fósforo y en el caso de compuestos de fósforo oligoméricos, se trata, en el caso del valor de q indicado, del valor de q medio. El valor de q medio puede determinarse I determinando la composición del compuesto de fósforo (distribución del peso molecular) por medio de métodos adecuados (cromatografía de gases (CG), cromatografía de líquidos de alta resolución (*High Pressure Liquid Chromatography*) (HPLC), cromatografía de permeación en gel (CPG)) y calculando a partir de ahí el valor medio para q.

Además, como agente ignífugo pueden usarse fosfonatoaminas y fosfacenos, tal como se describen en los documentos WO 00/00541 y WO 01/18105.

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

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

Como carga se usa como componente D un talco natural o producido de manera sintética.

El talco puro tiene la composición química $3 \text{ MgO} \cdot 4 \text{ SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y por tanto un contenido de MgO del 31,9 % en peso, un contenido de SiO_2 del 63,4 % en peso y un contenido de agua unida químicamente del 4,8 % en peso. Se trata de un silicato con estructura laminar.

- 30 Los materiales de talco naturales no tienen en general la composición ideal mencionada anteriormente, dado que

están contaminados por un intercambio parcial del magnesio por otros elementos, por un intercambio parcial de silicio, por, por ejemplo, aluminio y/o por intercrecimientos con otros minerales tales como por ejemplo dolomita, magnesita y clorita.

5 Como componente D, se usan preferentemente aquellos tipos de talco con una pureza especialmente elevada. Éstos se caracterizan por un contenido de MgO del 28 al 35 % en peso, preferentemente del 30 al 33 % en peso, de manera especialmente preferente del 30,5 al 32 % en peso y un contenido de SiO₂ del 55 al 65 % en peso, preferentemente del 58 al 64 % en peso, de manera especialmente preferente del 60 al 62,5 % en peso. Los tipos de talco especialmente preferidos destacan además por un contenido de Al₂O₃ inferior al 5 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 1 % en peso, especialmente inferior al 0,7 % en peso.

10 Es ventajoso especialmente el uso del talco en forma de tipos finamente molidos con un diámetro de partícula medio d₅₀ de < 10 μm, preferentemente < 5 μm, de manera especialmente preferente < 2 μm, de manera muy especialmente preferente ≤ 1,5 μm.

El talco puede estar tratado en superficie, por ejemplo silanizado, para garantizar una mejor compatibilidad con el polímero.

15 En cuanto al procesamiento y la producción de los materiales de moldeo también es ventajoso el uso de talco compactado.

El componente D puede usarse como polvo y/o como granulado.

20 El componente D, en las composiciones según la invención se usa preferentemente en una cantidad desde 0 hasta 30 partes en peso, preferentemente desde 0,1 hasta 20 partes en peso, de manera especialmente preferente desde 0,5 hasta 10 partes en peso, en cada caso con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes A a D = 100 partes en peso.

Ejemplos

Componente A-1

25 Policarbonato lineal a base de bisfenol A con un peso molecular promedio en peso \overline{M}_w de 28000 g/mol (determinado mediante CPG). El policarbonato se encuentra como granulado y contiene aproximadamente 150 ppm de VOC.

Componente A-2

30 Policarbonato lineal granulado a base de bisfenol A con un peso molecular promedio en peso \overline{M}_w de 28000 g/mol (determinado mediante CPG). El policarbonato se encuentra como polvo y contiene aproximadamente 150 ppm de VOC.

Componente B

35 Polímero de injerto de ABS en forma de polvo con estructura de núcleo-corteza producido en polimerización en emulsión compuesto por el 40 % en peso de copolímero de estireno-acrilonitrilo con una razón de estireno con respecto a acrilonitrilo de 72:28 % en peso como envoltura sobre el 60 % en peso de una base de injerto en forma de partículas con un tamaño de partícula medio d₅₀ de 0,3 μm como núcleo, estando compuesta la base de injerto por un caucho de polibutadieno puro. El polímero de injerto contiene en total aproximadamente el 0,4 % en peso (4000 ppm) de VOC y tiene un contenido de agua (humedad residual) de aproximadamente el 1,0 % en peso.

Componente C-1

40 Copolímero de estireno/acrilonitrilo con una razón en peso de estireno/acrilonitrilo de 72:28 % en peso y un peso molecular medio Mw de 130000 g/mol (medición para CPG en dimetilformamida a 20 °C). El copolímero de estireno/acrilonitrilo se produjo en polimerización en masa con el uso de etilbenceno como disolvente. El copolímero de estireno/acrilonitrilo contiene en total aproximadamente 1000 ppm de VOC. El componente C-1 se usa en forma de granulado.

Componente C-2

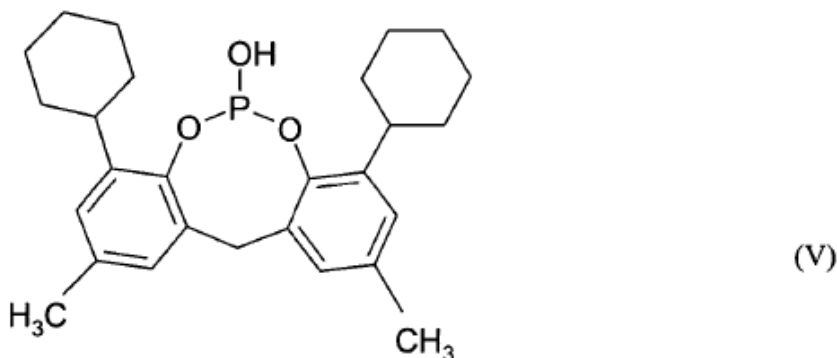
45 Compuesto previo a partir de un polímero de injerto de ABS producido en emulsión y un polímero de SAN producido en polimerización en masa con el uso de etilbenceno como disolvente. El compuesto previo C-2 presenta una razón en peso de acrilonitrilo : butadieno : estireno de 20:28:52 % en peso y contiene SAN libre, es decir no unido químicamente al caucho con un peso molecular medio Mw de 100000 g/mol (medición para CPG en dimetilformamida a 20 °C). El componente C-2 contiene en total aproximadamente 300 ppm de VOC y se usa en
50 forma de granulado.

