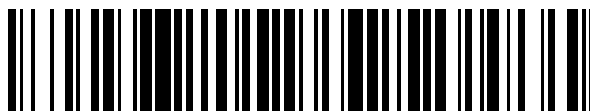


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 344**

51 Int. Cl.:

**C08L 33/12** (2006.01)

**C08L 55/02** (2006.01)

**C08L 69/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.05.2009 E 09749571 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.09.2014 EP 2283074**

54 Título: **Mezclas de policarbonato tenaces a baja temperatura**

30 Prioridad:

**21.05.2008 DE 102008024672**

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

**25.11.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SEIDEL, ANDREAS;  
AVTOMONOV, EVGENY;  
WITTMANN, DIETER y  
FELDERMANN, ACHIM**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 523 344 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Mezclas de policarbonato tenaces a baja temperatura

- 5 La invención se refiere a composiciones de policarbonato que contienen (co)polímeros de poli((alquil)acrilato de alquilo) con un peso molecular determinado y un modificador de la resistencia al impacto, así como a cuerpos moldeados que pueden obtenerse a partir de estas composiciones. Las composiciones según la invención presentan un buen nivel de propiedades, especialmente en cuanto a la tenacidad a baja temperatura y a la fluidez en masa fundida, pero también en cuanto a la estabilidad dimensional al calor y a emisiones de componentes orgánicos volátiles (COV).
- 10 El documento EP-A 0 455 116 describe composiciones que contienen poli((alquil)acrilato de alquilo) procesables termoplásticamente con propiedades térmicas y mecánicas mejoradas que contienen 50 al 90 % en peso de poli(metacrilato de metilo), 5 al 40 % en peso de policarbonato y 5 al 40 % en peso de un copolímero con polibutadieno como constituyente de la fase dura, presentando el poli(metacrilato de etilo) un peso molecular superior a 70000 g/mol.
- 15 El documento JP-A 1991/124764 divulga una composición sin brillo nacarado que contiene 20 a 70 partes en peso de policarbonato aromático, 30 a 80 partes en peso de poli((alquil)acrilato de alquilo) y 1 a 10 partes en peso de un polímero acrílico con estructura de núcleo-envoltura.
- 20 El documento JP-A 1996/085749 divulga composiciones con buena estabilidad a la intemperie y buenas propiedades mecánicas que contienen 5 a 50 partes en peso de poli((alquil)acrilato de alquilo), 30 a 70 partes en peso de policarbonato, 3 a 30 partes en peso de ABS como modificador de la resistencia al impacto y 1 a 20 partes en peso de talco de geometría especial.
- 25 El documento JP-A 1996/269314 divulga composiciones con estabilidad dimensional al calor y procesables termoplásticamente con tenacidad en frío y estabilidad a la intemperie mejoradas que contienen 1 a 99 partes en peso de policarbonato o poliéstercarbonato, 1 a 99 partes en peso de poli((alquil)acrilato de alquilo) y 0,5 a 50 partes en peso de caucho compuesto de silicona-polímero de (met)acrilato de alquilo injertado con monómero de vinilo.
- 30 El documento JP-A 1998/007869 divulga composiciones con estabilidad dimensional al calor, resistentes al impacto y estables a la intemperie procesables termoplásticamente que contienen 10 a 90 partes en peso de policarbonato, 10 a 90 partes en peso de poli((alquil)acrilato de alquilo) y 1 a 50 partes en peso de modificador de la resistencia al impacto.
- 35 El documento NL 9002254 describe mezclas con buena tenacidad a baja temperatura de 57 % en peso de policarbonato, 18 % en peso de polímero de injerto de ABS y 25 % en peso de poli((alquil)acrilato de alquilo) con un peso molecular promedio en peso de 100.000 g/mol.
- 40 El documento EP-A 0 463 368 divulga composiciones de policarbonato, PMMA, ABS y un éster de ácido fosfórico monomérico que son resistentes a la llama y destacan por una resistencia de las costuras de unión mejorada.
- 45 El documento EP-A 1 592 740 describe composiciones resistentes a la llama con buena resistencia de las costuras de unión, resistencia a productos químicos, alargamiento a la rotura, estabilidad dimensional al calor y fluidez en masa fundida que contienen policarbonato aromático, PMMA, polímero de injerto libre de estireno, butadieno y acrilonitrilo y éster de ácido fosfórico orgánico.
- 50 Las composiciones divulgadas en el estado de la técnica contienen todas poli((alquil)acrilato de alquilo) con un alto peso molecular promedio en peso en comparación con las composiciones según la invención y presentan para muchos sectores de aplicación en la construcción de automóviles, especialmente para piezas relevantes para la seguridad, una tenacidad a baja temperatura insuficiente y/o una estabilidad dimensional al calor insuficiente y/o una fluidez en masa fundida insuficiente.
- 55 El objetivo de la presente invención era proporcionar composiciones de policarbonato que destacaran por una combinación óptima de tenacidad a baja temperatura mejorada tanto en el ensayo de impacto con probeta entallada como también en el de penetración multiaxial, fluidez en masa fundida mejorada y una emisión más baja de compuestos orgánicos volátiles (especialmente de acrilonitrilo), permaneciendo la estabilidad dimensional al calor y las propiedades de tracción a un buen nivel inalterado.
- Ahora se ha encontrado sorprendentemente que composiciones según la reivindicación 1 cumplan el perfil de propiedades deseado.
- Objeto de la presente invención son especialmente composiciones constituidas por
- A) 40 a 93 partes en peso, preferentemente 50 a 85 partes en peso, con especial preferencia 55 a 78 partes en peso (referidas respectivamente a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C) de policarbonato aromático o poliéstercarbonato aromático, o mezclas de los mismos,
- B) 5 a 40 partes en peso, preferentemente 10 a 40 partes en peso, con especial preferencia 12 a 30 partes en peso (referidas respectivamente a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C) de poli(metacrilato) de metilo y,
- C) 2 a 40 partes en peso, preferentemente 5 a 30 partes en peso, con especial preferencia 7 a 25 partes en peso (referidas respectivamente a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C) de al menos un

