



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



11) Número de publicación: 2 493 290

(51) Int. CI.:

C08L 51/04 (2006.01) C08L 55/02 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01) C08L 25/12 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

**T3** 

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 20.06.2011 E 11170521 (6) (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: EP 2537895 04.06.2014

(54) Título: Composiciones de policarbonato modificadas para el impacto

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 11.09.2014

(73) Titular/es:

STYROLUTION (JERSEY) LIMITED (100.0%) Whiteley Chambers, Don Street, St Helier Jersey JE4 9WG Channel Islands, GB

(72) Inventor/es:

MICHELS, DR. GISBERT; LEITZ, DR. EDGAR y EISENTRÄGER, DR. FRANK

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

## **DESCRIPCIÓN**

Composiciones de policarbonato modificadas para el impacto

5 La invención se refiere a composiciones de policarbonato termoplásticas que están modificadas para el impacto con polímeros de tipo ABS.

Las composiciones de policarbonato (PC) de la invención que están modificadas para el impacto con polímeros de tipo ABS se caracterizan por su excelente ductilidad a baja temperatura, buenas propiedades de procesamiento expresadas por un índice de fluidez volumétrico (MVR) relativamente elevado y una buena estabilidad hidrolítica. Las composiciones de policarbonato modificadas para el impacto, por ejemplo, aquellas mezclas con ABS (polímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno) son conocidas por su elevada ductilidad a temperatura ambiente y a baja temperatura y sus buenas propiedades de procesamiento. No obstante, para la realización de usos exigentes, en particular geometrías de componentes complejos, con frecuencia es deseable mejorar adicionalmente las propiedades de procesamiento. Las medidas convencionales dan lugar a la mejora deseada, sin embargo, como norma general provocan un deterioro en la tenacidad. Esto es crítico en vista de que, como norma, sobre los componentes de PC/ABS, por ejemplo, piezas de seguridad en la construcción de automóviles, son necesarios altos requerimientos de calidad de ductilidad, en algunos casos hasta temperaturas bajas.

- Del documento EP 0704488 B1 se conocen composiciones de moldeo de PC/ABS con polímeros injertados que están basadas en un látex polimérico de caucho que tiene un diámetro medio de partícula de peso medio D<sub>50</sub> entre 0,20 y 0,35 µm. Para el uso de látex poliméricos de caucho fuera de este intervalo se informa que, en particular, se reduce significativamente el impacto a baja temperatura.
- Del documento WO 01/62812 A1 se conoce la siguiente composición. La composición contiene dos polímeros injertados y un polímero termoplástico que se puede describir brevemente como:
  - primer injerto de monómeros de estireno y acrilonitrilo sobre un primer látex de caucho con un diámetro D₅₀ de 80 a 220 nm en el que este látex de caucho se proporciona mediante polimerización en emulsión con alimentación de siembra usando una siembra con un diámetro de 10 a 100 nm
  - segundo injerto de monómeros de estireno y acrilonitrilo sobre un segundo látex de caucho con un diámetro D<sub>50</sub> de 340 a 480 nm en el que este caucho se proporciona mediante polimerización en emulsión con alimentación de siembra usando como siembra el primer látex de caucho
  - copolímero libre de caucho a partir de estireno y acrilonitrilo.

Se ha informado que los injertos se pueden polimerizar por separado o se pueden producir en un injerto común de una mezcla de dos látex de caucho, pero de los ejemplos sólo se conocen injertos que se polimerizan por separado. El documento WO 01/62812 A1 menciona una serie de resinas termoplásticas, que se pueden usar aparte del copolímero de estireno-acrilonitrilo, incluyendo policarbonato. No obstante no hay ejemplos específicos de mezclas de PC/ABS y en este documento así tampoco se enseña si esta composición tendría resultados beneficiosos en mezclas de PC/ABS. Además, ninguno de los ejemplos tiene los parámetros de los látex de butadieno como los que se usan en la presente invención.

De forma similar del documento WO 01/62850 A1 se conocen composiciones de las que se enseña que son adecuadas para composiciones de PC/ABS. Las composiciones contienen un polímero injertado sobre una mezcla de tres látex de caucho y un polímero termoplástico que se puede describir brevemente como:

- polímero injertado de monómero de estireno y acrilonitrilo sobre una mezcla de tres látex de caucho
  - primer látex de caucho con un diámetro D<sub>50</sub> de ≤ 250 nm y un contenido en gel del 30 al 95 %
  - segundo látex de caucho con un diámetro D<sub>50</sub> de > 250 nm a 350 nm y un contenido en gel del 30 al 80 %
  - tercer látex de caucho con un diámetro D<sub>50</sub> de > 350 nm y un contenido en gel del 50 al 95 % en el que al menos uno de los látex de caucho se produce mediante polimerización en emulsión con alimentación de siembra
- copolímero libre de caucho a partir de estireno y acrilonitrilo.

No se enseña que esta composición tenga resultados beneficiosos en mezclas de PC/ABS. Nuevamente no hay ejemplos específicos de una composición de PC/ABS ni ninguno de los ejemplos cumple con las características de la presente invención.

De forma similar, del documento WO 01/62848 A1 se conocen composiciones de las que se reivindica que también son adecuadas para composiciones de PC/ABS. Las composiciones contienen al menos dos polímeros injertados sobre látex de caucho y un polímero termoplástico que se puede describir brevemente como:

65

10

15

30

35

40

50

55

- un primer polímero injertado de monómeros de estireno y acrilonitrilo sobre un primer látex de caucho con un diámetro D₅₀ de 230 a 330 nm en el que el tercer látex de caucho se usa como siembra en la polimerización en emulsión del primer látex de caucho,
- un segundo polímero injertado de monómeros de estireno y acrilonitrilo sobre un segundo látex de caucho con un diámetro D₅₀ de 340 a 480 nm en el que el tercer látex de caucho se usa como siembra en la polimerización en emulsión del segundo látex de caucho, y opcionalmente
- un tercer polímero injertado de monómeros de estireno y acrilonitrilo sobre un tercer látex de caucho con un diámetro  $D_{50}$  de 10 a 220 nm
- copolímero libre de caucho a partir de estireno y acrilonitrilo.

Se ha informado de que los injertos se pueden polimerizar por separado o se pueden producir en un injerto común de una mezcla de los dos o tres látex de caucho, pero de los ensayos sólo se conocen injertos en los que el primer y segundo látex de caucho se mezclan y a continuación se injertan juntos, y el tercer látex de caucho con un diámetro D<sub>50</sub> se injerta por separado. El documento WO 01/62848 A1 menciona una serie de resinas termoplásticas, que se pueden usar además del copolímero de estireno-acrilonitrilo, incluyendo policarbonato. No obstante, no hay ejemplos específicos de mezclas de PC/ABS y así en este documento tampoco se enseña si esta composición tendría resultados beneficiosos en mezclas de PC/ABS. Además, ninguno de los ejemplos tiene los parámetros de los látex de butadieno como los usados en la presente invención.

- 20 Del documento WO 01/6640 A1 se conocen compuestos de PC/ABS que comprenden los siguientes componentes:
  - policarbonato

5

10

15

25

30

35

40

45

- con caucho injertado con estireno y acrilonitrilo a base de al menos dos látex de caucho mientras que
- el primer látex de caucho tiene un diámetro D<sub>50</sub> ≤ 350 nm, preferentemente de 260 a 310 nm, específicamente 277 nm, y un contenido en gel ≤ 70 % en peso y
  - el segundo látex de caucho tiene un diámetro D<sub>50</sub> ≥ 350 nm y un contenido en gel ≥ 70 % en peso
- copolímero libre de caucho a partir de estireno y acrilonitrilo.

Los ejemplos muestran que existe una mejora en propiedades como la resistencia al impacto y la elongación hasta rotura cuando se usa una mezcla de los cauchos mencionados anteriormente en comparación con un único látex de caucho con un diámetro  $D_{50} < 350$  nm. No obstante, no se proporcionan datos en cuanto a la resistencia al impacto a baja temperatura, y parece que también sigue habiendo carencias en la ductilidad a baja temperatura. Por consiguiente aún es necesario mejorar las propiedades a baja temperatura, en particular, aún debe mejorarse el balance de propiedades como la resistencia al impacto y la ductilidad a bajas temperaturas.

Del documento DE 196 39 821 A1 se conocen compuestos de PC/ABS que comprenden los siguientes componentes:

- policarbonato
  - con caucho injertado con estireno y acrilonitrilo a base de al menos uno o más látex de caucho mientras que como máximo del 70 % en peso de las partículas de caucho tienen un diámetro superior a 180 nm
- copolímero libre de caucho a partir de estireno y acrilonitrilo o polialquilentereftalato.

Los ejemplos demuestran que son visibles algunas mejoras con la presión de llenado pero parece que aún hay carencias en la ductilidad a baja temperatura.

- 50 El documento de Estados Unidos 2009/281216 A1 desvela composiciones que comprenden:
  - (A) de 10 a 99 partes en peso de policarbonato aromático:
  - (B) de 1 a 50 partes en peso de un polímero injertado obtenido mediante coprecipitación de una mezcla de al menos dos dispersiones poliméricas injertadas B.1 y B.2, en las que el componente polimérico injertado B.1 se produce mediante la polimerización en emulsión usando un sistema redox como iniciador y la producción posterior del componente polimérico injertado B.2 tiene lugar usando un compuesto de persulfato como iniciador; (C) de 0 a 40 partes en peso de un (co)polímero de vinilo y/o polialquilentereftalato;
  - (D) de 0 a 50 partes en peso, basado en la suma de los componentes A+B+C, de un retardante de la llama que contiene fósforo;
- 60 (E) de 0,005 a 1 partes en peso, basado en la suma de los componentes A+B+C, de dicho al menos un antioxidante fenólico,
  - (F) de 0 a 4 partes en peso, basado en la suma de los componentes A+B+C, de un co-estabilizante neutro que contiene fósforo y/o azufre, y
  - (G) de 0 a 50 partes en peso, basado en la suma de los componentes A+B+C, de un aditivo.

65

El esqueleto del componente B tiene un tamaño medio de partícula de peso medio ( $d_{50}$ ) de 200 a 400 nm. En una realización específica un esqueleto de caucho de polibutadieno tiene una distribución bimodal de tamaños de partícula con un tamaño medio de partícula de peso medio  $d_{50}$  de 345 nm, y se obtiene mezclando juntos látex de butadieno B2.1 y B2.2 en una relación ponderal de 1:1, con B2.1 que tiene un  $d_{50}$  de 290 nm y B2.2 que tiene un  $d_{50}$  de 400 nm.

Por tanto, aún hay margen para mejorar las propiedades mecánicas de composiciones de PC/ABS en particular la ductilidad a baja temperatura, un buen MVR y una buena estabilidad hidrolítica.

De forma sorprendente se ha comprobado que los polímeros de caucho injertado especiales a base de una mezcla de al menos dos látex de caucho con un tamaño de partícula especial y un contenido en gel especial en una relación específica producen la mejora deseada en las propiedades de PC/ABS.

Por consiguiente la presente invención proporciona una composición de resina que comprende:

15

25

5

- A) de 5 a 99 partes en peso de al menos un policarbonato aromático,
- B) de 1 a 95 partes en peso de al menos un copolímero de caucho injertado que se obtiene mediante:

la polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo en la relación ponderal 95:5 a 50:5, en la que el estireno y/o acrilonitrilo se pueden sustituir completa o parcialmente por monómeros copolimerizables, sobre al menos dos látex de caucho, que comprenden:

un látex de caucho de butadieno (B1) que tiene un diámetro de partícula de peso medio  $D_{50}$  de 100 a 250 nm, y un contenido en gel del 30 al 80 % en peso,

un látex de caucho de butadieno (B2) que tiene un diámetro de partícula de peso medio D<sub>50</sub> superior a 350 nm, y un contenido en gel inferior al 75 % en peso,

30 C) opcionalmente de 0 a 50 partes en peso de uno o más (co)polímeros de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros vinil aromáticos, cianuros de vinilo y ácidos carboxílicos insaturados y sus derivados.

D) opcionalmente de 0 a 25 partes en peso de aditivos poliméricos convencionales.

en la que el diámetro de partícula de peso medio D<sub>50</sub> de la mezcla de los látex de caucho de butadieno (B1) y (B2) es superior a 350 nm e inferior a 1000 nm, y la cantidad de polímero de látex de caucho de butadieno (B1) en el copolímero de caucho injertado B) es del 1 al 49 % en peso (B1) y la cantidad de polímero de látex de caucho de butadieno (B2) es del 51 al 99 % en peso, basado en el peso total de los polímeros de látex de caucho en el copolímero de caucho injertado B).