Componente C-3

Polímero de injerto de ABS producido en polimerización en emulsión con una razón en peso de acrilonitrilo : butadieno : estireno de 16:27:57 % en peso. El componente C-3 contiene en total aproximadamente 1000 ppm de VOC y se usa en forma de granulado.

5 **Componente D**

Componente D-1: éster del ácido fosfórico de bis-(2-hidroxi-3-ciclohexil-5-metil-fenil)-metano según la siguiente fórmula (V), usándose el componente D-1 en forma de polvo.



- 10 Componente D-2: tetraestearato de pentaeritritol como agente de desmoldeo en forma de polvo.
- Componente D-3: estabilizador Irganox® B900 (Ciba, Basel, Suiza) en forma de polvo.
- Componente D-4: Antioxidante Irganox 1076 (Ciba, Basel, Suiza) en forma de polvo.
- Componente D-5: Ácido cítrico anhidro en forma de polvo.

Producción y examen de los materiales de moldeo

15 En una prensa extrusora de dos husillos Evolum® 32 HT de la empresa Cleextral (Francia) con una razón de longitud con respecto a diámetro L/D = 36, en adelante denominada ZSK Evolum®, se produjeron según procedimientos descritos a continuación las siguientes composiciones:

Ejemplos 1 a 5

- 20 42,7 Partes en peso de componente A-1
- 25,2 partes en peso de componente B
- 31,2 partes en peso de componente C-1
- 0,15 partes en peso de componente D-1
- 0,75 partes en peso de componente D-2

25 El contenido de los VOC incorporados con las materias primas poliméricas A a C en el proceso de combinación, es decir, la suma de los contenidos en VOC de estas sustancias iniciales ponderados en cada caso con las partes porcentuales respectivas de los componentes A a C en la composición, ascendió en los ejemplos 1 a 5 a aproximadamente 1380 ppm.

Ejemplos 6 a 9

- 30 70,23 Partes en peso de componente A-1
- 9,0 partes en peso de componente B
- 4,8 partes en peso de componente C-1
- 15,0 partes en peso de componente C-2
- 0,75 partes en peso de componente D-2
- 0,10 partes en peso de componente D-3
- 0,10 partes en peso de componente D-4
- 35 0,02 partes en peso de componente D-5

El contenido de los VOC incorporados con las materias primas poliméricas A a C en el proceso de combinación, es decir, la suma de los contenidos en VOC de estas sustancias iniciales ponderados en cada caso con las partes porcentuales respectivas de los componentes A a C en la composición, ascendió en los ejemplos 6 a 9 aproximadamente a 560 ppm.

40 **Ejemplos 10 a 12**

- 40,7 partes en peso de componente A-1

- 5
- 3,81 partes en peso de componente A-2
 - 5,9 partes en peso de componente C-1
 - 48,4 partes en peso de componente C-3
 - 0,74 partes en peso de componente D-2
 - 0,15 partes en peso de componente D-3
 - 0,20 partes en peso de componente D-4
 - 0,10 partes en peso de componente D-5

10 El contenido de los VOC incorporados con las materias primas poliméricas A a C en el proceso de combinación, es decir, la suma de los contenidos en VOC de estas sustancias iniciales ponderados en cada caso con las partes porcentuales respectivas de los componentes A a C en la composición, ascendió en los ejemplos 1 a 5 a aproximadamente 790 ppm.

Los granulados resultantes de la combinación respectiva se procesaron en una máquina de fundición inyectada (empresa Arburg) a una temperatura de masa fundida de 260 °C y una temperatura de herramienta de 80 °C para dar probetas de ensayo de dimensiones 80 mm x 10 mm x 4 mm.

15 La ductilidad se valora con ayuda del valor de la resistencia a los choques en probeta entallada a_k medida según la norma ISO 180-1A a 23 °C y -30 °C y con ayuda de la fractografía que resulta en el ensayo de resistencia a los choques en probeta entallada en estas condiciones.

La resistencia a la deformación por calor se valora con ayuda de valor Vicat B120 medido según la norma ISO 306.

20 La fluidez de la masa fundida se valora mediante el índice de fusión (MVR) medida según la norma ISO 1133 a una temperatura de 260 °C y una carga de molde 5 kg.

Para la determinación del contenido total en VOC así como del contenido de 1,3-butadieno, se trata la muestra de granulado en un vial Headspace cerrado con γ -butirolactona durante varias horas a 50 °C. El análisis se realiza por cromatografía de gases Headspace con detector de ionización de llama usando un patrón interno.

25 En los siguientes ejemplos (de comparación) todos los datos para la cantidad usada de un componente están en partes en peso en cada caso con respecto a la suma de los componentes A a D = 100 partes en peso.

Ejemplo 1 (comparación)

30 Se preparó una mezcla (i) compuesta por 9,1 partes en peso de componente B en forma de polvo, 0,15 partes en peso de componente D-1 en forma de polvo y 0,75 partes en peso de componente D-2 en forma de polvo usando una mezcladora mecánica del tipo CM100 de la empresa Mixaco Dr. Herfeld GmbH & Co. KG Maschinenfabrik (Neuenrade, Alemania), en adelante denominada mezcladora Mixaco. En la etapa (ii) se añadió esta mezcla a través de un embudo de dosificación separado junto con los componentes A-1, C-1 dosificados asimismo en cada caso a través de recipientes de almacenamiento separados y la cantidad residual de 16,1 partes en peso de componente B a la zona (3) de alimentación de la ZSK Evolum[®], véase la figura 1. La mezcla resultante en la zona (5) de fusión y de amasado de la ZSK Evolum[®] se llevó hasta una temperatura de aproximadamente 260 °C y de esta manera se fundió, se amasó a esta temperatura y de esta manera se dispersaron previamente entre sí los componentes fluidificados. En una zona (6) de dispersión/mezclado se realizó una dispersión posterior. La mezcla así combinada se desgasificó en la siguiente zona (7) de desgasificación de la ZSK Evolum[®] mediante la aplicación de una presión negativa de aproximadamente $p_{abs} = 100$ hPa (absoluta) sobre la masa fundida. La masa fundida desgasificada se condujo después a través de una boquilla (9) de la ZSK Evolum[®], en la etapa de procedimiento (iii) se condujo la hebra de masa fundida al enfriamiento y solidificación mediante un baño (10) de agua acondicionado a 30 °C, y a continuación se granuló la hebra de polímero solidificada por medio de un granulador (11) de hebra. La temperatura de la masa fundida a la salida de la boquilla (9) de la prensa extrusora ascendió aproximadamente a 290 °C.