polímero de injerto,

D.1) 0 a 5 partes en peso, preferentemente 0 a 2,5 partes en peso, con especial preferencia 0 a 1 parte en peso (referidas respectivamente a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C) de lubricantes y agentes de desmoldeo (por ejemplo, ceras como tetraestearato de pentaeritritol, otras ceras, o polietileno),

5 D.2) 0 a 5 partes en peso, preferentemente 0 a 3 partes en peso, con especial preferencia 0 a 2 partes en peso de agentes antiestáticos y/o aditivos de conductividad,

10 D.3) 0 a 5 partes en peso, 0 a 2 partes en peso, preferentemente 0 a 1 parte en peso (referidas respectivamente a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C) de estabilizadores (por ejemplo, termoestabilizadores, antioxidantes, agentes fotoprotectores, estabilizadores de procesamiento e inhibidores de la hidrólisis),

D.4) 0 a 7 partes en peso, preferentemente 0 a 5 partes en peso, con especial preferencia 0 a 3 partes en peso (referidas respectivamente a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C) de colorantes y pigmentos,

15 D.5) 0 a 10 partes en peso, preferentemente 0 a 5 partes en peso, con especial preferencia 0 a 2 partes en peso (referidas respectivamente a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C) de cargas minerales y sustancias de refuerzo,

20 D.6) 0 a 5 partes en peso, preferentemente 0 a 2 partes en peso, con especial preferencia 0 a 1 parte en peso (referidas respectivamente a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C) especialmente libres de agente ignífugo (por ejemplo, agentes ignífugos halogenados y agentes ignífugos libres de halógenos como ésteres de ácido fosfórico),

D.7) 0 a 2 partes en peso, preferentemente 0 a 0,5 partes en peso, con especial preferencia 0 a 0,2 partes en peso (referidas respectivamente a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C) especialmente libres de un componente seleccionado de agentes antigoteo y sinergistas ignífugantes, y

25 D.8) 0 a 10 partes en peso, preferentemente 0 a 5 partes en peso, con especial preferencia 0 a 2 partes en peso (referidas respectivamente a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C) especialmente libres de otro compuesto polimérico u oligomérico, por ejemplo, seleccionado del grupo de los (co)polímeros de vinilo, poliésteres, polisulfonas, policetonas, poliéter-cetonas, siliconas, poli(óxido de fenileno) y poli(óxido de metileno) distintos del componente B,

30 caracterizadas porque el poli(metacrilato de metilo) según el componente B) presenta un peso molecular promedio en peso  $M_w$  (determinado por GPC en THF a 40 °C con poliestireno como patrón) de 25000 a 70000 g/mol, preferentemente de 30000 a 65000 g/mol, con especial preferencia de 40000 a 62000 g/mol, de manera muy especialmente preferente de 50000 a 60000 g/mol, y teniendo la relación de peso molecular promedio en peso con promedio en número  $M_w/M_n$  del poli(metacrilato de metilo) según el componente B), (determinado por GPC en THF a 40 °C con poliestireno como patrón) un valor entre 1 y 2,5,

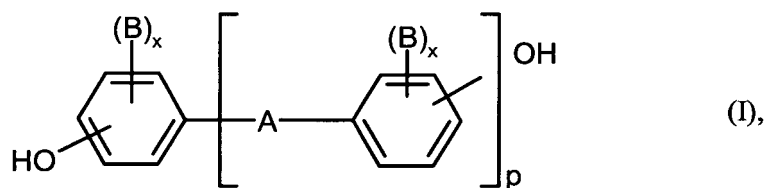
35 estando normalizados todos los datos de partes en peso en la presente solicitud, de forma que la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C en la composición da como resultado 100.