40

45

50

55

60

La composición de resina de acuerdo con la presente invención preferentemente comprende:

A) de 5 a 95 partes en peso, preferentemente de 10 a 90 partes en peso, lo más preferentemente de 20 a 80 partes en peso de policarbonato aromático,

B) de 1 a 50 partes en peso, preferentemente de 2 a 40 partes en peso, lo más preferentemente de 3 a 30 partes en peso de al menos un caucho injertado, que se obtiene mediante polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo en relaciones ponderales de 95:5 a 50:50, en la que el estireno y/o acrilonitrilo se pueden sustituir completa o parcialmente por monómeros copolimerizables, preferentemente por α-metilestireno, metil metacrilato, anhídrido maleico o N-fenilmaleimida sobre al menos dos látex de caucho mientras que el látex de caucho de butadieno (B1) tiene un diámetro de partícula de peso medio D<sub>50</sub> de 100 a 250 nm, preferentemente de 100 a 220 nm y en particular preferentemente de 150 a menos de 200 nm y un contenido en gel del 30 al 80 % en peso, preferentemente del 40 al 75 % en peso, en particular preferentemente del 45 al 75 % en peso, preferentemente del 60 al 80 % en peso, más preferentemente del 60 al 75 % en peso, y el látex de caucho de butadieno (B2) tiene un diámetro de partícula de peso medio D<sub>50</sub> superior a 350 nm, preferentemente de 350 a 1000 nm, preferentemente de 350 a 800 nm y en particular preferentemente de 360 a 500 nm y un contenido en gel inferior al 75 % en peso, preferentemente inferior al 70 % en peso, preferentemente del 40 a menos del 70 % en peso, en particular preferentemente del 45 a menos del 70 % en peso.

C) de 0 a 50 partes en peso de un (co)polímero de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros vinil aromáticos, cianuros de vinilo (nitritos insaturados), ácidos carboxílicos insaturados y sus derivados, tales como alquilésteres (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) del ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo, anhídridos e imidas de ácidos carboxílicos insaturados,

D) de 0,5 a 25 partes en peso de aditivos poliméricos convencionales, preferentemente de 0,5 a 5 partes en peso, lo más preferentemente de 0,5 a menos de 1 parte en peso.

En una realización preferida la indicación de partes en peso representa el % en peso basado en el peso total de la composición de resina, es decir, en una realización preferida la composición de resina comprende:

- A) del 5 al 99 % en peso de al menos un policarbonato aromático,
- B) del 1 al 95 % en peso de al menos un copolímero de caucho injertado, como se ha definido anteriormente: polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo en la relación ponderal 95:5 a 50:5,
- C) opcionalmente del 0 al 50 % en peso de uno o más (co)polímeros como se ha definido anteriormente, y
- D) opcionalmente del 0 al 25 % en peso de aditivos poliméricos convencionales,

en la que los porcentajes en peso están basados en el peso total de la composición de resina.

En una realización preferida la composición de resina de la invención comprende:

10

5

- A) del 30 al 80 % en peso de al menos un policarbonato aromático,
- B) del 5 al 30 % en peso de al menos un copolímero de caucho injertado, y
- C) del 10 al 40 % en peso de uno o más (co)polímeros, y
- opcionalmente del 0 al 25 % en peso de aditivos poliméricos convencionales D), cada uno como se ha definido anteriormente y en los que los porcentajes en peso están basados en el peso total de la composición de resina.

En una realización preferida la composición de resina consta únicamente de los componentes A) a D).

20

25

30

50

El diámetro de partícula de peso medio  $D_{50}$  de la mezcla de látex de caucho de butadieno (B1) y (B2) es superior a 350 nm, preferentemente superior a 355 nm y en particular preferentemente superior a 360 nm y el diámetro de partícula de peso medio  $D_{50}$  de la mezcla de látex de caucho de butadieno (B1) y (B2) es inferior a 1000 nm, preferentemente inferior a 800 nm, lo más preferentemente inferior a 500 nm y la cantidad del polímero de látex de caucho de butadieno (B1) en el polímero injertado B es del 1 al 49 % en peso (B1) y la cantidad de polímero de látex de caucho de butadieno (B2) es del 51 al 99 % en peso, y la cantidad del polímero de látex de caucho de butadieno (B2) es preferentemente es del 10 al 40 % en peso (B1) y la cantidad de polímero de látex de caucho de butadieno (B2) es preferentemente del 60 al 90 % en peso y la cantidad del polímero de látex de caucho de butadieno (B1) en el polímero injertado B es en particular preferentemente del 15 al 35 % en peso (B1) y la cantidad de polímero de látex de caucho de butadieno (B2) es en particular preferentemente del 65 al 85 % en peso basado en el peso total de los polímeros de látex de caucho en el copolímero de caucho injertado B).

Componente A) (policarbonato aromático)

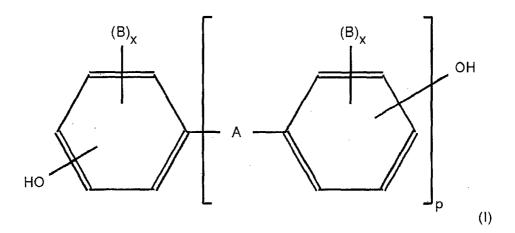
35 El componente A) incluye uno o más, preferentemente uno o dos, más preferentemente un policarbonato aromático.

El componente A) incluye por ejemplo productos de policondensación, por ejemplo policarbonatos aromáticos, poliéster carbonatos aromáticos.

Los policarbonatos aromáticos y/o poliéster carbonatos aromáticos de acuerdo con el componente A) que son adecuados según la invención se conocen de la bibliografía o se pueden preparar mediante procesos conocidos por la bibliografía (para la preparación de policarbonatos aromáticos, véase, por ejemplo, Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 y documentos DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610 y DE-A 3 832 396; para la preparación de policarbonatos aromáticos, véase, por ejemplo, el documento DE-A 3 077 934). La preparación de policarbonatos aromáticos se

aromáticos, véase, por ejemplo, el documento DE-A 3 077 934). La preparación de policarbonatos aromáticos se lleva a cabo, por ejemplo, mediante la reacción de difenoles con haluros de ácido carbónico, preferentemente fosgeno, y/o con dihaluros de ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferentemente dihaluros de ácidos bencenodicarboxílicos, mediante el proceso de interfase, opcionalmente usando terminadores de la cadena, por ejemplo monofenoles, y opcionalmente usando agentes de ramificación que son trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo trifenoles o tetrafenoles. También es posible una preparación mediante un proceso de polimerización en estado fundido por la reacción de difenoles con, por ejemplo, difenil carbonato.

Los difenoles para la preparación de los policarbonatos aromáticos y/o poliéster carbonatos aromáticos preferentemente son aquellos con la fórmula (I)



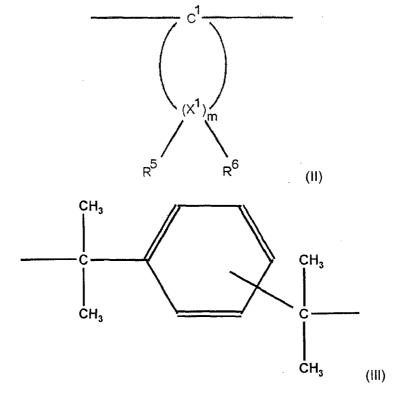
en la que

10

15

25

A es un enlace sencillo, alquileno  $C_1$  a  $C_5$ , alquilideno  $C_2$  a  $C_5$ , cicloalquilideno  $C_5$  a  $C_6$ , -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, arileno  $C_6$  a  $C_{12}$ , sobre los que pueden estar fusionados anillos aromáticos adicionales que opcionalmente contienen heteroátomos, o un radical de la fórmula (II) o (III),



B en cada caso es alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, preferentemente metilo, o halógeno, preferentemente cloro y/o bromo, x en cada caso independientemente entre sí es 0, 1 o 2,

p es 1 o 0 y

 $R^5$  y  $R^6$  individualmente para cada  $X^1$  e independientemente entre sí denotan hidrógeno o alquilo  $C_1$  a  $C_6$ , preferentemente hidrógeno, metilo o etilo,

X<sup>1</sup> denota carbono y

m denota un número entero entre 4 y 7, preferentemente 4 o 5, con la condición de que sobre al menos un átomo X<sup>1</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> sean simultáneamente alquilo.

Los difenoles preferidos son hidroquinona, resorcinol, dihidroxidifenoles, bis-(hidroxifenil)-alcanos- $C_1$ - $C_5$ , bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos- $C_5$ - $C_6$ , bis-(hidroxifenil)éteres, bis-(hidroxifenil)sulfóxidos, bis-(hidroxifenil)cetonas, bis-(hidroxifenil)sulfonas y  $\alpha$ ,  $\alpha$ -bis-(hidroxifenil)-diisopropil-bencenos y sus derivados con el núcleo bromado y/o con el núcleo clorado. Los difenoles preferidos en particular son 4,4'-dihidroxidifenilo, bisfenol A, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4,4'-dihidroxidifenil

sulfuro, 4,4'-dihidroxidifenil sulfona y 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. El 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A) es particularmente preferido. Los difenoles se pueden emplear individualmente o en cualquier mezcla deseada. Los difenoles se conocen de la bibliografía o se pueden obtener mediante procesos conocidos por la bibliografía.

Terminadores de la cadena que son adecuados para la preparación de los policarbonatos aromáticos termoplásticos son, por ejemplo, fenol, p-clorofenol, p-terc-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, y 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 monoalquilfenoles o dialquilfenoles que tienen un total de 8 a 20 átomos de carbono en el sustituyente 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 terminadores de la cadena a emplear por lo general está entre el 0,5 % molar y el 10 % molar, basado en la suma de los moles de los difenoles particulares empleados.

Los policarbonatos aromáticos termoplásticos tienen pesos moleculares medios en peso (M<sub>w</sub>, medidos, por ejemplo, mediante ultracentrífuga o medición de la luz dispersada) de entre 10.000 y 200.000 g/mol, preferentemente entre 15.000 y 80.000 g/mol, en particular preferentemente entre 24.000 y 32.000 g/mol. Los policarbonatos aromáticos termoplásticos se pueden ramificar de una forma conocida, y en particular preferentemente mediante la incorporación de entre el 0,05 y el 2,0 % molar, basado en la suma de los difenoles empleados, de compuestos que son trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo aquellos que tienen tres o más grupos fenólicos. Son adecuados tanto los homopolicarbonatos como los copolicarbonatos. Para la preparación de copolicarbonatos de acuerdo con la invención de acuerdo con el componente A también es posible el uso del 1 al 25 % en peso, preferentemente del 2,5 al 25 % en peso basado en la cantidad total de difenoles, de polidiorganosiloxanos que tienen grupos terminales hidroxiariloxi. Estos se conocen (patente de Estados Unidos nº 3.419.634) y se pueden preparar mediante procesos conocidos por la bibliografía. La preparación de copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxanos se describe en el documento DE-A 3.334.782. Los policarbonatos preferidos son, además de los homopolicarbonatos de bisfenol A, los copolicarbonatos de bisfenol A con hasta el 15 % molar, basado en la suma de los moles de difenoles, de otros difenoles mencionados como preferidos o particularmente preferidos, en particular 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.

Los dihaluros de ácidos dicarboxílicos aromáticos para la preparación de poliéster carbonatos aromáticos preferentemente son los dicloruros diácidos del ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difeniléter-4,4'-dicarboxílico y del ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico. Se prefieren en particular mezclas de los dicloruros diácidos del ácido isoftálico y del ácido tereftálico en una relación de entre 1:20 y 20:1. Adicionalmente, en la preparación de poliéster carbonatos, se puede usar simultáneamente un haluro de un ácido carbónico, preferentemente fosgeno, como derivado de ácido bifuncional. Los posibles terminadores de la cadena para la preparación de los poliéster carbonatos aromáticos son, además de los monofenoles ya mencionados, también sus ésteres del ácido clorocarbónico así como los cloruros ácidos de ácidos monocarboxílicos aromáticos, que opcionalmente pueden estar sustituidos por grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>22</sub> o por átomos de halógeno, así como cloruros de ácidos monocarboxílicos alifáticos C<sub>2</sub> a C<sub>22</sub>. La cantidad de terminadores de la cadena es, en cada caso, del 0,1 al 10 % molar, basado en los moles de difenol en el caso de los terminadores de la cadena fenólicos y de los moles de dicloruro de ácido dicarboxílico en el caso de terminadores de la cadena de cloruro de ácido monocarboxílico. Los poliéster carbonatos aromáticos también pueden contener ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos incorporados.