Ejemplo 2

45 El procedimiento se diferencia del ejemplo de comparación 1 en la preparación de la mezcla de polvo, en la que se cargaron 9,1 partes en peso del componente B en primer lugar con 1,1 partes en peso con respecto a la suma de los componentes A a D de agua, se realizó una primera homogeneización en la mezcladora Mixaco, después se añadieron 0,15 partes en peso de componente D-1 en forma de polvo y 0,75 partes en peso de componente D-2 en forma de polvo y se mezcló de nuevo usando la mezcladora Mixaco. La mezcla de polvo cargada con agua así preparada era fluida y presentaba un contenido de agua añadida del 10 % en peso. Esta mezcla se añadió en el procedimiento según la representación esquemática de la figura 1 a través de un embudo de dosificación separado junto con los componentes A-1, C-1 dosificados asimismo en cada caso a través de recipientes de almacenamiento separados y la cantidad residual de 16,1 partes en peso de componente B a la zona (3) de alimentación de la ZSK Evolum[®]. La mezcla resultante en la zona (5) de fusión y de amasado de la ZSK Evolum[®] se llevó hasta una temperatura de aproximadamente 260 a 280 °C, de esta manera se fundió y se evaporó el agua, se amasó a esta temperatura y de esta manera se dispersaron previamente entre sí los componentes condensados. En una zona (6) de dispersión/mezclado se realizó una dispersión posterior. La mezcla así combinada se desgasificó en la siguiente zona (7) de desgasificación de la ZSK Evolum[®] mediante la aplicación de una presión negativa de aproximadamente

100 hPa (absoluta) sobre la masa fundida. La masa fundida desgasificada se condujo después a través de una boquilla (9) de la ZSK Evolum[®], se condujo la hebra de masa fundida al enfriamiento y solidificación mediante un baño (10) de agua acondicionado a 30 °C, y a continuación se granuló la hebra de polímero solidificada por medio de un granulador (11) de hebra. El tiempo de permanencia medio en el que estuvo la masa fundida polimérica en la prensa extrusora de dos árboles en contacto con vapor de agua, es decir, el tiempo de permanencia medio de la masa fundida en la sección de prensa extrusora entre la primera zona de amasado y la zona de desgasificación, ascendió en este procedimiento aproximadamente a 25 s. La temperatura de la masa fundida a la salida de la boquilla (9) de la prensa extrusora ascendió aproximadamente a 290 °C.

Ejemplo 3

El procedimiento se diferencia del ejemplo 2 únicamente en la preparación de la mezcla de polvo, en la que se cargaron 9,1 partes en peso del componente B en forma de polvo en primer lugar con 2,5 partes en peso con respecto a la suma de los componentes A a D de agua, se realizó una primera homogeneización en la mezcladora Mixaco, después se añadieron 0,15 partes en peso de componente D-1 en forma de polvo y 0,75 partes en peso de componente D-2 en forma de polvo y se mezcló de nuevo usando la mezcladora Mixaco. La mezcla de polvo cargada con agua así preparada era fluida y presentaba un contenido de agua añadida del 20 % en peso.

Ejemplo 4 (comparación)

El procedimiento se diferencia del ejemplo 2 únicamente en la preparación de la mezcla de polvo, en la que se cargaron 9,1 partes en peso del componente B en forma de polvo en primer lugar con 4,3 partes en peso con respecto a la suma de los componentes A a D de agua, se realizó una primera homogeneización en la mezcladora Mixaco, después se añadieron 0,15 partes en peso de componente D-1 en forma de polvo y 0,75 partes en peso de componente D-2 en forma de polvo y se mezcló de nuevo usando la mezcladora Mixaco. La mezcla de polvo cargada con agua así preparada era fluida y presentaba un contenido de agua añadida del 30 % en peso. Durante la extrusión surgieron problemas tras poco tiempo debido a la humedad residual en la zona de alimentación de la ZSK Evolum[®]. La combinación tuvo que interrumpirse a consecuencia de esto.

Ejemplo 5

El procedimiento se diferencia del ejemplo 4 únicamente en que la mezcla de polvo preparada según el ejemplo 4, cargada con el 30 % de agua, con respecto a la mezcla de polvo, no se añade junto con el resto de los componentes a través de un embudo de dosificación separado a la zona (3) de alimentación de la ZSK Evolum[®], sino que en el procedimiento según la representación esquemática en la figura 2 se dosificó a través de una prensa (13) extrusora lateral entre la zona (5) de fusión/amasado por un lado y la zona (6) de dispersión/mezclado por otro lado, directamente a la masa fundida mezclada previamente de la mezcla del resto de los componentes, a continuación se dispersó la mezcla total en la zona (6) de dispersión/mezclado y se desgasificó la masa fundida así resultante de la mezcla de polímero en la siguiente zona (7) de desgasificación de la ZSK Evolum[®] mediante la aplicación de una presión negativa de $p_{abs} = 100$ hPa (absoluta) sobre la masa fundida. El tiempo de permanencia medio en el que estuvo la masa fundida polimérica en la prensa extrusora de dos árboles en contacto con vapor de agua, es decir, el tiempo de permanencia medio de la masa fundida en la sección de prensa extrusora entre la prensa extrusora lateral y la zona de desgasificación, ascendió en este procedimiento aproximadamente a 15 s. La temperatura de la masa fundida a la salida de la boquilla (9) de la prensa extrusora ascendió aproximadamente a 290 °C.