#### Componente A

40 Según la invención, policarbonatos aromáticos y/o poliéstercarbonatos aromáticos adecuados según el componente A con conocidos en la literatura o pueden prepararse según procedimientos conocidos en la literatura (para la preparación de policarbonatos aromáticos véase, por ejemplo, Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964, así como los documentos DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE- A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; para la preparación de poliéstercarbonatos aromáticos, por ejemplo, el documento DE-A 3 077 934).

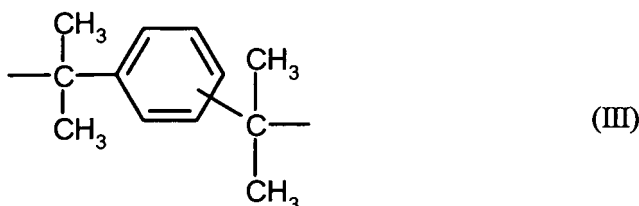
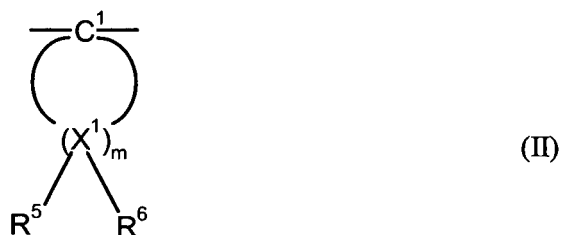
45 La preparación de policarbonatos aromáticos se realiza, por ejemplo, mediante reacción de difenoles con halogenuros de ácido carbónico, preferentemente fosgeno y/o con dihalogenuros de ácido dicarboxílico aromático, preferentemente dihalogenuros de ácido bencenodicarboxílico, según el procedimiento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

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



en la que

5 A significa un enlace sencillo, alquileno C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, alquilideno C<sub>2</sub> a C<sub>5</sub>, cicloalquilideno C<sub>5</sub> a C<sub>6</sub>, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, arileno C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, al que pueden estar condensados otros anillos aromáticos que dado el caso contienen heteroátomos, o un resto de fórmula (II) o (III)



B significa respectivamente alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, preferentemente metilo, halógeno, preferentemente cloro y/o bromo,

x significa respectivamente, independientemente entre sí, 0, 1 o 2,

10 p son 1 o 0, y

R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> seleccionables individualmente para cada X<sup>1</sup> significan independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, preferentemente hidrógeno, metilo o etilo,

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

15 m significa un número entero de 4 a 7, preferentemente 4 o 5, con la condición de que en al menos un átomo X<sup>1</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> sean al mismo tiempo alquilo.

Difenoles preferentes son hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenoles, bis-(hidroxifenil)-alcanos C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, éteres bis-(hidroxifenílicos), bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas y α,α-bis-(hidroxifenil)-diisopropil-bencenos, así como sus derivados bromados en el núcleo y/o clorados en el núcleo.

20 Difenoles especialmente preferentes son 4,4'-dihidroxidifenilo, bisfenol A, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4,4'-dihidroxidifenilsulfuro, 4,4'-dihidroxidifenil-sulfona, así como sus derivados di y tetrabromados o clorados como, por ejemplo, 2,2-bis(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano o 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano. Se prefiere especialmente 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A).

25 Los difenoles pueden usarse solos o como mezclas discrecionales. Los difenoles son conocidos en la literatura o pueden obtenerse según procedimientos conocidos en la literatura.

Interruptores de cadena adecuados para la preparación de los policarbonatos aromáticos termoplásticos son, por