45 Los poliéster carbonatos aromáticos pueden ser lineales o ramificados, de una forma conocida (en este contexto véanse los documentos DE-A 2 940 024 y DE-A 3 007 934). Los agentes de ramificación que se pueden usar son, por ejemplo, cloruros de ácidos carboxílicos que son trifuncionales o más que trifuncionales, tales como tricloruro del ácido trimésico, tricloruro de ácido cianúrico, tetracloruro de ácido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico, tetracloruro de ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico o tetracloruro de ácido piromelítico, en cantidades de entre el 0,01 y el 1,0 50 % molar (basado en los dicloruros de los ácidos dicarboxílicos empleados), o fenoles que son trifuncionales o más que trifuncionales, tales como floroglucinol, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hept-2-eno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4hidroxifenil)-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)-ciclohexill-propano, 2.4-bis-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, 2,6-bis-(2-hidroxi-5-metil-bencil)-4-metil-fenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxifenilisopropil]-fenoxi)-metano y 1,4-bis-[4,4'-dihidroxitrifenil)-metil]-benceno, en cantidades de entre el 0,01 y el 1,0 % 55 molar basado en los difenoles empleados. Los agentes de ramificación fenólicos se pueden introducir inicialmente en el recipiente de reacción con los difenoles, y los agentes de ramificación de cloruro ácido se pueden introducir junto con los dicloruros ácidos.

60 El contenido de unidades estructurales carbonato en los poliéster carbonatos termoplásticos aromáticos se puede modificar a voluntad. Preferentemente, el contenido de grupos carbonato es de hasta el 100 % molar, en particular de hasta el 80 % molar, en particular preferentemente de hasta el 50 % molar, basado en la suma de los grupos éster y los grupos carbonato. Tanto el contenido de ésteres como de carbonatos de los poliéster carbonatos aromáticos pueden estar presentes en el policondensado en forma de distribución en bloques o aleatoria.

65

5

10

15

20

25

30

35

La viscosidad relativa en solución ( $\eta_{rel}$ ) de los policarbonatos y poliéster carbonatos aromáticos está en el intervalo de 1,18 a 1,4, preferentemente de 1,20 a 1,32 (medida en soluciones de 0,5 g de policarbonato o poliéster carbonato en 100 ml de solución de cloruro de metileno a 25 °C). Los policarbonatos o poliéster carbonatos termoplásticos aromáticos se pueden emplear por sí mismos o en cualquier mezcla deseada de uno o más, preferentemente de uno a tres o de uno a dos de ellos. Lo más preferentemente se usa sólo un tipo de policarbonato.

Lo más preferentemente, el policarbonato aromático es un policarbonato basado en bisfenol A y fosgeno, que incluye policarbonatos que se han preparado a partir de precursores o bloques de fabricación sintéticos correspondientes de bisfenol A y fosgeno. Estos policarbonatos aromáticos preferidos pueden ser lineales o ramificados debido a la presencia de sitios de ramificación.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Según la presente invención es posible que la composición de resina pueda incluir otras resinas termoplásticas como poliésteres o poliamidas, en particular en una cantidad de hasta el 20 % en peso del peso total de la composición de resina.

Los poliésteres termoplásticos adecuados preferentemente son polialquilentereftalatos, es decir, productos de reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos o de sus derivados reactivos (por ejemplo, dimetilésteres o anhídridos) y dioles alifáticos, cicloalifáticos o arilalifáticos, y mezclas de dichos productos de reacción. Los polialquilentereftalatos preferidos se pueden preparar a partir de ácidos tereftálicos (o de sus derivados reactivos) y dioles alifáticos o cicloalifáticos que tienen entre 2 y 10 átomos de carbono de acuerdo con métodos conocidos (Kunststoff-Handbuch, Volumen VIII, p. 695 ff, Carl Hanser Verlag, Múnich 1973).

En polialquilentereftalatos preferidos, entre el 80 y el 100 % molar, preferentemente entre el 90 y el 100 % molar, de los radicales ácidos dicarboxílicos son radicales del ácido tereftálico, y entre el 80 y el 100 % molar, preferentemente entre el 90 y el 100 % molar, de los radicales dioles son radicales de etilenglicol y/o 1,4-butanodiol. Los polialquilentereftalatos preferidos pueden contener, además de radicales de etilenglicol o 1,4-butanodiol, entre el 0 y el 20 % molar de radicales de otros dioles alifáticos que tienen entre 3 y 12 átomos de carbono o dioles cicloalifáticos que tienen entre 6 y 12 átomos de carbono, por ejemplo, radicales de 1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-propanodiol, neopentil glicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 3-metil-1,3- y -1,6-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-tetrametilciclobutano, 2,2-bis-(3-β-hidroxietoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (documentos DE-A 2 407 647, 2 407 776, 2 715 932).

Los polialquilentereftalatos se pueden ramificar mediante la incorporación de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes tri- o tetra-hídricos o ácidos carboxílicos tri- o tetra-básicos, tales como los que se describen en el documento DE-A 1 900 270 y en la patente de Estados Unidos nº 3.692.744. Los ejemplos de agentes de ramificación preferidos son el ácido trimésico, ácido trimelítico, trimetilol-etano y -propano y pentaeritritol. Es aconsejable no usar más del 1 % molar del agente de ramificación, basado en el componente ácido. Se da preferencia particular a polietilentereftalatos que se han preparado únicamente a partir de ácido tereftálico y sus derivados reactivos (por ejemplo, sus dialquilésteres) y etilenglicol y/o 1,4-butanodiol, y mezclas de dichos polietilentereftalatos.

Los polialquilentereftalatos preferidos también son copoliésteres preparados a partir de al menos dos de los componentes alcohólicos anteriormente mencionados: los copoliésteres particularmente preferidos son poli-(etilenglicol-1,4-butanodiol)tereftalatos.

Los polietilentereftalatos que preferentemente son adecuados en general tienen una viscosidad intrínseca de entre 0,4 y 1,5 dl/g, preferentemente entre 0,5 y 1,3 dl/g, en particular entre 0,6 y 1,2 dl/g, en cada caso medido en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25 °C.

Las poliamidas adecuadas son homopoliamidas, copoliamidas y mezclas conocidas de dichas poliamidas. Pueden ser poliamidas semi-cristalinas y/o amorfas.

Las poliamidas semi-cristalinas adecuadas son poliamida-6, poliamida-6,6, mezclas y copolímeros correspondientes de esos componentes. También se incluyen las poliamidas semi-cristalinas cuyo componente ácido consiste total o parcialmente en ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y/o ácido subérico y/o ácido sebácico y/o ácido azelaico y/o ácido adípico y/o ácido ciclohexanodicarboxílico, cuyo componente diamina consiste total o parcialmente en m- y/o p-xililen-diamina y/o hexametilendiamina y/o 2,2,4-trimetilhexametilendiamina y/o 2,2,4-trimetilhexametilendiamina y/o isoforondiamina, y cuya composición, en principio, es conocida. También se puede hacer mención a poliamidas que se preparan completa o parcialmente a partir de lactamas que tienen entre 7 y 12 átomos de carbono en el anillo, opcionalmente con el uso simultáneo de uno o más de los componentes de partida anteriormente mencionados.

Las poliamidas semi-cristalinas preferidas en particular son poliamida-6 y poliamida-6,6 y sus mezclas. Como poliamidas amorfas se pueden usar productos conocidos. Se obtienen mediante la policondensación de diaminas, tales como etilendiamina, hexametilendiamina, decametilendiamina, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, m-y/o p-xililen-diamina, bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-aminociclohexil)-propano, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-

diciclohexilmetano, 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina, 2,5- y/o 2,6-bis-(aminometil)-norbornano y/o 1,4-diaminometilciclohexano, con ácidos dicarboxílicos tales como ácido oxálico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido decanodicarboxílico, ácido heptadecanodicarboxílico, ácido 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetiladípico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. También son adecuados los copolímeros obtenidos mediante la policondensación de una pluralidad de monómeros así como copolímeros preparados con la adición de ácidos aminocarboxílicos tales como ácido ε-aminocaproico, ácido ω-aminoundecanoico o ácido ω-aminoláurico o sus lactamas. Las poliamidas amorfas adecuadas en particular son las poliamidas preparadas a partir del ácido isoftálico, hexametilendiamina y diaminas adicionales tales como 4,4'-diaminodiciclohexilmetano, isoforondiamina, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, 2,5- y/o 2,6-bis-(aminometil)-norborneno; o a partir del ácido isoftálico, 4,4'-diamino-diciclohexilmetano y ε-caprolactama; o a partir del ácido isoftálico, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano y laurinlactama; o a partir del ácido tereftálico y la mezcla isomérica de 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiamina. En lugar de 4,4'-diaminodiciclohexilmetano puro también es posible usar mezclas de los isómeros posicionales diaminodiciclohexilmetanos, que están compuestos del 70 al 99 % molar del isómero 4,4'-diamino, del 1 al 30 % molar del isómero 2,4'-diamino, del 0 al 2 % molar del isómero 2,2'-diamino y opcionalmente correspondiente a diaminas mucho más condensadas, que se obtienen mediante la hidrogenación de diaminodifenilmetano de calidad industrial. Hasta el 30 % del ácido isoftálico se puede sustituir por ácido tereftálico.

Las poliamidas preferentemente tienen una viscosidad relativa (medida en una solución al 1 % en peso en m-crisol o una solución al 1 % (peso/volumen) en ácido sulfúrico al 96 % en peso a 25 ℃) de entre 2,0 y 5,0, en particular preferentemente entre 2,5 y 4,0.

## Componente B) (copolímero de caucho injertado)

## Látex de caucho de butadieno (B1) y (B2)

10

15

20

25

30

45

50

55

Los látex de caucho de butadieno (B1) y (B2) usados para preparar el componente B) del copolímero de caucho injertado preferentemente se producen usando la polimerización en emulsión de monómero de butadieno de acuerdo con la denominada tecnología de alimentación de siembra en la que en primer lugar se produce látex de caucho de pequeño tamaño, preferentemente un látex de caucho de butadieno, y posteriormente el tamaño de partícula se incrementa mediante la polimerización y el incremento de la conversión de monómero de butadieno o mezclas monoméricas que contienen butadieno (véase, por ejemplo, Houben-Weil, Methoden der organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe Teil 1, S. 339 (1961) Thieme Verlag Stuttgart). Preferentemente se usa un proceso discontinuo de siembra o de alimentación de siembra.

Como comonómeros se pueden usar hasta el 50 % en peso (basado en la cantidad total de monómeros usados para la producción de polímeros de polibutadieno) de uno o más monómeros que se pueden copolimerizar con butadieno. Los ejemplos de dichos monómeros incluyen isopreno, cloropreno, acrilonitrilo, estireno, α-metilestireno, alquilestirenos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquilacrilatos C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alquilmetacrilatos C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, alquilenglicol diacrilatos, alquilenglicol dimetacrilatos, divinilbenzol; preferentemente, el butadieno se usa solo o mezclado con hasta el 20 % en peso, preferentemente el 15 % en peso de estireno y/o acrilonitrilo. Los polímeros de látex de caucho de butadieno (B1) y (B2) son polibutadieno y copolímeros de butadieno-estireno.

Como polímeros de látex de siembra preferentemente se usan polímeros de butadieno, por ejemplo, polibutadieno, copolímeros de butadieno-estireno, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo o polímeros de los monómeros anteriormente mencionados. En principio se pueden usar otros látex de pequeño tamaño, por ejemplo, poliestireno o copolímeros de estireno, polimetilmetacrilato o copolímeros de metacrilato o polimerizados de otros monómeros vinílicos. Los polímeros de látex de siembra preferidos son los látex de butadieno.