Ejemplo 6 (comparación)

En la mezcladora Mixaco se produjo una mezcla a partir de los componentes B y D2 a D5 en forma de polvo. Esta mezcla se añadió en el procedimiento según la representación esquemática de la figura 1 a través de un embudo de dosificación separado junto con los componentes A-1, C-1 y C-2 dosificados asimismo en cada caso a través de recipientes de almacenamiento separados en la zona (3) de alimentación de la ZSK Evolum[®]. La mezcla resultante en la zona (5) de fusión y de amasado de la ZSK Evolum[®] se llevó hasta una temperatura de aproximadamente 260 a 280 °C y de esta manera se fundió, se amasó a esta temperatura y de esta manera se dispersaron previamente entre sí los componentes condensados. En una zona (6) de dispersión/mezclado se realizó una dispersión posterior. La mezcla así combinada se desgasificó en la siguiente zona (7) de desgasificación de la ZSK Evolum[®] mediante la aplicación de una presión negativa de aproximadamente $p_{abs} = 100$ hPa (absoluta) sobre la masa fundida. Entonces se condujo la masa fundida desgasificada a través de una boquilla (9) de la ZSK Evolum[®], se condujo la hebra de masa fundida resultante al enfriamiento y solidificación mediante un baño (10) de agua acondicionado a 30 °C, y a continuación se granuló la hebra de polímero solidificada por medio de un granulador (11) de hebra. La temperatura de la masa fundida a la salida de la boquilla (9) de la prensa extrusora ascendió aproximadamente a 300 °C.

Ejemplo 7

El procedimiento se diferencia del ejemplo de comparación 6 en la preparación de la mezcla de polvo, en la que el componente B se cargó en primer lugar con 1,1 partes en peso con respecto a la suma de los componentes A a D de agua, se realizó una primera homogeneización en la mezcladora Mixaco, después se añadieron los componentes D2 a D5 y se mezcló de nuevo usando la mezcladora Mixaco. La mezcla de polvo cargada con agua así preparada era fluida y presentaba un contenido de agua añadida del 10 % en peso. Se añadió esta mezcla a través de un

embudo de dosificación separado junto con los componentes A-1, C-1 y C-2 dosificados asimismo en cada caso a través de recipientes de almacenamiento separados a la zona (3) de alimentación de la ZSK Evolum®. La mezcla resultante en la zona (5) de fusión y de amasado de la ZSK Evolum® se llevó hasta una temperatura de aproximadamente 260 a 280 °C, de esta manera se fundió y se evaporó el agua, se amasó a esta temperatura y de esta manera se dispersaron previamente entre sí los componentes condensados. En una zona (6) de dispersión/mezclado se realizó una dispersión posterior. Se desgasificó la mezcla así combinada en la zona (7) de desgasificación de la ZSK Evolum® mediante la aplicación de una presión negativa de aproximadamente $p_{abs} = 100$ hPa (absoluta) sobre la masa fundida. La masa fundida desgasificada se condujo después a través de una boquilla (9) de la ZSK Evolum®, se condujo la hebra de masa fundida resultante al enfriamiento y solidificación mediante un baño (10) de agua acondicionado a 30 °C, y a continuación se granuló la hebra de polímero solidificada por medio de un granulador (11) de hebra. El tiempo de permanencia medio en el que está en contacto la masa fundida polimérica en la prensa extrusora de dos árboles con vapor de agua, es decir, el tiempo de permanencia medio de la masa fundida en la sección de prensa extrusora entre la primera zona de amasado y la zona de desgasificación, ascendió en este procedimiento aproximadamente a 25 s. La temperatura de la masa fundida a la salida de la boquilla (9) de la prensa extrusora ascendió aproximadamente a 300 °C.

Ejemplo 8

Se preparó una mezcla de polvo, cargándose el componente B en forma de polvo en primer lugar con 2,5 partes en peso con respecto a la suma de los componentes A a D de agua, realizándose una primera homogeneización en la mezcladora Mixaco, añadiéndose después los componentes D2 a D5 y mezclándose de nuevo usando la mezcladora Mixaco. La mezcla de polvo cargada con agua así preparada era fluida y presentaba un contenido de agua añadida del 20 % en peso. De manera análoga al ejemplo 5 se añadieron los componentes A, C-1 y C-2 en el procedimiento según la representación esquemática en la figura 2 a través de un embudo (2) de dosificación separado a la zona (3) de alimentación de la ZSK Evolum®. La mezcla resultante en la zona (5) de fusión y de amasado de la ZSK Evolum® se llevó hasta una temperatura de aproximadamente 260 a 280 °C y de esta manera se fundió, se amasó a esta temperatura y se dispersaron de este modo previamente los componentes condensados de la composición entre sí. En la masa fundida polimérica así combinada se introdujo por la prensa (13) extrusora lateral la mezcla de polvo cargada con agua y se dispersaron otra vez entre sí los componentes de la composición en la siguiente zona (6) de dispersión/mezclado. En la siguiente zona (7) de desgasificación de la ZSK Evolum® se desgasificó la aleación de polímero mediante la aplicación de una presión negativa de aproximadamente 100 hPa (absoluta) sobre la masa fundida. Se condujo la masa fundida desgasificada a través de una boquilla (9) de la ZSK Evolum®, se condujo la hebra de masa fundida resultante al enfriamiento y solidificación mediante un baño (10) de agua acondicionado a 30 °C, y a continuación se granuló la hebra de polímero solidificada por medio de un granulador (11) de hebra. El tiempo de permanencia medio en el que estaba la masa fundida polimérica en la prensa extrusora de dos árboles en contacto con vapor de agua, es decir, el tiempo de permanencia medio de la masa fundida en la sección de prensa extrusora entre la prensa extrusora lateral y la zona de desgasificación, ascendió en este procedimiento aproximadamente a 15 s. La temperatura de la masa fundida a la salida de la boquilla (9) de la prensa extrusora ascendió aproximadamente a 300 °C.