- ejemplo, fenol, p-clorofenol y p-terc-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, pero también alquilfenoles de cadena larga como 4-[2-(2,4,4-trimetilpentil)]-fenol, 4-(1,3-tetrametilbutil)-fenol según el documento DE-A 2 842 005 o monoalquilfenol o dialquilfenoles con 8 a 20 átomos de carbono en total en los sustituyentes alquilo, como 3,5-di-terc-butilfenol, p-isooctilfenol, p-terc-octilfenol, p-dodecilfenol y 2-(3,5-dimetilheptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol. La cantidad de interruptores de cadena que va a usarse asciende en general a entre el 0,5 % en moles y el 10 % en moles, referido a la suma de moles de los difenoles respectivamente usados.
- Los policarbonatos aromáticos termoplásticos tienen pesos moleculares medios promedio en peso ( $M_w$ , medido, por ejemplo, por GPC, ultracentrífuga o medición de luz dispersa) de 22000 a 35000 g/mol, con especial preferencia de 23000 a 32000 g/mol, especialmente de 24000 a 30000 g/mol.
- Los policarbonatos aromáticos termoplásticos pueden estar ramificados de manera conocida y en concreto preferentemente mediante la incorporación del 0,05 al 2,0 % en moles, referido a la suma de los difenoles usados, de compuestos trifuncionales o más de trifuncionales, por ejemplo aquellos con tres y más grupos fenólicos.
- Son adecuados tanto homopolicarbonatos como copolicarbonatos. Para la preparación de los copolicarbonatos según la invención según el componente A también pueden usarse del 1 al 25 % en peso, preferentemente del 2,5 al 25 % en peso, referido a la cantidad total de difenoles que van a usarse, de polidiorganosiloxanos con grupos terminales hidroxil-ariilo. Éstos son conocidos (documento US 3 419 634) y pueden prepararse según procedimientos conocidos en la literatura. La preparación de copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxanos se describe en el documento DE-A 3 334 782.
- Policarbonatos preferentes son, además de los homopolicarbonatos de bisfenol A, los copolicarbonatos de bisfenol A con hasta el 15 % en moles, referido a las sumas de moles de difenoles, de difenoles distintos de los mencionados como preferentes o especialmente preferentes, especialmente 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.
- Los dihalogenuros de ácido dicarboxílico aromático para la preparación de poliéstercarbonatos aromáticos son preferentemente los dicloruros de diácido del ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difeniléter-4,4'-dicarboxílico y del ácido naftalen-2,6-dicarboxílico.
- Se prefieren especialmente mezclas de los dicloruros de diácido del ácido isoftálico y del ácido tereftálico en la relación entre 1:20 y 20:1.
- En la preparación de poliéstercarbonatos se usan conjuntamente adicionalmente un halogenuro de ácido carbónico, preferentemente fosgeno, como derivado de ácido bifuncional.
- Además de los monofenoles ya mencionados, como interruptores de cadena para la preparación de los poliéstercarbonatos aromáticos también se consideran sus ésteres de ácido clorocarbónico, así como los cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos aromáticos que dado el caso pueden estar sustituidos con grupos alquilo  $C_1$  a  $C_{22}$ , o por átomos de halógeno, así como cloruros de ácido monocarboxílico  $C_2$  a  $C_{22}$  alifático.
- La cantidad de interruptores de cadena asciende a respectivamente del 0,1 al 10 % en moles, referido en el caso de los interruptores de cadena fenólicos a moles de difenol y en el caso de interruptores de cadena de cloruro de ácido monocarboxílico a moles de dicloruro de ácido dicarboxílico.
- Los poliéstercarbonatos aromáticos también pueden contener incorporados ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos.
- Los poliéstercarbonatos aromáticos pueden ser tanto lineales como ramificados de manera conocida (para esto véanse los documentos DE-A 2 940 024 y DE-A 3 007 934).
- Como agentes de ramificación pueden usarse, por ejemplo, cloruros de ácido carboxílico tri o polifuncional, como tricloruro de ácido trimesínico, tricloruro de ácido cianúrico, tetracloruro del ácido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico, tetracloruro de ácido 1,4,5,8-naftalentetracarboxílico o tetracloruro de ácido piromelítico, en cantidades del 0,01 al 1,0 % en moles (referido a los dicloruros de ácido dicarboxílico usados) o fenoles tri o polifuncionales como floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hept-2-eno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis[4,4-bis(4-hidroxi-fenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, 2,6-bis(2-hidroxi-5-metil-bencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxifenil-isopropil]-fenoxi)-metano, 1,4-bis[4,4'-dihidroxitri-fenil]-metil]-benceno, en cantidades del 0,01 al 1,0 % en moles referido a los difenoles usados. Los agentes de ramificación fenólicos pueden disponerse con los difenoles, los agente de ramificación de cloruros de ácido pueden introducirse junto con los dicloruros de ácido.
- En los poliéstercarbonatos aromáticos termoplásticos puede variarse discrecionalmente la proporción de unidades estructurales de carbonato. La proporción de grupos carbonato asciende preferentemente hasta el 100 % en moles, especialmente hasta el 80 % en moles, con especial preferencia hasta el 50 % en moles, referido a la suma de grupos éster y grupos carbonato. La proporción tanto de éster como de carbonato de los poliéstercarbonatos aromáticos puede presentarse en forma de bloques o estadísticamente distribuida en el policondensado.
- Los policarbonatos y poliéstercarbonatos aromáticos termoplásticos pueden usarse solos o en mezcla discrecional.

### Componente B

El componente B es poli(metacrilato de metilo).

La preparación del componente B se realiza de manera conocida mediante polimerización del o de los monómeros

en masa, en disolución o en dispersión (Kunststoff-Handbuch, tomo IX, Polymethacrylate, Carl Hanser Verlag, Munich 1975, páginas 22-37).

5 Mediante la adición de reguladores, sobre todo de reguladores de azufre, especialmente de mercaptanos, los pesos moleculares del componente B se ajustan de forma que resulte el peso molecular promedio en peso  $M_w$  según la invención (determinado por GPC en THF a 40 °C con poliestireno como patrón).