Para la producción de los látex de caucho de butadieno (B1) preferentemente se usa un látex de siembra con un diámetro de partícula de peso medio  $D_{50}$  de 10 a 60 nm, preferentemente de 20 a 50 nm. Para la producción de los látex de caucho de butadieno (B2) preferentemente se usa un látex de siembra con un diámetro de partícula de peso medio  $D_{50}$  de 10 a 220 nm, preferentemente de 20 a 210 nm y más en particular preferentemente de 30 a 200 nm.

El látex de caucho de butadieno (B1) tiene un diámetro de partícula de peso medio D<sub>50</sub> de 100 a 250 nm, preferentemente de 100 a 220 nm y en particular preferentemente de 150 a menos de 200 nm. El contenido en gel tiene valores de entre el 30 y el 80 % en peso, preferentemente del 40 al 75 % en peso, en particular preferentemente del 45 al 75 % en peso.

El látex de caucho de butadieno (B2) tiene un diámetro de partícula de peso medio D<sub>50</sub> superior a 350 nm, preferentemente de 350 nm a 1000 nm, preferentemente de 350 a 800 nm y en particular preferentemente de 360 a 500 nm. El contenido en gel tiene valores inferiores al 75 % en peso, preferentemente inferiores al 70 % en peso, preferentemente del 40 a menos del 70 % en peso, en particular preferentemente del 45 a menos del 70 % en peso.

La determinación del diámetro de partícula de peso medio D<sub>50</sub> se puede llevar a cabo midiendo con una ultracentrífuga (véase, W. Scholtan, H. Lange: Kolloid Z. u. Z. Polymere 250, pp. 782 a 796 (1972)) o una centrífuga de disco DC 24000 de CPS Instruments Inc. a una velocidad de rotación del disco de 24.000 rpm. El tamaño de

partícula de peso medio  $D_{50}$  es el diámetro que divide exactamente la población en dos partes iguales. El 50 % en peso de las partículas son mayores que el tamaño de partícula mediano  $D_{50}$  y el 50 % en peso son más pequeñas. Además se puede calcular el tamaño de partícula medio en peso  $D_w$  a partir de estas medidas. Para la definición de  $D_w$  véase: G. Lagaly, O. Schulz, R. Ziemehl: Dispersionen und Emulsionen: eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale, Darmstadt: Steinkopf-Verlag 1997, ISBN 3-7985-1087-3, página 282, fórmula 8.3b. La definición del diámetro del tamaño de partícula medio en peso  $D_w$  según esta fórmula es la siguiente:

 $D_w = suma (n_i \times D_i^4)/suma (n_i \times D_i^3)$ 

n<sub>i</sub>: número de partículas con el diámetro D<sub>i</sub>.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

55

60

65

La suma se lleva a cabo desde el diámetro de la distribución del tamaño de partículas más pequeño al más grande. Cabe señalar que para una distribución del tamaño de partículas para partículas con la misma densidad, que es el caso para los látex de caucho (B1) y (B2), el diámetro del tamaño de partícula medio en volumen D<sub>v</sub> es igual al diámetro del tamaño de partícula medio en peso D<sub>w</sub>. Los cálculos de los diámetros medios se realizaron con la teoría de Mie.

Los valores indicados para el contenido en gel se basan en la determinación de acuerdo con el método de la jaula de alambre en tolueno (véase, Houben-Weil, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, parte 1, página 307 (1961) Thieme Verlag Stuttgart). El contenido en gel de los látex de caucho de partida se puede ajustar, en principio, de forma conocida aplicando condiciones de reacción adecuadas (por ejemplo, alta temperatura de reacción y/o polimerización hasta una conversión elevada así como, opcionalmente, la adición de sustancias con efecto reticulante para conseguir un elevado contenido en gel, o por ejemplo, bajas temperaturas de reacción y/o terminación de la reacción de polimerización antes de que se produzca una reticulación demasiado exhaustiva así como, opcionalmente, la adición de reguladores del peso molecular tales como, por ejemplo, n-dodecilmercaptano o terc-dodecilmercaptano para conseguir un bajo contenido en gel).

Como emulsionantes se pueden usar emulsionantes aniónicos convencionales tales como alquilsulfatos, alquilsulfonatos, aralquilsulfonatos, jabones de ácidos grasos saturados o insaturados así como emulsionantes de resina de base ácida o emulsionantes de resina de pino. En principio, también es posible usar emulsionantes que tengan grupos carboxilo (por ejemplo, sales de ácidos grasos C10-C18, emulsionantes de acuerdo con los documentos DE-A 36 39 904 y DE-A 39 13 3 509). Preferentemente se usan emulsionantes a base de ácido de resina o emulsionantes de resina de pino o emulsionantes de acuerdo con el documento DE-A 39 13 509. Como emulsionantes a base de ácido de resina o de colofonia, se usan en particular aquellos para la producción de látex de caucho de butadieno (B1) y (B2) mediante polimerización en emulsión que contienen sales alcalinas de los ácidos de colofonia. Las sales de los ácidos de resina también se conocen como jabones de colofonia. Los ejemplos incluyen jabones alcalinos como sales de sodio o potasio a partir de goma de colofonia desproporcionada y/o deshidratada y/o hidratada y/o parcialmente hidratada con un contenido de ácido deshidroabiético de al menos el 30 % en peso, y preferentemente un contenido máximo de ácido abiético del 1 % en peso. Además, se pueden usar jabones alcalinos tales como sales de sodio o potasio de resinas de pino o aceite de pino con un contenido de ácido deshidroabiético preferentemente de al menos el 30 % en peso, un contenido de ácido abiético preferentemente como máximo del 1 % en peso, y un contenido de ácidos grasos preferentemente inferior al 1 % en peso. También se pueden usar mezclas de los emulsionantes anteriormente mencionados para la producción de los látex de caucho de butadieno (B1) y (B2). Es ventajoso el uso de jabones alcalinos tales como sales de sodio o de potasio a partir de goma de colofonia desproporcionada y/o deshidratada y/o hidratada y/o parcialmente hidratada con un contenido de ácido deshidroabiético de al menos el 30 % en peso y un contenido máximo de ácido abiético del 1 % en peso.

Los reguladores adecuados del peso molecular para la producción de los látex de caucho de butadieno (B1) y (B2) incluyen, por ejemplo, alquilmercaptanos, tales como n-dodecilmercaptano, terc-dodecilmercaptano, α-metilestireno dimérico y terpinoleno.

Como iniciadores de la polimerización en emulsión de butadieno o una mezcla de butadieno y uno o más monómeros que se pueden copolimerizar con butadieno como se ha mencionado anteriormente, se pueden tomar en consideración peróxidos orgánicos e inorgánicos, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, di-terc-butil peróxido, hidroperóxido de cumeno, diciclohexil percarbonato, terc-butilhidroperóxido, p-mentanohidroperóxido, iniciadores azo tales como azobisisobutironitrilo, persales inorgánicas tales como persulfato de amonio, de sodio o de potasio, perfosfato de potasio, perborato de sodio así como sistemas redox. Los sistemas redox en general consisten en un agente oxidante orgánico y un agente reductor, y puede haber presentes en el medio de reacción iones de metales pesados adicionales (véase Houben-Weil, Methoden der Organischen Chemie, volumen 14/1, pp. 263 - 297).

Además, en la polimerización en emulsión para la producción de los látex de caucho de butadieno se pueden usar sales, ácidos y bases. Durante la polimerización en emulsión se ajusta el valor del pH de los látex con ácidos y bases, y la viscosidad se ajusta con sales. Los ejemplos de ácidos incluyen ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico; los ejemplos de bases incluyen una solución de hidróxido sódico, una solución de hidróxido de potasio; los ejemplos de sales incluyen cloruros, sulfatos, fosfatos tales como sales de sodio o potasio. La base preferida es una

solución de hidróxido sódico y la sal preferida es pirofosfato tetrasódico. El valor de pH de los látex de caucho de butadieno está entre pH 7 y pH 13, preferentemente entre pH 8 y pH 12, en particular preferentemente entre pH 9 y pH 12.

La temperatura de polimerización en la preparación de los látex de caucho de partida por lo general es de 25 ℃ a 160 ℃, preferentemente de 40 ℃ a 90 ℃. El proceso se puede llevar a cabo bajo el control de temperatura habitual, por ejemplo, isotérmicamente. También es posible llevar a cabo la polimerización de tal forma que la diferencia de temperatura entre el comienzo y el final de la reacción sea de al menos 2 ℃, o de al menos 5 ℃, o de al menos 10 ℃ partiendo de una temperatura inferior.

Es posible proporcionar en primer lugar todas las sustancias usadas, es decir, el látex de siembra, agua, monómeros, emulsionantes, reguladores del peso molecular, iniciadores, bases, ácidos y sales al comienzo de la polimerización. Además, también es posible proporcionar en primer lugar únicamente el látex de siembra y una parte de las sustancias usadas al comienzo de la polimerización, y proporcionar en primer lugar otras sustancias usadas sólo parcialmente, e introducir la parte restante durante la polimerización.

Después de concluida la polimerización, los látex de caucho de butadieno (B1) y (B2) se pueden enfriar hasta 50 °C o inferior y mientras no se complete la conversión del monómero. Los monómeros sin reaccionar, por ejemplo, butadieno, se pueden retirar mediante desvolatilización a presión reducida, si fuera necesario.

El contenido sólido de los látex de caucho de butadieno (B1) y (B2) es preferentemente del 25 al 60 % en peso (evaporación de la muestra a 180 °C durante 25 minutos en campana de secado), más preferentemente del 30 al 55 % en peso, en particular preferentemente del 35 al 50 % en peso. El grado de conversión (calculado a partir del contenido sólido de una muestra y de la masa de las sustancias usadas) de los monómeros usados en la polimerización en emulsión preferentemente es superior al 50 %, más preferentemente superior al 60 %, en particular preferentemente superior al 70 %, muy en particular preferentemente superior al 80 %, en cada caso basado en la suma de los monómeros. Además, el grado de conversión de los monómeros usados es preferentemente inferior al 99 %, más preferentemente inferior al 97 %, en particular preferentemente inferior al 96 %, muy en particular preferentemente inferior al 95 %, en cada caso basado en la suma de los monómeros.

De acuerdo con la presente invención en la preparación de los copolímeros de caucho injertado B) se usan al menos dos látex de caucho, que comprenden látex de caucho de butadieno (B1) y (B2). Esto significa que, además de los látex de caucho de butadieno (B1) y (B2) se pueden usar otros látex de caucho de butadieno que no cumplan la definición de látex de caucho de butadieno (B1) y (B2). Dichos látex de caucho de butadieno adicionales se pueden usar, por ejemplo, en una cantidad de hasta el 20 % en peso, basado en la cantidad total de todos los látex de caucho de butadieno usada en la preparación del copolímero de caucho injertado B). No obstante, en una realización preferida, en la preparación de un copolímero de caucho injertado B) sólo se usan los látex de caucho de butadieno (B1) y (B2). O dicho de otro modo, los látex de caucho usados para preparar el copolímero de caucho injertado B) consisten en polímero de látex de caucho de butadieno (B1) y polímero de látex de caucho de butadieno (B2).

### Copolímeros de caucho injertado B)

15

20

25

30

35

40

55

La preparación de los copolímeros de caucho injertado B) obtenidos de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo, según se desee, injertando por separado el caucho de butadieno a los látex de caucho de butadieno (B1) y (B2) y posteriormente mezclando los copolímeros de caucho injertado B) obtenidos, o preferentemente, de otro modo, mediante injerto común de los látex de caucho de butadieno (B1) y (B2) y otros látex de caucho de butadieno opcionalmente presentes en una reacción. La polimerización(es) de injerto se puede llevar a cabo de acuerdo con cualquier proceso deseado; preferentemente se lleva a cabo de tal manera que la mezcla monomérica se añade de forma continua a una mezcla de los látex de caucho de butadieno (B1) y (B2), y se realiza la polimerización. Se prefiere el injerto común de una mezcla de látex de caucho de butadieno (B1) y (B2) en una reacción.

Para el injerto común preferido de una mezcla de látex de caucho de butadieno (B1) y (B2) en una reacción, el diámetro de partícula de peso medio  $D_{50}$  de la mezcla de los látex de caucho de butadieno (B1) y (B2) es superior a 350 nm, preferentemente superior a 355 nm y en particular preferentemente superior a 360 nm. El diámetro de partícula de peso medio  $D_{50}$  de la mezcla de los látex de caucho de butadieno (B1) y (B2) es inferior a 1000 nm, preferentemente inferior a 800 nm, lo más preferentemente inferior a 500 nm.