Ejemplo 9

El ejemplo 9 se diferencia del ejemplo 8 únicamente en que en la preparación de la mezcla de polvo se cargaron 4,3 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A a D de agua. La mezcla de polvo cargada con agua así preparada era fluida y presentaba un contenido de agua añadida del 30 % en peso. La temperatura de la masa fundida a la salida de la boquilla (9) de la prensa extrusora ascendió aproximadamente a 300 °C.

Ejemplo 10 (comparación)

En la mezcladora Mixaco se preparó una mezcla a partir de los componentes A-2 y D-2 a D-5 en forma de polvo. Se añadió esta mezcla previa en el procedimiento según la representación esquemática en la figura 1 a través de un embudo (1) de dosificación separado junto con los componentes A-1, C-1 y C-3 dosificados asimismo en cada caso a través de recipientes (2) de almacenamiento a la zona (3) de alimentación de la ZSK Evolum®. La mezcla resultante en la zona (5) de fusión y de amasado de la ZSK Evolum® se llevó hasta una temperatura de aproximadamente 260 a 280 °C y de esta manera se fundió, se amasó a esta temperatura y de esta manera se dispersaron previamente entre sí los componentes condensados. En una zona (6) de dispersión/mezclado se realizó una dispersión posterior. La mezcla así combinada se desgasificó en la siguiente zona (7) de desgasificación de la ZSK Evolum® mediante la aplicación de una presión negativa de aproximadamente $p_{abs} = 100$ hPa (absoluta) sobre la masa fundida. Entonces se condujo la masa fundida desgasificada a través de una boquilla (9) de la ZSK Evolum®, se condujo la hebra de masa fundida resultante al enfriamiento y solidificación mediante un baño (10) de agua acondicionado a 30 °C, y a continuación se granuló la hebra de polímero solidificada por medio de un granulador (11) de hebra. La temperatura de la masa fundida a la salida de la boquilla (9) de la prensa extrusora ascendió aproximadamente a 280 °C.

Ejemplo 11 (comparación)

El procedimiento se diferencia del ejemplo de comparación en la preparación de la mezcla de polvo, en la que se

5 cargaron los componentes A-2 y D-2 a D-5 en forma de polvo en primer lugar con 0,55 partes en peso con respecto a la suma de los componentes A a D de agua y se realizó una homogeneización en la mezcladora Mixaco. La mezcla cargada con agua así preparada era fluida y presentaba un contenido de agua añadida del 10 % en peso. De manera análoga al ejemplo 5 se añadieron los componentes A, C-1 y C-3 en el procedimiento según la representación esquemática en la figura 2 a través de un embudo (2) de dosificación separado a la zona (3) de alimentación de la ZSK Evolum®. La mezcla resultante en la zona (5) de fusión y de amasado de la ZSK Evolum® se llevó hasta una temperatura de aproximadamente 260 a 280 °C y de esta manera se fundió, se amasó a esta temperatura y se dispersaron de esta manera los componentes condensados de la composición previamente entre sí. En la masa fundida polimérica así combinada se introdujo por la prensa (13) extrusora lateral la mezcla de polvo cargada con agua y se dispersaron entre sí los componentes de la composición en la siguiente zona (6) de dispersión/mezclado. En la siguiente zona (7) de desgasificación de la ZSK Evolum® se desgasificó la aleación de polímero mediante la aplicación de una presión negativa de aproximadamente $p_{abs} = 100$ hPa (absoluta) sobre la masa fundida. Se condujo la masa fundida desgasificada a través de una boquilla (9) de la ZSK Evolum®, se condujo la hebra de masa fundida al enfriamiento y solidificación mediante un baño (10) de agua acondicionado a 30 °C, y a continuación se granuló la hebra de polímero solidificada por medio de un granulador (11) de hebra. El tiempo de permanencia medio en el que está la mezcla fundida polimérica en la prensa extrusora de dos árboles en contacto con vapor de agua, es decir, el tiempo de permanencia medio de la masa fundida en la sección de prensa extrusora entre la prensa extrusora lateral y la zona de desgasificación, ascendió en este procedimiento aproximadamente a 15 s. La temperatura de la masa fundida a la salida de la boquilla (9) de la prensa extrusora ascendió aproximadamente a 280 °C.

Ejemplo 12 (comparación)

El procedimiento se diferencia del ejemplo de comparación 11 únicamente en que en el caso de la preparación de la mezcla de polvo se usaron 1,25 partes en peso con respecto a la suma de los componentes A a D de agua. La mezcla de polvo cargada con agua así preparada era fluida y presentaba un contenido de agua añadida del 20 % en peso. La temperatura de la masa fundida a la salida de la boquilla (9) de la prensa extrusora ascendió aproximadamente a 280 °C.

Tabla 1: Propiedades de los ejemplos según la invención y ejemplos de comparación

	1	2	3	5
	(comp.)			
a_k (23 °C) [kJ/m ²]	79	77	83	80
Fractografía	dúctil	dúctil	dúctil	dúctil
a_k (-30 °C) [kJ/m ²]	44	39	53	63
Fractografía	dúctil	dúctil	dúctil	dúctil
MVR [ml/10 min.]	13	16	13	11
Vicat B120 [°C]	112	113	113	113
Componentes volátiles residuales				
Butadieno [ppm]	1,3	0,9	0,8	0,9
VOC total [ppm]	802	484	309	383

Tabla 2: Propiedades de los ejemplos de comparación y ejemplos según la invención

	6	7	8	9
	(comp.)			
a_k (23 °C) [kJ/m ²]	49	49	49	51
Fractografía	dúctil	dúctil	dúctil	dúctil

30

(continuación)