El componente B presenta en una forma de realización preferente una distribución de pesos moleculares estrecha: el componente B tiene una relación de peso molecular promedio en peso con respecto a promedio en número  $M_w/M_n$  determinados por GPC en THF a 40 °C con poliestireno como patrón de preferentemente 1 a 2,5, con especial preferencia 1,3 a 2,2, especialmente preferentemente 1,5 a 2,0.

## 10 **Componente C**

El componente C comprende uno o varios polímeros de injerto de

C.1 10 a 90 % en peso, preferentemente 20 al 60 % en peso, especialmente 25 a 50 % en peso, referido al componente C, de por lo menos un monómero de vinilo en

15 C.2 90 a 10 % en peso, preferentemente 80 a 40 % en peso, especialmente 75 a 50 % en peso, referido al componente C, de por lo menos una base de injerto seleccionada del grupo constituido por cauchos diénicos, cauchos de EP(D)M (es decir, aquellos a base de etileno/propileno y dado el caso dieno), cauchos de acrilato, poliuretano, silicona, acrilato de silicona, cloropreno y etileno/acetato de vinilo.

La base de injerto C.2 tiene en general un tamaño medio de partícula (valor de  $d_{50}$ ) de 0,05 a 10  $\mu\text{m}$ , preferentemente 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ , con especial preferencia 0,2 a 1  $\mu\text{m}$ .

20 Los monómeros C.1 son preferentemente al menos un monómero seleccionado del grupo constituido por compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo (como, por ejemplo, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno),

cianuros de vinilo (como, por ejemplo, nitrilos insaturados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo),

25 ésteres de alquilo ( $C_1$ - $C_8$ ) de ácido (met)acrílico (como, por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de butilo), anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados (como, por ejemplo, anhídrido de ácido maleico) e

imidias de ácidos carboxílicos insaturados (como, por ejemplo, N-fenil-maleimida).

Los monómeros C.1 especialmente preferentes se seleccionan de al menos uno de los monómeros estireno, acrilonitrilo,  $\alpha$ -metilestireno, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo y anhídrido de ácido maleico.

30 Los monómeros C.1 más preferentes son estireno, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo y metacrilato de metilo, especialmente metacrilato de metilo.

Las bases de injerto C.2 preferentes son cauchos de silicona, cauchos de acrilato de silicona, cauchos diénicos (por ejemplo, a base de butadieno e isopreno) o mezclas de cauchos diénicos. Por cauchos diénicos en el sentido según la invención también debe entenderse copolímeros de cauchos diénicos o sus mezclas con otros monómeros copolimerizables (por ejemplo, según C.1.1 y C.1.2). Las bases de injerto C.2 presentan en general una temperatura de transición vítrea de < 10 °C, preferentemente < 0 °C, con especial preferencia < -10 °C.

40 Los polímeros C especialmente preferentes son, por ejemplo, polímeros de ABS y polímeros de MBS, preferentemente aquellos preparados en polimerización en emulsión como se describen, por ejemplo, en los documentos DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) o en DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) o en Ullmanns, Enzyklopädie der Technischen Chemie, tomo 19 (1980), pág. 280 y siguientes. La proporción de gel de la base de injerto C.2 asciende a al menos el 20 % en peso, en el caso de bases de injerto C.2 preparadas en polimerización en emulsión preferentemente a al menos el 40 % en peso (medida en tolueno).

45 El polímero de injerto de los componentes C.1 y C.2 presenta preferentemente una estructura de núcleo-envoltura, formando el componente C.1 la envoltura (también denominada envuelta) y formando el componente C.2 el núcleo (véase, por ejemplo, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH-Verlag, vol. A21, 1992, página 635 y página 656).

Los copolímeros de injerto C se preparan mediante polimerización por radicales, por ejemplo, mediante polimerización en emulsión, suspensión, disolución o en masa, preferentemente mediante polimerización en emulsión.

50 También son copolímeros de injerto especialmente adecuados los copolímeros de injerto C que se preparan en el procedimiento de polimerización en emulsión mediante iniciación redox con un sistema iniciador de hidroperóxido orgánico y ácido ascórbico según el documento US-P 4 937 285.

55 Como en la reacción de injerto los monómeros de injerto no se injertan necesariamente completamente en la base de injerto, según la invención también se entiende por polímeros de injerto C aquellos productos que se obtienen mediante (co)polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto y que se producen

concomitantemente en la transformación.

5 Cauchos acrílicos adecuados según C.2 de los polímeros C son preferentemente polímeros de ésteres de alquilo de ácido acrílico, dado el caso con hasta el 40 % en peso referido a C.2 de otros monómeros etilénicamente insaturados polimerizables. A los ésteres de ácido acrílico polimerizables preferentes pertenecen ésteres de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, por ejemplo, éster metílico, etílico, butílico, n-octílico y 2-etilhexílico; ésteres halogenoalquílicos, preferentemente ésteres halogenoalquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> como acrilato de cloroetilo, así como mezclas de estos monómeros.