La cantidad del polímero de látex de caucho de butadieno (B1) en el polímero de injerto B es del 1 al 49 % en peso (B1) y la cantidad de polímero de látex de caucho de butadieno (B2) es del 51 al 99 % en peso. La cantidad de polímero de látex de caucho de butadieno (B1) en el polímero de injerto B preferentemente es del 10 al 40 % en peso (B1) y la cantidad de polímero de látex de caucho de butadieno (B2) es preferentemente del 60 al 90 % en peso. La cantidad de polímero de látex de caucho de butadieno (B1) en el polímero de injerto B preferentemente es en particular del 15 al 35 % en peso (B1) y la cantidad de polímero de látex de caucho de butadieno (B2) es preferentemente en particular del 65 al 85 % en peso.

Las relaciones particulares de monómero/caucho preferentemente se mantienen, y los monómeros se añaden al caucho de forma conocida: con el fin de producir copolímeros de caucho injertado B) de acuerdo con la invención preferentemente se polimerizan de 15 a 60 partes en peso, en particular preferentemente de 20 a 50 partes en peso, de una mezcla de estireno y acrilonitrilo, que opcionalmente pueden contener hasta el 50 % en peso (basado en la cantidad total de monómeros usados en la polimerización de injerto) de uno o más comonómeros, preferentemente en presencia de 40 a 85 partes en peso, en particular preferentemente de 50 a 80 partes en peso (en cada caso basado en los sólidos), de los látex de caucho de butadieno (B1) y (B2) o de una mezcla de látex de caucho de butadieno (B1) y (B2). Los monómeros usados en la polimerización de injerto preferentemente son mezclas de estireno y acrilonitrilo en una relación ponderal de entre 95:5 y 50:50, en particular preferentemente en una relación ponderal de entre 80:20 y 65:35, siendo posible sustituir el estireno y/o acrilonitrilo total o parcialmente, preferentemente parcialmente, por monómeros copolimerizables, preferentemente por α-metilestireno, metil metacrilato, anhídrido maleico o N-fenilmaleimida. En principio, se puede usar cualquier monómero vinílico copolimerizable adicional como se ha mencionado anteriormente, además del estireno y acrilonitrilo, en cantidades preferentemente de hasta el 10 % aproximadamente (basado en la cantidad total de monómeros que se injertan). Lo más preferido es el uso exclusivo de estireno y acrilonitrilo como monómeros de injerto.

Adicionalmente se pueden usar reguladores del peso molecular en la polimerización de injerto, preferentemente en cantidades de entre el 0,01 y el 2 % en peso, en particular preferentemente en cantidades de entre el 0,05 y el 1 % en peso (en cada caso basado en la cantidad total de monómeros en la etapa de polimerización de injerto). Los reguladores del peso molecular adecuados son, por ejemplo, alquilmercaptanos, tales como n-dodecilmercaptano, terc-dodecilmercaptano, α-metilestireno dimérico y terpinoles.

Los iniciadores incluidos son peróxidos orgánicos e inorgánicos, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, di-terc-butil peróxido, hidroperóxido de cumeno, diciclohexil percarbonato, terc-butilhidroperóxido, p-mentano hidroperóxido, iniciadores azo tales como azobisisobutironitrilo, persales inorgánicas tales como persulfato de amonio, de sodio o de potasio, perfosfato de potasio, perborato de sodio así como sistemas redox. Los sistemas redox en general consisten en un agente oxidante orgánico y un agente reductor, y puede haber presentes en el medio de reacción iones de metales pesados adicionales (véase Houben-Weil, Methoden der Organischen Chemie, volumen 14/1, pp. 263 - 297).

En la etapa de injerto, como emulsionantes se pueden usar emulsionantes aniónicos convencionales tales como alquilsulfatos, alquilsulfonatos, aralquilsulfonatos, jabones de ácidos grasos saturados o insaturados así como emulsionantes de resina de base ácida o emulsionantes de resina de pino. En principio, también es posible usar emulsionantes que tengan grupos carboxilo (por ejemplo, sales de ácidos grasos C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, emulsionantes de acuerdo con los documentos DE-A 36 39 904 y DE-A 39 13 3 509). Preferentemente se usan emulsionantes a base de ácido de resina o emulsionantes de resina de pino.

La temperatura de polimerización por lo general está entre 25 °C y 160 °C, preferentemente entre 40 °C y 90 °C. La operación se puede llevar a cabo con control convencional de la temperatura, por ejemplo, isotérmicamente; no obstante, la polimerización de injerto preferentemente se lleva a cabo de tal manera que la diferencia de temperatura entre el comienzo y el final de la reacción sea de al menos 10 °C, preferentemente de al menos 15 °C y en particular preferentemente de al menos 20 °C, partiendo de temperaturas inferiores.

Con el fin de producir los polímeros de caucho injertado de acuerdo con la invención, la polimerización de injerto preferentemente se puede llevar a cabo introduciendo los monómeros de tal manera que entre el 55 y el 90 % en peso, preferentemente entre el 60 y el 80 % en peso y en particular preferentemente entre el 65 y el 75 % en peso de los monómeros totales a usar en la polimerización de injerto se dosifique en la primera mitad del tiempo de dosificación total del monómero; la cantidad de monómeros restante se dosifica en la segunda mitad del tiempo de dosificación total del monómero. También es posible proporcionar en primer lugar hasta el 30 % en peso de los monómeros totales junto con los látex de caucho de butadieno (B1) y (B2) o mezclas de los látex de caucho de butadieno (B1) y (B2) e introducir la cantidad de monómeros restante de forma continua o de la manera descrita anteriormente.

El tratamiento de los polímeros de caucho injertado se lleva a cabo mediante procedimientos convencionales, por ejemplo, mediante coagulación con sales, por ejemplo, sulfato de magnesio y/o ácidos, lavado, secado o mediante secado por pulverización.

#### Componente C)

La composición opcionalmente puede comprender, como componente C) adicional al menos uno o más (co)polímeros de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros vinil aromáticos, cianuros de vinilo o ácidos carboxílicos insaturados y sus derivados, en particular, (co)polímeros de al menos un monómero del grupo que consiste en vinilos aromáticos, cianuros de vinilo (nitritos insaturados), alquilésteres (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) del ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados y sus derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados.

Los (co)polímeros C) que son adecuados en particular son aquellos de

12

65

10

15

20

25

30

35

40

45

50

C.1 del 50 al 99 % en peso, preferentemente del 65 al 85 % en peso, en particular preferentemente del 70 al 80 % en peso, basado en el (co)polímero C), de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en vinilos aromáticos (tales como, por ejemplo, estireno, α-metilestireno), vinilos aromáticos de núcleo sustituido (tales como, por ejemplo, p-metilestireno, p-cloroestireno) y alquilésteres (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) del ácido (met)acrílico (tales como, por ejemplo, metilmetacrilato, n-butilo acrilato, terc-butilacrilato) y

C.2 del 1 al 50 % en peso, preferentemente del 15 al 35 % en peso, en particular preferentemente del 20 al 30 % en peso, basado en el (co)polímero C), de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en cianuros de vinilo (tales como, por ejemplo, nitrilos insaturados, tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo), alquilésteres (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) del ácido (met)acrílico (tales como, por ejemplo, metilmetacrilato, n-butilo acrilato, tercbutilacrilato), ácidos carboxílicos insaturados y derivados de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo, anhídrido maleico y N-fenilmaleimida), con la condición de que C.1 difiera de C.2.

Los (co)polímeros C) normalmente son resinosos, termoplásticos y libres de caucho. El copolímero de C.1 estireno y C.2 acrilonitrilo es particularmente preferido. Dichos (co)polímeros C) son conocidos y se pueden preparar mediante polimerización por radicales libres, en particular mediante polimerización en emulsión, en suspensión, en solución o polimerización en bloque. Los (co)polímeros C) preferentemente tienen pesos moleculares medios M<sub>w</sub> (medios en peso, determinados mediante cromatografía de exclusión molecular (usando como patrón, en particular, poliestireno) de entre 50.000 y 200.000 g/mol, preferentemente entre 80.000 y 200.000 g/mol, en particular preferentemente entre 100.000 y 200.000 g/mol.

Como se ha mencionado anteriormente dichos (co)polímeros como componente C) pueden estar contenidos en una cantidad preferentemente de hasta el 50 % en peso basado en la cantidad total de la composición de resina.

#### Componente D)

5

10

15

20

25

30

35

45

50

55

La composición además puede comprender aditivos poliméricos convencionales adicionales (componente D), tales como aquellos seleccionados del grupo de estabilizantes (por ejemplo, antioxidantes, estabilizantes UV, destructores de peróxido), retardantes de la llama o agentes protectores frente a la llama, sinergistas protectores frente a la llama, agentes antigoteo (por ejemplo, compuestos de la clase de sustancias de poliolefinas fluoradas, siliconas y fibras de aramida), lubricantes y agentes de desmoldeo (por ejemplo, tetraestearato de pentaeritritol), agentes de nucleación, antiestáticos, cargas y sustancias de refuerzo (por ejemplo, fibras de vidrio o fibras de carbono, mica, caolín, talco, CaCO<sub>3</sub> y escamas de vidrio) así como colorantes y pigmentos. Como se ha mencionado anteriormente dichos aditivos poliméricos convencionales pueden estar contenidos en una cantidad preferentemente de hasta el 25 % en peso basado en la cantidad total de la composición de resina.

La presente invención además se refiere a un proceso para la fabricación de una composición de resina de acuerdo con la invención, que comprende las etapas de:

- a) Preparación de al menos un copolímero de caucho injertado B) mediante polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo en relaciones ponderales de 95:5 a 50:50, en el que el estireno y/o acrilonitrilo se pueden sustituir total o parcialmente por monómeros copolimerizables, sobre al menos dos látex de caucho, que comprenden:
  - un látex de caucho de butadieno (B1) que tiene un diámetro de partícula de peso medio  $D_{50}$  de 100 a 250 nm, y un contenido en gel del 30 al 80 % en peso, y un látex de caucho de butadieno (B2) que tiene un diámetro de partícula de peso medio  $D_{50}$  superior a 350 nm, y un contenido en gel inferior al 75 % en peso, preferentemente inferior al 70 % en peso,
  - b) Mezcla del copolímero de caucho injertado B) obtenido en la etapa a) con al menos un policarbonato aromático A) y opcionalmente de 0 a 50 partes en peso de uno o más (co)polímeros de al menos un monómero seleccionado del grupo constituido por monómeros vinil aromáticos, cianuros de vinilo y ácidos carboxílicos insaturados y sus derivados, opcionalmente de 0 a 25 partes en peso de aditivos poliméricos convencionales.

Preparación de las composiciones de moldeo y artículos conformados

La presente invención además se refiere a un proceso para la preparación de composiciones de moldeo y/o artículos conformados a partir de la composición de resina de acuerdo con la invención.