	6	7	8	9
	(comp.)			
a_k (-30 °C) [kJ/m ²]	45	46	44	45
Fractografía	dúctil	dúctil	dúctil	dúctil
MVR [ml/10 min.]	11	12	14	12
Vicat B120 [°C]	132	133	134	134
Componentes volátiles residuales				
Butadieno [ppm]	1,7	1,4	1,3	1,4
VOC total [ppm]	191	97	75	84

- Los ejemplos en las tablas 1 y 2 muestran que mediante el procedimiento según la invención puede conseguirse una reducción de monómeros de butadieno de hasta aproximadamente el 40 % y de los VOC totales incluso de hasta aproximadamente el 60 % con respecto al procedimiento según el estado de la técnica (compárense el ejemplo 3 con el ejemplo de comparación 1 y el ejemplo 8 con el ejemplo de comparación 6). Elevando el contenido de agua en la mezcla de polvo desde el 10 hasta el 20 % se reducen adicionalmente los monómeros residuales (compárense los ejemplos 2 y 3 así como los ejemplos 7 y 8). Una reducción del contenido de componentes volátiles residuales con respecto al estado de la técnica se alcanza tanto con la dosificación de la mezcla previa de polvo a través de la alimentación principal (ejemplos 2 y 3 así como ejemplo 7) como con la dosificación de la mezcla previa de polvo a la mezcla de masa fundida de los componentes combinados residuales a través de una prensa extrusora lateral (ejemplo 5 así como ejemplos 8 y 9), resultando ser ligeramente ventajoso sin embargo agregar la mezcla previa de polvo a través de la alimentación principal en cuanto a la reducción de los componentes volátiles residuales (véanse los ejemplos 3 y 5).
- Los ejemplos en la tabla 1 muestran además que el uso de agua como agente de arrastre según el procedimiento según la invención, debido a las cuidadosas condiciones de combinación (bajas temperaturas con cortos tiempo de permanencia), no ejerce ninguna influencia negativa sobre las propiedades técnicas de aplicación de la mezcla (fluidez, tenacidad, resistencia a la deformación por calor). De esto puede deducirse que se conserva y no se altera la integridad del peso molecular de policarbonato así como del modificador de la resistencia a los choques en el procedimiento según la invención. El menor contenido de 1,3-butadieno en las composiciones que se produjeron según procedimientos según la invención, en comparación con los ejemplos de comparación, indica además incluso que la temperatura máxima (temperatura *Hot-Spot*) en el procedimiento según la invención en conjunto es menor que en el procedimiento según el estado de la técnica.

Tabla 3: Propiedades de ejemplos de comparación adicionales

	10	11	12
	(comp.)	(comp.)	(comp.)
a_k (23 °C) [kJ/m ²]	49	49	49
Fractografía	dúctil	dúctil	dúctil
a_k (-30 °C) [kJ/m ²]	63	51	48
Fractografía	dúctil	dúctil	dúctil
MVR [ml/10 min.]	10	9	9
Vicat B120 [°C]	114	113	110
Componentes volátiles residuales			
Butadieno [ppm]	0,4	0,4	0,4
VOC total [ppm]	285	280	285

5 Los ejemplos de comparación 10 a 12 en la tabla 3 muestran que un procedimiento alternativo, en el que el agente de arrastre agua no se fija sobre un polímero de injerto absorbente, sino que se fija en una cantidad absoluta comparable sobre una mezcla de aditivos a base de polvo de policarbonato como soporte, no acarrea reducción alguna de los contenidos en componentes volátiles residuales. Por consiguiente, sorprendentemente se encontró que el procedimiento de alimentar agua a la masa fundida polimérica del compuesto es de importancia esencial en cuanto a la consecución del objetivo en el que se basa la invención. Una reducción del nivel de componentes volátiles residuales se consigue entonces en el procedimiento de combinación sorprendentemente sólo cuando se carga el agua fijada sobre un polímero de injerto absorbente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de composiciones de polímeros modificadas con respecto a la resistencia a los choques que contienen

- 5 A) al menos un polímero termoplástico orgánico libre de caucho,
B) al menos un polímero de injerto en forma de polvo de

- B.1) un (co)polímero de vinilo como envoltura, y
B.2) un elastómero como núcleo,

en las que el polímero de injerto presenta un contenido residual de compuestos orgánicos volátiles (VOC) no superior a 10000 ppm,

- 10 C) dado el caso una resina polimérica adicional seleccionada de al menos un polímero del grupo compuesto por un (co)polímero de vinilo C.1 libre de caucho y un (co)polímero C.2 de vinilo modificado con caucho en forma de granulado,
D) dado el caso aditivos poliméricos habituales en el comercio y distintos de los componentes A, B y C,

en el que

- 15 (i) se prepara una mezcla con un contenido de agua (con respecto a esta mezcla preparada en la etapa (i)) desde el 2 hasta el 40 % en peso, a partir de

- la cantidad total o una cantidad parcial del componente B usado,
- dado el caso la cantidad total o cantidades parciales de los componentes A, C y/o D
- así como de 0,4 a 7 partes en peso (con respecto a la composición total de A+B+C+D=100 partes en peso) de agua,

- 20 (ii) se calienta la mezcla resultante de la etapa (i) con las cantidades totales respectivas o cantidades parciales restantes tras la etapa (i) de los componentes A a D de la composición en una unidad de combinación mediante suministro de energía térmica y/o mecánica hasta una temperatura de 200 °C a 350 °C y de esta manera se funde, se mezcla, se dispersa entre sí y a continuación se desgasifica en una zona de desgasificación de la unidad de combinación,

- 25 - presentando la unidad de combinación una zona de fusión y de mezclado o una zona de fusión y de mezclado combinada,
- pudiendo dosificarse la mezcla resultante de la etapa (i) completamente o en cada caso de manera opcional parcialmente junto con las cantidades residuales de los componentes A a D de la composición a una zona por delante de la zona de fusión de la unidad de combinación, o alternativamente a una zona por detrás de la zona de fusión directamente a la masa fundida mezclada previamente de los componentes de la composición dosificados a la zona por delante de la zona de fusión,
- ajustándose en la zona de desgasificación de la unidad de combinación una presión absoluta p_{abs} de como máximo 800 hPa,

- 35 (iii) mediante enfriamiento se solidifica de nuevo la masa fundida resultante de la etapa (ii) a la salida de la unidad de combinación.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa (i) se añaden de 0,2 a 7 partes en peso (con respecto a la composición total de A+B+C+D=100 partes en peso) de agua.