10 Para la reticulación pueden copolimerizarse monómeros con más de un doble enlace polimerizable. Ejemplos preferentes de monómeros reticulantes son ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados con 3 a 8 átomos de C y alcoholes monohidroxílicos insaturados con 3 a 12 átomos de C, o polioles saturados con 2 a 4 grupos OH y 2 a 20 átomos de C, como dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo; compuestos heterocíclicos poliinsaturados, como cianurato de trivinilo y trialilo; compuestos vinílicos polifuncionales como di y trivinilbencenos; pero también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo. Monómeros reticulantes preferentes son metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que presentan al menos tres grupos etilénicamente insaturados. Monómeros reticulantes especialmente preferentes son los monómeros cíclicos cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacriloilhexahidro-s-triazina, trialilbencenos. La cantidad de monómeros reticulantes asciende preferentemente a del 0,02 al 5, especialmente del 0,05 al 2 % en peso, referido a la base de injerto C.2. En el caso de los monómeros reticulantes cíclicos con al menos tres grupos etilénicamente insaturados es ventajoso limitar la cantidad a inferior al 1 % en peso de la base de injerto C.2.

20 "Otros" monómeros etilénicamente insaturados polimerizables preferentes que dado el caso pueden servir, además de los ésteres de ácido acrílico, para la preparación de la base de injerto C.2 son, por ejemplo, acrilonitrilo, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, acrilamidas, éteres de vinilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, metacrilato de metilo, butadieno. Cauchos acrílicos preferentes como base de injerto C.2 son polímeros en emulsión que presentan un contenido de gel de al menos el 60 % en peso.

25 Los cauchos de silicona adecuados según C.2 pueden prepararse mediante polimerización en emulsión como se describe, por ejemplo, en los documentos US 2891920 y US 3294725. Otras bases de injerto adecuadas según C.2 son cauchos de silicona con sitios activos para el injerto como los que se describen en los documentos DE- OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 y DE-OS 3 631 539.

30 Como bases de injerto C.2 también son adecuadas según la invención cauchos de acrilato de silicona. Estos cauchos de acrilato de silicona son cauchos de materiales compuestos con sitios activos para el injerto que contienen 10 - 90 % en peso de proporción de caucho de silicona y 90 al 10 % en peso de proporción de caucho de poli((met)acrilato de alquilo), pudiendo interpenetrarse los dos componentes de caucho mencionados en el caucho de material compuesto de manera que esencialmente no puedan separarse entre sí, o pueden presentar una estructura de núcleo-envoltura. Los cauchos de acrilato de silicona son conocidos y se describen, por ejemplo, en los documentos US 5.807.914, EP 430134 y US 4888388. Preferentemente se usan aquellos polímeros de injerto a base de cauchos de acrilato de silicona preparados en polimerización en emulsión con C.1 metacrilato de metilo o C.1.1 estireno y C.1.2 acrilonitrilo.

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

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

#### Componente D

45 Las composiciones según la invención pueden contener además aditivos (aditivos de polímeros) en la medida y en cantidad tal que no influyan esencialmente negativamente en la tenacidad a baja temperatura y la estabilidad dimensional al calor de las composiciones. En este sentido, las composiciones según la invención presentan en una forma de realización preferente una estabilidad dimensional al calor según Vicat B 120 según ISO306 de al menos 110 °C, lo más preferentemente de al menos 115 °C, y pueden procesarse a condiciones de procesamiento adecuadas en cuerpos moldeados que también muestran preferentemente a -10 °C, lo más preferentemente también a -20 °C, un comportamiento a la rotura tenaz en el ensayo de impacto con probeta entallada según ISO 180-1A.

55 Las composiciones según la invención se preparan mezclando los constituyentes respectivos de manera conocida y combinando en masa fundida y extruyendo en masa fundida a temperaturas de 200 °C a 340 °C, preferentemente a 250 °C a 300 °C, en unidades habituales como mezcladoras internas, prensas extrusoras y prensas extrusoras de doble husillo.

El mezclado de los distintos constituyentes puede realizarse de manera conocida tanto sucesiva como simultáneamente, y concretamente tanto a aproximadamente 20 °C (temperatura ambiente) como a mayor temperatura.

60 Las composiciones según la invención pueden usarse para fabricar cuerpos moldeados de cualquier tipo. Éstas pueden fabricarse, por ejemplo, mediante moldeo por inyección, extrusión y el procedimiento de moldeo por soplado. Otra forma de procesamiento es la fabricación de cuerpos moldeados mediante embutición profunda a partir de las placas o láminas previamente fabricadas.