Las composiciones termoplásticas de moldeo de acuerdo con la invención se pueden preparar a partir de la composición de resina de la presente invención, por ejemplo, mediante la mezcla de los constituyentes particulares de una forma conocida y sometiendo la mezcla a composición en estado fundido y extrusión en estado fundido a temperaturas de entre 200 °C y 300 °C en unidades convencionales, tales como amasadoras internas, extrusores y extrusores de doble eje. La mezcla de los constituyentes individuales se puede llevar a cabo de forma conocida bien sucesiva o simultáneamente, y en particular a 20 °C aproximadamente (temperatura ambiente) o a una temperatura superior. En una realización preferida, el componente C) opcional o una cierta cantidad del componente C) se añade al componente B) o a una cierta cantidad del componente B) para dar un precompuesto. La presente invención por

tanto también proporciona composiciones en las que al menos un copolímero de caucho injertado B) o una cierta cantidad del mismo y al menos uno de los componentes C) opcionales o una cierta cantidad del componente C) se emplean en forma de precompuesto preparado mediante su composición. En particular preferentemente se emplea un precompuesto de un polímero de injerto de acuerdo con el componente B) preparado en el proceso de polimerización en emulsión y un copolímero de acuerdo con el componente C) o una cierta cantidad del componente C). En una realización preferida este precompuesto se prepara mezclando los dos componentes B) y C) en estado fundido a temperaturas de entre 200 y 260 °C con aplicación de vacío. En una realización particularmente preferida, en la primera etapa el polímero de injerto B o una cierta cantidad el componente B) se mezcla con el componente C) o una cierta cantidad de componente C) por medio de composición con desvolatilización al vacío para dar un precompuesto con bajas emisiones. Es particularmente ventajoso emplear el componente B) en estado húmedo (es decir, en presencia de agua) en esta composición con desvolatilización de acuerdo con el proceso que se describe en los documentos EP 0 768 157 A1 y EP 0 867 463 A1. Son particularmente adecuados los precompuestos en los que el contenido total de compuestos orgánicos volátiles es inferior a 400 mg/kg, preferentemente inferior a 300 mg/kg, en particular inferior a 200 mg/kg. En la segunda etapa del proceso, los constituyentes restantes y el precompuesto se mezclan de una forma conocida y la mezcla se somete a composición en estado fundido o extrusión en estado fundido a temperaturas de entre 200 °C y 300 °C en unidades convencionales, tales como amasadoras internas, extrusores y extrusores de doble eje. En una realización preferida, se aplica una presión reducida de <500 mbar, preferentemente de <150 mbar, en particular de <100 mbar durante esta segunda etapa de composición con el fin de desvolatilizar adicionalmente los constituyentes volátiles (tales como, por ejemplo, monómeros residuales y disolvente residual). La presente invención por tanto también proporciona un proceso para la preparación de composiciones con bajas emisiones de acuerdo con la invención. Las composiciones de moldeo de acuerdo con la invención se pueden usar para la producción de todo tipo de artículos conformados. Estos se pueden producir mediante moldeo por inyección, extrusión o el proceso de moldeo por soplado. Una forma adicional de procesamiento es la producción de artículos conformados mediante termoformado a partir de láminas o películas producidas previamente. Los ejemplos de dichos artículos conformados son películas, perfiles, piezas de carcasas de todo tipo, por ejemplo, para aparatos domésticos, tales como exprimidores, máquinas de café, batidoras; para máquinas de oficina, tales como monitores, pantallas planas, portátiles, impresoras, fotocopiadoras; láminas, tuberías, conductos de instalación eléctrica, ventanas, puertas y otros perfiles para el sector de la construcción (acabados de interiores y usos exteriores), así como componentes eléctricos y electrónicos, tales como interruptores, enchufes y tomas de corriente, así como la carrocería de vehículos y componentes interiores de vehículos, en particular para el sector del automóvil. Las composiciones de moldeo de acuerdo con la invención también se pueden usar en particular, por ejemplo, para la producción de los siguientes artículos conformados o piezas moldeadas: piezas para acabados interiores de vehículos sobre carriles, barcos, aviones, autobuses y otros vehículos a motor, carcasas de equipos eléctricos que contienen transformadores pequeños, carcasas de equipos para el procesamiento y transmisión de información, carcasas y revestimientos para equipos médicos, equipos de masaje y sus carcasas, vehículos de juguete para niños, elementos planos de pared, carcasas para equipos de seguridad, contenedores de transporte con aislamiento térmico, molduras para accesorios sanitarios y de baño, rejillas de cobertura para aberturas de ventiladores y cajas para equipos de jardinería. La invención se ilustra adicionalmente, pero no se pretende que esté limitada, por los siguientes ejemplos en los que

# **Ejemplos**

10

15

20

25

30

35

40

Para medir el tamaño de partícula medio en peso D<sub>w</sub> y el diámetro de partícula de peso medio D<sub>50</sub> con la centrífuga de disco DC 24000 de CPS Instruments Inc. equipada con un disco de baja densidad, se usó una solución azucarada acuosa de 17,1 ml con un gradiente de densidad del 8 al 20 % en peso de sacarosa en el disco de centrífuga, con el fin de conseguir un comportamiento de flotación estable de las partículas. Para la calibración se usó un látex de polibutadieno con una distribución estrecha y un tamaño de partícula de 405 nm (determinado por microscopia electrónica). Las mediciones se llevaron a cabo a una velocidad de rotación del disco de 24.000 rpm inyectando 0,1 ml de una dispersión de caucho diluida preparada en una solución acuosa al 24 % en peso de sacarosa en el disco que contiene la solución azucarada acuosa con un gradiente de densidad del 8 al 20 % en peso de sacarosa. El cálculo del tamaño de partícula medio en peso D<sub>w</sub> y el diámetro de partícula de peso medio D<sub>50</sub> se llevó a cabo por medio de la teoría de Mie.

todas las partes y porcentajes son en peso, a menos que se especifique lo contrario.

# 55 <u>Componente A)</u>

Policarbonato fabricado a partir de bisfenol A y fosgeno con un peso molecular medio en peso de 27.500 g/mol (medido mediante GPC en cloruro de metileno a  $25 \, ^{\circ}$ C).

60 Componente B)

Látex de caucho

Látex de caucho B1

El látex de caucho B1 se produce mediante polimerización en emulsión de butadieno usando jabón de colofonia sódica como emulsionante y por medio de un látex de siembra de butadieno con un diámetro  $D_{50}$  de 47 nm. El látex de caucho final B1 tiene un  $D_{50}$  de 188 nm y un  $D_{w}$  de 183 nm. El contenido en gel es del 71 % en peso.

#### 5 Látex de caucho B2

10

15

30

35

50

55

65

El látex de caucho B2 se produce mediante polimerización en emulsión de butadieno usando un emulsionante de acuerdo con el documento DE-A 39 13 509, tabla I, número 1 y por medio de un látex de siembra de butadieno con un diámetro  $D_{50}$  de 119 nm. El látex de caucho final B2 tiene un  $D_{50}$  de 365 nm y un  $D_w$  de 364 nm. El contenido en gel es del 67 % en peso.

Una mezcla en peso 25:75 de B1 y B2 de acuerdo con la invención (basado en los sólidos, evaporación de la muestra a 180  $^{\circ}$ C durante 25 minutos en campana de secado) tiene un D<sub>50</sub> de 361 nm y un D<sub>w</sub> D 323 nm; una mezcla en peso 50:50 de B1 y B2 que no es de acuerdo con la invención tiene un D<sub>50</sub> de 210 nm y un D<sub>w</sub> D 273 nm. Los látex de caucho B1 y B2 se mezclan agitando según las relaciones ponderales anteriores antes de que se lleven a cabo las mediciones de los tamaños de partícula con una centrífuga de disco DC 24000 de CPS Instruments Inc.

#### Látex de caucho B3 (para ensayos de comparación)

20 El látex de caucho B3 se produce mediante polimerización en emulsión de butadieno usando jabón de colofonia sódica como emulsionante y por medio de un látex de siembra de butadieno con un diámetro D<sub>50</sub> de 47 nm. El látex de caucho final B3 tiene un D<sub>50</sub> de 119 nm y un D<sub>w</sub> de 117 nm. El contenido en gel es del 88 % en peso.

# Látex de caucho B4 (para ensayos de comparación)

25

El látex de caucho B4 se produce mediante polimerización en emulsión de butadieno usando un emulsionante de acuerdo con el documento DE-A 39 13 509, tabla I, Nr.1 y por medio de un látex de siembra de butadieno con un diámetro  $D_{50}$  de 47 nm. El látex de caucho final B4 tiene un  $D_{50}$  de 294 nm y un  $D_w$  de 288 nm. El contenido en gel es del 53 % en peso.

## Látex de caucho B5 (para ensayos de comparación)

El látex de caucho B5 se produce mediante polimerización en emulsión de butadieno usando un emulsionante de acuerdo con el documento DE-A 39 13 509, tabla I, Nr.1 y por medio de un látex de siembra de butadieno con un diámetro D<sub>50</sub> de 47 nm. El látex de caucho final B5 tiene un D<sub>50</sub> de 294 nm y un D<sub>w</sub> de 288 nm. El contenido en gel es del 71 % en peso.

### Látex de caucho B6 (para ensayos de comparación)

40 El látex de caucho B6 se produce mediante polimerización en emulsión de butadieno usando un emulsionante de acuerdo con el documento DE-A 39 13 509, tabla I, Nr.1 y por medio de un látex de siembra de butadieno con un diámetro D<sub>50</sub> de 47 nm. El látex de caucho final B6 tiene un D<sub>50</sub> de 376 nm y un D<sub>w</sub> de 367 nm. El contenido en gel es del 79 % en peso.

### 45 Polímero de injerto B-1

Una mezcla de 15 partes en peso del látex de caucho B1 y 45 partes en peso del látex de caucho B2 correspondientes a una relación ponderal de B1 a B2 de 25:75 (basado en los sólidos, evaporación de la muestra a 180 °C durante 25 minutos en campana de secado) se mezcla y se ajusta con agua hasta un contenido sólido de aproximadamente el 30 % en peso y se calienta hasta 59 °C. Después de esto, se introdujeron de forma continua 40 partes en peso de una mezcla del 74,5 % en peso de estireno y el 25,5 % en peso de acrilonitrilo basado en la cantidad total de los monómeros en 4 horas en el látex de caucho proporcionado. Comenzando con la alimentación de monómero, se introdujo una solución acuosa de jabón de colofonia sódica en 5 horas y una solución acuosa de terc-butilhidroperóxido así como una solución acuosa de ascorbato sódico en 9 horas. La temperatura se incrementó en 4 horas desde 59 °C hasta 81 °C y se mantuvo en el intervalo de 78 a 81 °C durante 8 horas más. El látex de injerto B-1 se estabilizó con el 0,8 % en peso de un antioxidante fenólico y se coaguló con una mezcla de sulfato de magnesio y ácido acético, se lavó con agua y se secó a 70 °C en una campana de secado para obtener el polímero de injerto B-1 de acuerdo con la invención.

## 60 Polímero de injerto B-2

Una mezcla de 15 partes en peso del látex de caucho B1 y 45 partes en peso del látex de caucho B2 correspondientes a una relación ponderal de B1 a B2 de 25:75 (basado en los sólidos, evaporación de la muestra a 180 °C durante 25 minutos en campana de secado) se mezcla y se ajusta con agua hasta un contenido sólido de aproximadamente el 30 % en peso y se calienta hasta 59 °C. Después de esto, se introdujeron de forma continua 40 partes en peso de una mezcla del 74,5 % en peso de estireno y el 25,5 % en peso de acrilonitrilo y 0,16 partes en

peso de terc-dodecilmercaptano en 4 horas en el látex de caucho proporcionado. Comenzando con la alimentación de monómero, se introdujo una solución acuosa de jabón de colofonia sódica en 5 horas y una solución acuosa de terc-butilhidroperóxido así como una solución acuosa de ascorbato sódico en 9 horas. La temperatura se incrementó en 4 horas desde 59 °C hasta 81 °C y se mantuvo en el intervalo de 78 a 81 °C durante 8 horas más. El látex de injerto B-2 se estabilizó con el 0,8 % en peso de un antioxidante fenólico y se coaguló con una mezcla de sulfato de magnesio y ácido acético, se lavó con agua y se secó a 70 °C en una campana de secado. Se obtuvo el polímero de injerto B-2 de acuerdo con la invención.

#### Polímero de injerto B-3

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

De una forma similar al látex de injerto B-1, una mezcla de 15 partes en peso del látex de caucho B1 y 45 partes en peso del látex de caucho B2 correspondientes a una relación ponderal de B1 a B2 de 25:75 (basado en los sólidos, evaporación de la muestra a 180 °C durante 25 minutos en campana de secado) se mezcla y se ajusta con agua hasta un contenido sólido de aproximadamente el 30 % en peso y se calienta hasta 59 °C. Después de esto, se introdujeron de forma continua 40 partes en peso de una mezcla del 74,5 % en peso de estireno y el 25,5 % en peso de acrilonitrilo en 4 horas en el látex de caucho proporcionado. Comenzando con la alimentación de monómero, se introdujo una solución acuosa de jabón de colofonia sódica en 5 horas y una solución acuosa de persulfato de potasio así como una solución acuosa de Brueggolite® FF6 M de Brueggemann Chemical como agente reductor en 8 horas. La temperatura se incrementó en 4 horas desde 59 °C hasta 81 °C y se mantuvo en el intervalo de 78 a 81 °C durante 8 horas más. El látex de injerto B-3 se estabilizó con el 0,8 % en peso de un antioxidante fenólico y se coaguló con una mezcla de sulfato de magnesio y ácido acético, se lavó con agua y se secó a 70 °C en una campana de secado. Se obtuvo el polímero de injerto B-3 de acuerdo con la invención.