- 40 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa (ii) el tiempo de permanencia medio en el que la masa fundida de la composición está en contacto con el agua de la mezcla producida en la etapa (i) está limitado como máximo a 90 s.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que como unidad de combinación se usa una prensa extrusora de dos husillos.

- 45 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la prensa extrusora de dos husillos presenta una razón longitud/diámetro del árbol de husillo desde 32 hasta 44.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que como componente A se usa al menos un polímero preparado mediante reacción de policondensación.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que como componente A se usa al menos un polímero seleccionado del grupo compuesto por policarbonato, poliestercarbonato y poliéster.

- 50 8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que como componente B se usa un polímero de injerto de ABS o polímero de injerto de MBS.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla según la etapa de procedimiento (i) está compuesta exclusivamente por los componentes A a D en forma de polvo de la composición y agua.
10. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa de procedimiento (i) se prepara una mezcla con un contenido de agua (con respecto a esta mezcla preparada en la etapa (i)) desde el 5 hasta el 32 % en peso a partir de
- 5
- la cantidad total o una cantidad parcial del componente B usado,
 - dado el caso la cantidad total o cantidades parciales de los componentes A, C y/o D,
 - así como de 0,7 a 5 partes en peso (con respecto a la composición total de A+B+C+D=100 partes en peso) de agua.
- 10 11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa de procedimiento (i) se prepara una mezcla con un contenido de agua (con respecto a esta mezcla preparada en la etapa (i)) desde el 8 hasta el 25 % en peso a partir de
- la cantidad total o una cantidad parcial del componente B usado,
 - dado el caso la cantidad total o cantidades parciales de los componentes A, C y/o D,
- 15
- así como de 1,0 a 3 partes en peso (con respecto a la composición total de A+B+C+D=100 partes en peso) de agua.
12. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa de procedimiento (i) se prepara una mezcla compuesta por
- 20
- de 5 a 15 partes en peso (con respecto a la suma de los componentes A a D = 100 partes en peso) de componente B,
 - de 0 a 5 partes en peso (con respecto a la suma de los componentes A a D = 100 partes en peso) de componente D en forma de polvo y
 - de 8 a 25 partes en peso, con respecto a la mezcla preparada en esta etapa (i), de agua.
- 25 13. Procedimiento según la reivindicación 1 para la producción de composiciones de polímeros modificadas con respecto a la resistencia a los choques que contienen
- de 40 a 80 partes en peso de componente A,
 - de 5 a 30 partes en peso de componente B,
 - de 5 a 35 partes en peso de componente C, y
 - de 0,5 a 10 partes en peso de componente D,
- 30
- siendo la suma de las partes en peso de los componentes A a D = 100 partes en peso.
14. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la etapa (ii) la mezcla resultante de la etapa (i) se dosifica completamente junto con las cantidades residuales de los componentes A a D de la composición a una zona por delante de la zona de fusión en la unidad de combinación.
- 35 15. Procedimiento para la producción de composiciones de polímero modificadas con respecto a la resistencia a los choques de acuerdo con la reivindicación 1 que contienen
- de 40 a 80 partes en peso de al menos un polímero seleccionado del grupo compuesto por policarbonato, poliéstercarbonato y poliéster como componente A,
 - de 5 a 30 partes en peso de al menos un polímero de injerto seleccionado del grupo compuesto por polímero de injerto de ABS o polímero de injerto de MBS como componente B,
 - de 5 a 35 partes en peso de componente C, y
 - de 0,5 a 10 partes en peso de componente D,
- 40
- siendo la suma de las partes en peso de los componentes A a D = 100 partes en peso, en el que
- (i) se prepara una mezcla compuesta por
- 45
- de 5 a 15 partes en peso (con respecto a la suma de los componentes A a D = 100 partes en peso) de componente B,
 - de 0 a 5 partes en peso (con respecto a la suma de los componentes A a D = 100 partes en peso) de componente D en forma de polvo y
 - de 8 a 25 partes en peso, con respecto a la mezcla preparada en esta etapa (i), de agua,
- 50
- (ii) se calienta la mezcla resultante de la etapa (i) con las cantidades totales respectivas o cantidades parciales restantes tras la etapa (i) de los componentes A a D de la composición en una prensa extrusora de dos árboles mediante suministro de energía térmica y/o mecánica hasta una temperatura de 230 °C a 300 °C y de esta manera se funde, se mezcla, se dispersa entre sí y a continuación se desgasifica mediante la aplicación de una

presión negativa,

- 5 - presentando la unidad de combinación al menos respectivamente una zona de fusión y de mezclado dado el caso combinada así como al menos una zona de desgasificación,
- dosificándose la mezcla resultante de la etapa (i) completamente junto con las cantidades residuales de los componentes A a D de la composición a una zona por delante de la zona de fusión en la unidad de combinación,
- ajustándose en la zona de desgasificación de la unidad de combinación una presión absoluta p_{abs} de como máximo 500 hPa,
- 10 - estando limitado el tiempo de permanencia medio en el que la masa fundida de la composición está en contacto con el agua de la mezcla preparada en la etapa (i) a como máximo 60 s,

(iii) mediante enfriamiento se solidifica de nuevo la masa fundida resultante de la etapa (ii) a la salida de la unidad de combinación.