Por tanto, también son objeto de la invención un procedimiento para la preparación de la composición, su uso para la preparación de las piezas moldeadas, así como las propias piezas moldeadas.

5 Ejemplos de tales piezas moldeadas son láminas, perfiles, piezas de carcasas de cualquier tipo, por ejemplo, para electrodomésticos como exprimidores, máquinas de café, batidoras; para máquinas de oficina como monitores, impresoras, fotocopiadoras; además de placas, tubos, canales para instalaciones eléctricas, perfiles para el sector de la construcción, construcción de interiores y aplicaciones exteriores; así como componentes del sector de la electrónica como interruptores y clavijas, así como piezas interiores y exteriores para automóviles.

Las composiciones según la invención pueden usarse especialmente, por ejemplo, para la preparación de las siguientes piezas moldeadas:

10 Piezas de instalación interior para vehículos sobre raíles, barcos, aviones, autobuses y automóviles, carcasas de aparatos eléctricos que contienen transformadores pequeños, carcasas para aparatos para la difusión y comunicación de información, carcasas y revestimientos para fines médicos, aparatos de masaje y carcasas para ellos, vehículos de juguete para niños, paneles planos, carcasas para dispositivos de seguridad, piezas moldeadas para equipamientos sanitarios y de baños, rejillas de protección para orificios de ventilación, carcasas  
15 para útiles de jardinería.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar adicionalmente la invención.

### Ejemplos

20 Los componentes especificados en la Tabla 1 y explicados brevemente a continuación se combinaron en masa fundida en una ZSK-25 a 260 °C. Las probetas de ensayo se prepararon en una máquina de moldeo por inyección de tipo Arburg 270 E a 260 °C o a 300 °C.

#### Componente A

Policarbonato lineal basado en bisfenol A con un peso molecular promedio en peso (Mw) según GPC medido en diclorometano de 28.000 g/mol.

#### Componente B-1

25 Poli(metacrilato de metilo) con un peso molecular promedio en peso (Mw) determinado por GPC en THF a 40 °C con poliestireno como patrón de 74000 g/mol y una relación Mw/Mn de 1,9.

#### Componente B-2

Poli(metacrilato de metilo) con un peso molecular promedio en peso (Mw) determinado por GPC en THF a 40 °C con poliestireno como patrón de 58000 g/mol y una relación Mw/Mn de 1,9.

30 **Componente B-3**

Poli(metacrilato de metilo) con un peso molecular promedio en peso (Mw) determinado por GPC en THF a 40 °C con poliestireno como patrón de 15000 g/mol.

#### Componente C-1

35 Polímero de injerto de ABS de 40 partes en peso de un copolímero de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso 72:28 en 60 partes en peso de caucho de polibutadieno reticulado preparado mediante polímeros en emulsión con un diámetro medio de partícula de  $d_{50} = 0,3 \mu\text{m}$  y con una estructura de núcleo-envuelta.

#### Componente D

##### Componente D-1:

Tetraestearato de pentaeritritol (PETS)

40 **Componente D-2:**

Termoestabilizador constituido por 50 % en peso, referido al componente D-2, de Irganox 1076 y 50 % en peso, referido al componente D-2, de Irganox B900 (ambos de Ciba Specialty Chemicals, Basilea, Suiza).

45 La resistencia al impacto con probeta entallada se determina en probetas de ensayo de dimensiones 80 mm x 10 mm x 4 mm según ISO 180-1A a temperatura ambiente [ $a_k$  (23 °C)] como también en intervalos de 10 °C escalonadamente hasta -30 °C. Como temperatura de la pendiente se determina aquella temperatura a la que se observa la transición del comportamiento a la rotura de tenaz a frágil. Las resistencias al impacto con probeta entallada y las temperaturas de la pendiente se determinan en probetas de ensayo que se prepararon a) a 260 °C y b) a 300 °C de temperatura de la masa fundida en el moldeo por inyección.

50 Como medida de la estabilidad dimensional al calor sirve el valor de Vicat B120 determinado en probetas de ensayo de dimensiones 80 mm x 10 mm x 4 mm según ISO 306.

Como medida de la fluidez en masa fundida sirve el índice volumétrico de fusión (MVR) determinado según ISO



## ES 2 523 344 T3

1133 a 260 °C con una carga del punzón de 5 kg, así como la viscosidad de la masa fundida se determina según ISO 11443 a 260 °C y una velocidad de cizallamiento de 1000 s<sup>-1</sup>.

El módulo de elasticidad, la resistencia a la tracción en el punto de rotura y el alargamiento a la rotura se determinan en el ensayo de tracción según ISO 527.

- 5 La emisión de compuestos orgánicos volátiles (COV) se determina según VDA 277 en probetas de ensayo de dimensiones 80 mm x 10 mm x 4 mm que se prepararon a 260 °C o a 300 °C en el procedimiento de moldeo por inyección.