#### Polímero de injerto B-4

De una forma similar a B-3, una mezcla de 15 partes en peso del látex de caucho B1 y 45 partes en peso del látex de caucho B2 correspondientes a una relación ponderal de B1 a B2 de 25:75 (basado en los sólidos, evaporación de la muestra a 180 °C durante 25 minutos en campana de secado) se mezcla y se ajusta con agua hasta un contenido sólido de aproximadamente el 30 % en peso y se calienta hasta 59 °C. Después de esto, se introdujeron de forma continua 40 partes en peso de una mezcla del 74,5 % en peso de estireno y el 25,5 % en peso de acrilonitrilo y 0,16 partes en peso de terc-dodecilmercaptano en 4 horas en el látex de caucho proporcionado. Comenzando con la alimentación de monómero, se introdujo una solución acuosa de jabón de colofonia sódica en 5 horas y una solución acuosa de persulfato de potasio así como una solución acuosa de Brueggolite<sup>®</sup> FF6 M de Brueggemann Chemical como agente reductor en 8 horas. La temperatura se incrementó en 4 horas desde 59 °C hasta 81 °C y se mantuvo en el intervalo de 78 a 81 °C durante 8 horas más. El látex de injerto B-4 se estabilizó con el 0,8 % en peso de un antioxidante fenólico y se coaguló con una mezcla de sulfato de magnesio y ácido acético, se lavó con agua y se secó a 70 °C en una campana de secado. Se obtuvo el polímero de injerto B-4 de acuerdo con la invención.

### Polímero de injerto B-5 (para ensayos de comparación)

Una mezcla de 30 partes en peso del látex de caucho B1 y 30 partes en peso del látex de caucho B2 correspondientes a una relación ponderal de 50:50 ( $D_{50} = 210$  nm) (basado en los sólidos, evaporación de la muestra a 180 °C durante 25 minutos en campana de secado) se mezcla y se ajusta con agua hasta un contenido sólido de aproximadamente el 30 % en peso y se calienta hasta 59 °C. Después de esto, se introdujeron de forma continua 40 partes en peso de una mezcla del 74,5 % en peso de estireno y el 25,5 % en peso de acrilonitrilo en 4 horas en el látex de caucho proporcionado. Comenzando con la alimentación de monómero, se introdujo una solución acuosa de jabón de colofonia sódica en 5 horas y una solución acuosa de terc-butilhidroperóxido así como una solución acuosa de ascorbato sódico en 9 horas. La temperatura se incrementó en 4 horas desde 59 °C hasta 81 °C y se mantuvo en el intervalo de 78 a 81 °C durante 8 horas más. El látex de injerto B-5 se estabilizó con el 0,8 % en peso de un antioxidante fenólico y se coaguló con una mezcla de sulfato de magnesio y ácido acético, se lavó con agua y se secó a 70 °C en una campana de secado para obtener el polímero de injerto B-5.

#### Polímero de injerto B-6 (para ensavos de comparación)

60 partes en peso del látex de caucho B1 (basado en los sólidos, evaporación de la muestra a 180 ℃ durante 25 minutos en campana de secado) se ajustaron con agua hasta un contenido sólido de aproximadamente el 30 % en peso y se calentó hasta 59 ℃. Después de esto, se introdujeron de forma continua 40 partes en peso de una mezcla del 74,5 % en peso de estireno y el 25,5 % en peso de acrilonitrilo en 4 horas en el látex de caucho proporcionado. Comenzando con la alimentación de monómero, se introdujo una solución acuosa de jabón de colofonia sódica en 5 horas y una solución acuosa de terc-butilhidroperóxido así como una solución acuosa de ascorbato sódico en 9 horas. La temperatura se incrementó en 4 horas desde 59 ℃ hasta 81 ℃ y se mantuvo en el intervalo de 78 a 81 ℃ durante 8 horas más. El látex de injerto B-6 se estabilizó con el 0,8 % en peso de un antioxidante fenólico y se coaguló con una mezcla de sulfato de magnesio y ácido acético, se lavó con agua y se secó a 70 ℃ en una campana de secado para obtener el polímero de injerto B-6.

## Polímero de injerto B-7 (para ensayos de comparación)

60 partes en peso del látex de caucho B2 (basado en los sólidos, evaporación de la muestra a 180 °C durante 25 minutos en campana de secado) se ajustaron con agua hasta un contenido sólido de aproximadamente el 30 % en peso y se calentó hasta 59 °C. Después de esto, se introdujeron de forma continua 40 partes en peso de una mezcla del 74,5 % en peso de estireno y el 25,5 % en peso de acrilonitrilo en 4 horas en el látex de caucho proporcionado. Comenzando con la alimentación de monómero, se introdujo una solución acuosa de jabón de colofonia sódica en 5 horas y una solución acuosa de terc-butilhidroperóxido así como una solución acuosa de ascorbato sódico en 9 horas. La temperatura se incrementó en 4 horas desde 59 °C hasta 81 °C y se mantuvo en el intervalo de 78 a 81 °C durante 8 horas más. El látex de injerto B-7 se estabilizó con el 0,8 % en peso de un antioxidante fenólico y se coaguló con una mezcla de sulfato de magnesio y ácido acético, se lavó con agua y se secó a 70 °C en una campana de secado para obtener el polímero de injerto B-7.

#### Polímero de injerto B-8 (para ensayos de comparación)

10

15

20

25

40

45

50

60

65

Una mezcla de 30 partes en peso del látex de caucho B1, 15 partes en peso del látex de caucho B2 ( $D_{50}$  de la mezcla de B1 y B2 < 210 nm) y 15 partes en peso del látex de caucho B5 (basado en los sólidos, evaporación de la muestra a 180 °C durante 25 minutos en campana de secado) se mezcla y se ajusta con agua hasta un contenido sólido de aproximadamente el 30 % en peso y se calienta hasta 59 °C. Después de esto, se introdujeron de forma continua 40 partes en peso de una mezcla del 74,5 % en peso de estireno y el 25,5 % en peso de acrilonitrilo en 4 horas en el látex de caucho proporcionado. Comenzando con la alimentación de monómero, se introdujo una solución acuosa de jabón de colofonia sódica en 5 horas y una solución acuosa de terc-butilhidroperóxido así como una solución acuosa de ascorbato sódico en 9 horas. La temperatura se incrementó en 4 horas desde 59 °C hasta 81 °C y se mantuvo en el intervalo de 78 a 81 °C durante 8 horas más. El látex de injerto B-8 se estabilizó con el 0,8 % en peso de un antioxidante fenólico y se coaguló con una mezcla de sulfato de magnesio y ácido acético, se lavó con agua y se secó a 70 °C en una campana de secado para obtener el polímero de injerto B-8.

#### Polímero de injerto B-9 (para ensayos de comparación)

30 60 partes en peso del látex de caucho B3 (basado en los sólidos, evaporación de la muestra a 180 °C durante 25 minutos en campana de secado) se ajustaron con agua hasta un contenido sólido de aproximadamente el 30 % en peso y se calentó hasta 59 °C. Después de esto, se introdujeron de forma continua 40 partes en peso de una mezcla del 74,5 % en peso de estireno y el 25,5 % en peso de acrilonitrilo en 4 horas en el látex de caucho proporcionado. Comenzando con la alimentación de monómero, se introdujo una solución acuosa de jabón de colofonia sódica en 5 horas y una solución acuosa de terc-butilhidroperóxido así como una solución acuosa de ascorbato sódico en 9 horas. La temperatura se incrementó en 4 horas desde 59 °C hasta 81 °C y se mantuvo en el intervalo de 78 a 81 °C durante 8 horas más. El látex de injerto B-10 se estabilizó con el 0,8 % en peso de un antioxidante fenólico y se coaguló con una mezcla de sulfato de magnesio y ácido acético, se lavó con agua y se secó a 70 °C en una campana de secado para obtener el polímero de injerto B-9.

# Polímero de injerto B-10 (para ensayos de comparación)

Una mezcla de 15 partes en peso del látex de caucho B4 y 45 partes en peso del látex de caucho B6 (basado en los sólidos, evaporación de la muestra a 180 °C durante 25 minutos en campana de secado) se mezcla y se ajusta con agua hasta un contenido sólido de aproximadamente el 30 % en peso y se calienta hasta 59 °C. Después de esto, se introdujeron de forma continua 40 partes en peso de una mezcla del 74,5 % en peso de estireno y el 25,5 % en peso de acrilonitrilo en 4 horas en el látex de caucho proporcionado. Comenzando con la alimentación de monómero, se introdujo una solución acuosa de jabón de colofonia sódica en 5 horas y una solución acuosa de tercbutilhidroperóxido así como una solución acuosa de ascorbato sódico en 9 horas. La temperatura se incrementó en 4 horas desde 59 °C hasta 81 °C y se mantuvo en el intervalo de 78 a 81 °C durante 8 horas más. El látex de injerto B-11 se estabilizó con el 0,8 % en peso de un antioxidante fenólico y se coaguló con una mezcla de sulfato de magnesio y ácido acético, se lavó con agua y se secó a 70 °C en una campana de secado para obtener el polímero de injerto B-10.

# Polímero de injerto B-11 (para ensayos de comparación)

Una mezcla de 15 partes en peso del látex de caucho B1 y 45 partes en peso del látex de caucho B6 (basado en los sólidos, evaporación de la muestra a 180 °C durante 25 minutos en campana de secado) se mezcla y se ajusta con agua hasta un contenido sólido de aproximadamente el 30 % en peso y se calienta hasta 59 °C. Después de esto, se introdujeron de forma continua 40 partes en peso de una mezcla del 74,5 % en peso de estireno y el 25,5 % en peso de acrilonitrilo en 4 horas en el látex de caucho proporcionado. Comenzando con la alimentación de monómero, se introdujo una solución acuosa de jabón de colofonia sódica en 5 horas y una solución acuosa de tercbutilhidroperóxido así como una solución acuosa de ascorbato sódico en 9 horas. La temperatura se incrementó en 4 horas desde 59 °C hasta 81 °C y se mantuvo en el intervalo de 78 a 81 °C durante 8 horas más. El látex de injerto B-12 se estabilizó con el 0,8 % en peso de un antioxidante fenólico y se coaguló con una mezcla de sulfato de magnesio y ácido acético, se lavó con agua y se secó a 70 °C en una campana de secado para obtener el polímero

de injerto B-11.

### Polímero de injerto B-12 (para ensayos de comparación)

Una mezcla de 18 partes en peso del látex de caucho B3 y 42 partes en peso del látex de caucho B2 (basado en los sólidos, evaporación de la muestra a 180 ℃ durante 25 minutos en campana de secado) se mezcla y se ajusta con agua hasta un contenido sólido de aproximadamente el 30 % en peso y se calienta hasta 59 ℃. Después de esto, se introdujeron de forma continua 40 partes en peso de una mezcla del 74,5 % en peso de estireno y el 25,5 % en peso de acrilonitrilo en 4 horas en el látex de caucho proporcionado. Comenzando con la alimentación de monómero, se introdujo una solución acuosa de jabón de colofonia sódica en 5 horas y una solución acuosa de tercbutilhidroperóxido así como una solución acuosa de ascorbato sódico en 9 horas. La temperatura se incrementó en 4 horas desde 59 ℃ hasta 81 ℃ y se mantuvo en el intervalo de 78 a 81 ℃ durante 8 horas más. El látex de injerto B-13 se estabilizó con el 0,8 % en peso de un antioxidante fenólico y se coaguló con una mezcla de sulfato de magnesio y ácido acético, se lavó con agua y se secó a 70 ℃ en una campana de secado para obtener el polímero de injerto B-12.

### Componente C-1

Copolímero estadístico de estireno y acrilonitrilo con una relación de estireno polimerizado a acrilonitrilo de 76,5:23,5 con un peso molecular medio en peso M<sub>w</sub> de 145.000 g/mol aproximadamente, una polidispersidad de M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> <3 y un índice de fluidez volumétrico (MVR) a 220 °C/10 kg de 40 ml/10 minutos, producido por polimerización en solución por radicales libres.