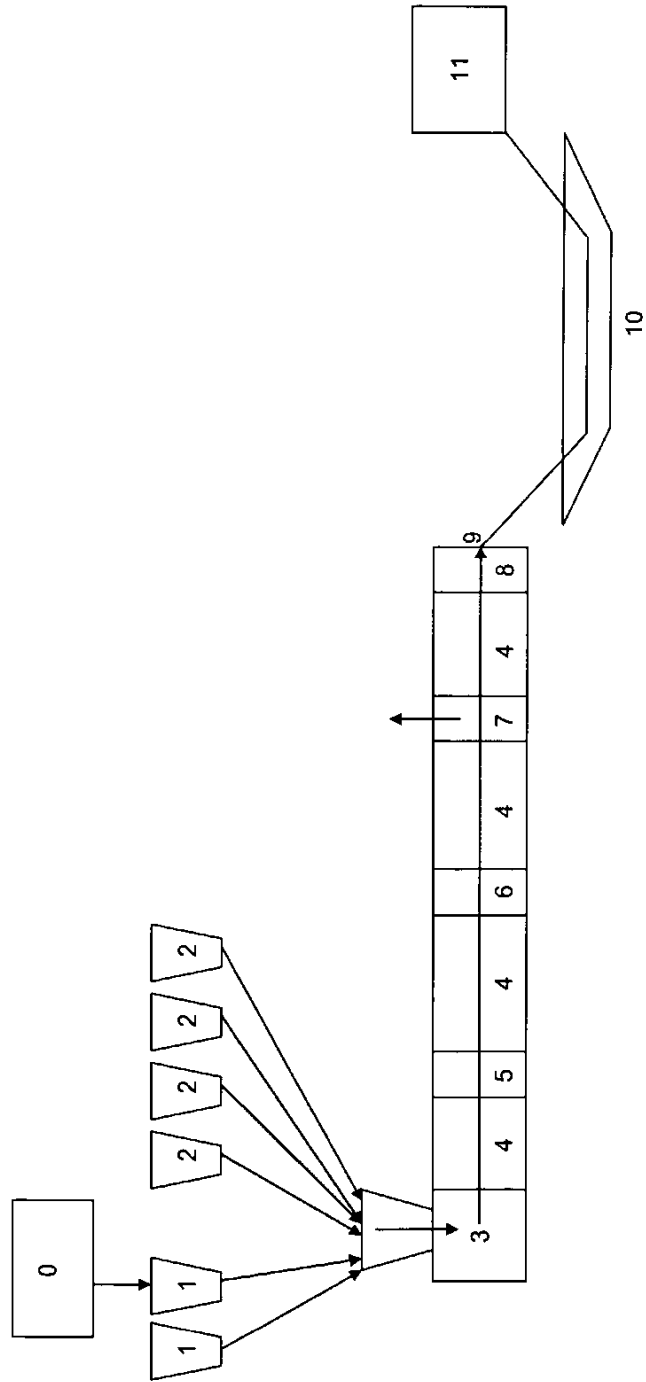


Figura 1

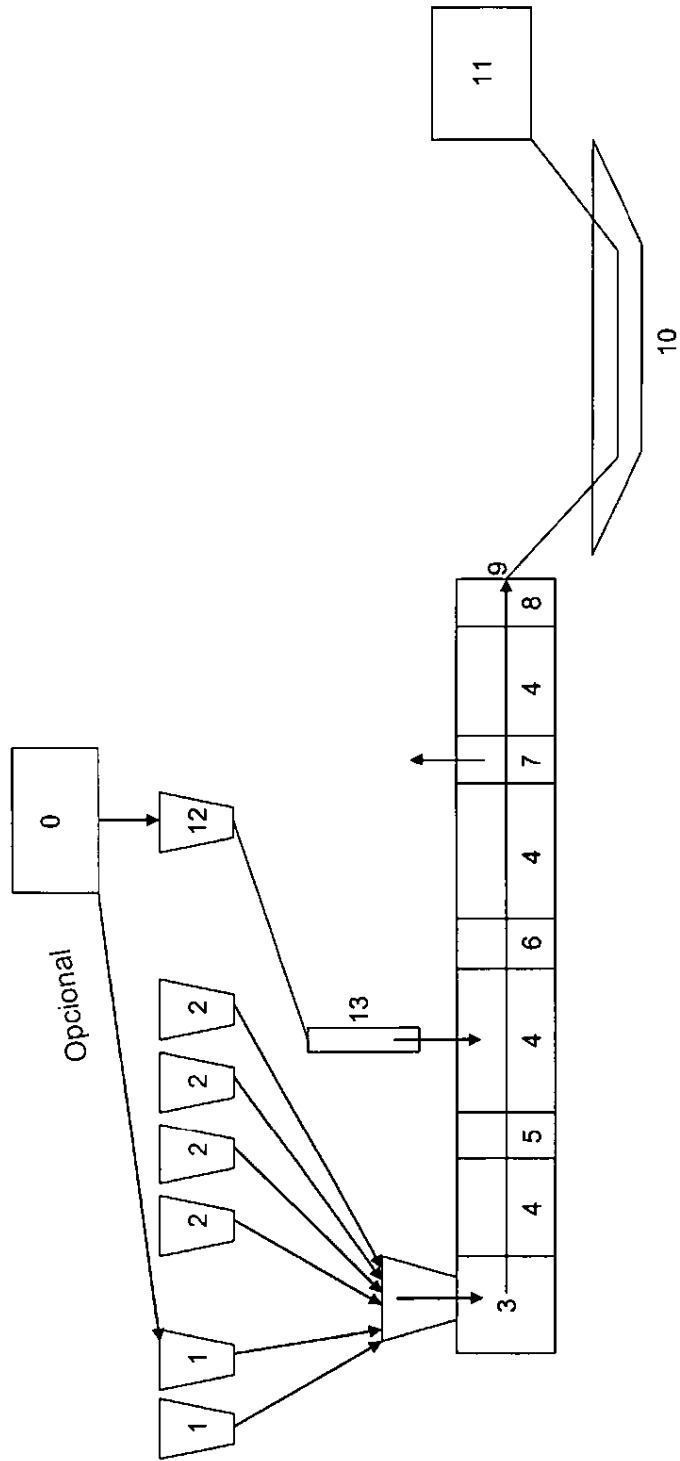


Figura 2