## **Aditivos**

25

35

- D1: Tetraestearato de pentaeritritilo
- D2: Estabilizador de fosfito Irganox® B900 de BASF
- D3: Antioxidantes fenólicos Irganox<sup>®</sup> 1076 de BASF
- D4: Ácido cítrico

30 **Ejemplos** 

Los compuestos de PC/ABS se mezclan en un extrusor de doble tornillo con un diámetro de eje de 25 mm. Las zonas de temperatura en el extrusor se fijaron de 220 °C a 250 °C (zona de extrusión) y el extrusor de doble tornillo se procesó a 480 rpm. El tamaño del lote para todos los ejemplos fue de 4 kg.

En las siguientes tablas se resumen las composiciones en partes en peso y los resultados de los ensayos.

Se realizaron los siguientes ensayos con las resinas termoplásticas: índice de fluidez volumétrico MVR a 260 °C y 5 kg de carga [ml/10 min] de acuerdo con la norma ISO 1133, indentación de la bola (Hc) [N/mm²] de acuerdo con la norma ISO 2039-1 (carga de ensayo 358 N, duración de la prueba 30 s), con resistencia al impacto Izod [kJ/m²] de acuerdo con la norma ISO 180-1 A, a diferentes temperaturas, temperaturas de reblandecimiento Vicat B/120 (50N, 120 °C/h) de acuerdo con la norma ISO 306. La estabilidad hidrolítica se sometió a ensayo por cambio del MVR a 260 °C y 5 kg de carga [ml/10 min] de acuerdo con la norma ISO 1133 después de almacenar los gránulos a 95 °C y una humedad relativa del 100 %. El aumento del MVR se presenta en [ml/10 min]. La estabilidad de procesamiento se sometió a ensayo midiendo el MVR a 300 °C y 5 kg de carga [ml/10 min] de acuerdo con la norma ISO 1133 después de almacenar el fundido durante 15 min en ausencia de oxígeno. Los valores más bajos de la estabilidad hidrolítica y de procesamiento producen en una mejor estabilidad.

Ejemplo	1	2	3	4	2	9	7	8	6	10	11
	Ej. inven.	Ej. inven.	Ej. inven.	Ej. inven.	Ej. comp.						
Componente A	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
Polímero de injerto B-1	25,5										
Polímero de injerto B-2		25,5									
Polímero de injerto B-3			25,5								
Polímero de injerto B-4				25,5							
Polímero de injerto B-5					25,5						
Polímero de injerto B-6						86,38					
Polímero de injerto B-7						19,12					
Polímero de injerto B-8							25,5				
Polímero de injerto B-9								6,38			
Polímero de injerto B-10								19,12	25,5		
Polímero de injerto B-11										25,5	
Polímero de injerto B-12											25,5
Componente C-1	31,5	31,5	31,5	31,5	31,5	31,5	31,5	31,5	31,5	31,5	31,5
Componente D2	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0.12	0.12	0,73	0.12	0.12
Componente D3	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Resistencia al impacto Izod											
a RT [kJ/m²]	40,8	44,6	45,2	45,2	41,6	40,9	41,1	33,9	38,4	36,3	39,7
a -30 °C [kJ/m <sup>2</sup> ]	32,9	36,7	37,2	36,1	32,8	32,4	31,8	28,9	29,1	36,3	35,7
a -40 $^{\circ}$ C [kJ/m <sup>2</sup> ]	34,1	39,4	35,2	34,9	31,8	31,0	29,7	21,4	23,8	24,4	32,5
Vicat B/120 [°C]	110	106	110,3	110	110	111	109	108	110	110	108
MVR 260 °C/5kg [ml/10 min]	8,7	19,9	14,3	15,5	8,7	9,3	10,5	10,0	15,8	15,5	7,8
Indentación de bola (He) [N/mm²]	87	85	94	95	108	87	86	85	93	87	84

Eiemplo	-	2		4	2	9	7		8	6	10	11
	Ej. inven.	Ej. inven.	Ej. inven.	Ej. inven.	Ej. comp.			Ej. comp.	Ej. comp.	Ej. comp.	Ej. comp.	Ej. comp.
Estabilidad hidrolítica Delta MVR [ml/10min]	7,2	-(pu)-		10,5	5,8	5,4	9	6,5	7,7	12,1	12,2	6,6
Estabilidad de procesamiento MVR 300 °C/5kg [ml/10min]	75	-(pu)	72	87	49	62	4	41	50	86	06	34
Ejemplo	12	13	14	15	16		17	18	19	20	21	22
-	Ej. inven.		o. Ej. comp.		ven.	Ej. comp.	Ej. comp.	Ej. comp.	. Ej. comp.	Ej. comp.	Ej. comp.	Ej. comp.
Componente A	58 18 75			13.5			0/				70	0/
1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	0,,01				<u> </u>							
Polímero de injerto B- 5		18,75			5	13,5						
Polímero de injerto B- 6			4,69				3,38					
Polímero de injerto B- 7			14,06				10,12					
Polímero de injerto B- 8								13,5				
Polímero de injerto B- 9									3,375			
Polímero de injerto B- 10									10,125	13,5		
Polímero de injerto B- 11											13,5	
Polímero de injerto B- 12												13,5
Componente C-1	32,25	32,25	32,25			16,5	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5
Componente D1	0,75	0,75	0,75	0,7			0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Componente D2	0,12	0,12	0,12	0,12			0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
Componente D3	0,10	0,10	0,10	0,1(			0,10	0,10	0,10	0,10	0:10	0,10
Componente D4	0,10	0,10	0,10	0,10		0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Resistencia al impacto												
a RT [kJ/m²]	46,8	47,2	46,9	52,0		51,8	53,4	45,2	46,8	48,6	45,8	46,8
a -30 $^{\circ}$ C [kJ/m <sup>2</sup> ]	37,3	38,4	37,2	40,9		40,1	40,5	27,6	34,1	41,1	30,2	41,2
a -40 $^{\circ}$ C [kJ/m <sup>2</sup> ]	37,3	36,2	35,8	45,		34,3	37,0	23,4	25,1	26,3	24,1	24,2
Vicat B/120 [°C]	120	121	121	131	131	1	132	127	128	130	129	126

Ejemplo	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
	Ej. inven.	Ej. inven.   Ej. comp.   Ej. comp.	Ej. comp.	Ej. inven.	Ej. comp.	Ej. comp.	Ej. comp.	Ej. comp.	Ej. comp.	Ej. comp.	
MVR 260 °C/5kg [ml/10 min]	10,7	8'6	10,9	11,2	11,2	11,7 16,8 16,3	16,8	16,3	17,5	17,5 17,7	16,0
Indentación de bola (He) [N/mm²]		86	66	86	104	105	104	103	102	103	103
Estabilidad hidrolítica Delta MVR [ml/10min]	10,0	10,0	2,6	ı	I						

### REIVINDICACIONES

- 1. Composición de resina comprende:
  - A) de 5 a 99 partes en peso de al menos un policarbonato aromático,
  - B) de 1 a 95 partes en peso de al menos un copolímero de caucho injertado que se obtiene mediante:

la polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo en la relación ponderal 95:5 a 50:50, en la que el estireno y/o el acrilonitrilo se pueden sustituir completa o parcialmente con monómeros copolimerizables, sobre al menos dos látex de caucho, que comprenden:

10

5

un látex de caucho de butadieno (B1) que tiene un diámetro de partícula de peso medio D<sub>50</sub> de 100 a 250 nm, y un contenido en gel del 30 al 80 % en peso,

un látex de caucho de butadieno (B2) que tiene un diámetro de partícula de peso medio D50 superior a 350 nm, y un contenido en gel inferior al 75 % en peso,

15

25

- C) opcionalmente de 0 a 50 partes en peso de uno o más (co)polímeros de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros vinil aromáticos, cianuros de vinilo y ácidos carboxílicos insaturados y sus derivados.
- 20 D) opcionalmente de 0 a 25 partes en peso de aditivos poliméricos convencionales,

en la que el diámetro de partícula de peso medio D50 de la mezcla de los látex de caucho de butadieno (B1) y (B2) es superior a 350 nm e inferior a 1000 nm, y la cantidad de polímero de látex de caucho de butadieno (B1) en el copolímero de caucho injertado B) es del 1 al 49 % en peso (B1) y la cantidad de polímero de látex de caucho de butadieno (B2) es del 51 al 99 % en peso, basado en el peso total de los polímeros de látex de caucho en el copolímero de caucho injertado B),

el diámetro de partícula de peso medio D<sub>50</sub> así como el contenido de gel que se determinan como se describe en la descripción.

30

- 2. Composición de resina de acuerdo con la reivindicación 1. en la que los látex de caucho de copolímero de caucho injertado B) consisten en polímero de látex de caucho de butadieno (B1) y polímero de látex de caucho de butadieno (B2).
- 3. Composición de resina de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que el polímero de látex de caucho de butadieno (B1) tiene un diámetro de partícula de peso medio D<sub>50</sub> entre 150 y 220 nm y/o tiene un contenido de gel 35 del 60 al 80 % en peso.
  - 4. Composición de resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el polímero de látex de caucho de butadieno (B2) tiene un diámetro de partícula de peso medio D50 entre 360 y 450 nm, y/o tiene un contenido de gel inferior al 70 % en peso.
    - 5. Composición de resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el copolímero de caucho injertado B) se obtiene mediante injerto común sobre una mezcla de los al menos dos látex de caucho, que comprende dichos un látex de caucho de butadieno (B1) y (B2).

45

40

6. Composición de resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el copolímero de caucho injertado B) se obtiene por injerto de estireno y acrilonitrilo sobre los látex de caucho de butadieno, preferentemente por injerto del 60 al 90 % en peso de estireno y del 10 al 40 % en peso de acrilonitrilo en los látex de caucho de butadieno, en donde los porcentajes en peso se refieren al peso total de estireno y de acrilonitrilo.

50

7. Composición de resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el copolímero de caucho injertado B) se obtiene por injerto de 30 a 50 partes en peso de estireno y de acrilonitrilo sobre 50 a 70 partes en peso de los látex de caucho de butadieno.

8. Composición de resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el policarbonato 55

(co)polímero C) como se ha definido anteriormente.

aromático es un policarbonato basado en bisfenol A y fosgeno. 9. Composición de resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende al menos un

60

10. Composición de resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende al menos un (co)polímero C), que es un copolímero de estireno y de acrilonitrilo.

65

11. Composición de resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el aditivo polimérico convencional (componente D) se selecciona del grupo de estabilizadores, agentes retardantes de la llama, agentes sinérgicos protectores frente a la llama, agentes antigoteo, lubricantes y agentes de desmoldeo, agentes de

nucleación, antiestáticos, cargas y sustancias de refuerzo, colorantes y pigmentos.

- 12. Composición de resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende
  - A) del 30 al 80 % en peso de al menos un policarbonato aromático,
  - B) del 5 al 30 % en peso de al menos un copolímero de caucho injertado, y
  - C) del 10 al 40 % en peso de uno o más (co)polímeros, y

opcionalmente del 0 al 25 % en peso de aditivos poliméricos convencionales D),

- 10 cada uno como se ha definido anteriormente y en los que los porcentajes en peso están basados en el peso total de la composición de resina.
  - 13. Proceso para la fabricación de la composición de resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende las etapas de:
    - a) Preparación de al menos un copolímero de caucho injertado B) mediante polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo en la relación ponderal de 95:5 a 50:50, en la que el estireno y/o el acrilonitrilo se pueden sustituir total o parcialmente por monómeros copolimerizables, sobre al menos dos látex de caucho, que comprenden:

un látex de caucho de butadieno (B1) que tiene un diámetro de partícula de peso medio  $D_{50}$  de 100 a 250 nm, y un contenido en gel del 30 al 80 % en peso, y un látex de caucho de butadieno (B2) que tiene un diámetro de partícula de peso medio  $D_{50}$  superior a 350 nm, y un contenido en gel inferior al 70 % en peso,

- b) Mezcla del copolímero de caucho injertado B) obtenido en la etapa a) con al menos un policarbonato aromático A) y opcionalmente de 0 a 50 partes en peso de uno o más (co)polímeros de al menos un monómero seleccionado del grupo constituido por monómeros vinil aromáticos, cianuros de vinilo y ácidos carboxílicos insaturados y sus derivados, opcionalmente de 0 a 25 partes en peso de aditivos poliméricos convencionales.
- 14. Uso de la composición de resina de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 para la fabricación de artículos conformados o moldeados.
- 15. Artículos conformados o moldeados, que comprenden la composición de resina de acuerdo con cualquiera de 35 las reivindicaciones.

20

15

5

25