- 10 Los contenidos residuales de monómeros de acrilonitrilo se determinan mediante el procedimiento de Headspace en probetas de ensayo de las dimensiones 80 mm x 10 mm x 4 mm que se prepararon a 260 °C o a 300 °C en el procedimiento de moldeo por inyección.

Una recapitulación de las propiedades de la composición según la invención o de las probetas de ensayo obtenidas a partir de la misma se refleja en la tabla 1.

**Tabla 1** Masas de moldeo y sus propiedades

		1 (comparativo)	2	3 (comparativo)
<b>Componentes [partes en peso]</b>				
A	(PC)	58	58	58
B-1	(PMMA, 74000 g/mol)	24	-	-
B-2	(PMMA, 58000 g/mol)	-	24	-
B-3	(PMMA, 15000 g/mol)	-	-	24
C	(Polímero de injerto de ABS)	18	18	18
D-1	(PETS)	0,75	0,75	0,75
D-2	(Termoestabilizador)	0,2	0,2	0,2
<b>Propiedades</b>				
a <sub>c</sub> (23 °C) - 260 °C [kJ/m <sup>2</sup> ]		39	41	22
a <sub>c</sub> (23 °C) - 300 °C [kJ/m <sup>2</sup> ]		32	35	11
Pendiente de a <sub>c</sub> - 260 °C [ °C]		-5	-25	>TA
Pendiente de a <sub>c</sub> - 300 °C [ °C]		15	0	>TA
Vicat B120 [ °C]		123	120	121
MVR (260 °C/5 kg) [ml/10 min]		11	15	33
Viscosidad de la masa fundida (260 °C/1000 s <sup>-1</sup> ) [Pa·s]		364	297	245
Módulo de elasticidad [MPa]		2009	2003	2081
Resistencia a la tracción en el punto de rotura [N/mm <sup>2</sup> ]		54	53	55
Alargamiento a la rotura [ %]		104	115	42
Contenido residual de acrilonitrilo -260 °C [pMw]		1,2	1,1	0,6
Contenido residual de acrilonitrilo - 300 °C [pMw]		2,6	1,9	1,5
Emisión de COV - 260 °C [mg de C/kg]		20	17	64
Emisión de COV - 300 °C [mg de C/kg]		40	35	112

5 Los datos en la tabla 1 muestran que la composición 2 según la invención, que contiene un PMMA con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 58000 g/mol, presenta una mejor fluidez en masa fundida que el ejemplo comparativo 1 que contiene un PMMA con el mayor peso molecular ( $M_w = 74000$  g/mol). Además, la composición 2 según la invención también presenta sorprendentemente una mejora de las resistencias al impacto con probeta entallada a baja temperatura. La estabilidad dimensional al calor, así como las propiedades de tracción de ambas composiciones, se encuentran a un nivel comparativamente alto. Los requisitos de la industria del automóvil a la emisión de componentes orgánicos volátiles son cumplidos por la composición 2 según la invención a una temperatura de procesamiento de 260 °C, así como a temperaturas de procesamiento comparativamente altas de 300 °C. Igualmente, la composición según la invención presenta un bajo contenido residual de acrilonitrilo, siendo sorprendentemente el aumento del contenido de acrilonitrilo a temperaturas de procesamiento elevadas menor que en la composición comparable correspondiente al estado de la técnica que contiene PMMA con mayor peso molecular. Los datos en la tabla 1 muestran además que aunque el ejemplo comparativo 3 que contiene un PMMA con peso molecular promedio en peso más reducido ( $M_w = 15000$  g/mol) como es de esperar presenta una mejor fluidez en masa fundida que la composición según la invención 2, presenta sin embargo propiedades mecánicas significativamente empeoradas (resistencia al impacto y alargamiento a la rotura). Además, esta composición 3 muestra emisiones significativamente mayores de compuestos orgánicos volátiles (COV) y, por tanto, no cumple los requisitos correspondientes de la industria del automóvil.

20 En resumen, puede comprobarse que sólo las composiciones que contienen PMMA con peso molecular promedio en peso en el intervalo especificado reivindicado por esta invención presentan tanto una fluidez en masa fundida mejorada como también un rendimiento mecánico mejorado (ductilidad a baja temperatura) y bajas emisiones de COV.

**REIVINDICACIONES**

1. Composiciones constituidas por

- 5 A) 40 a 93 partes en peso de policarbonato aromático o poliéstercarbonato aromático, o mezclas de los mismos,
- B) 5 a 40 partes en peso de poli(metacrilato de metilo)
- C) 2 a 40 partes en peso de uno o varios polímeros de injerto de
- C.1 del 10 al 90 % en peso, referido al componente C, de por lo menos un monómero de vinilo en
- 10 C.2 del 90 al 10 % en peso, referido al componente C, de por lo menos una base de injerto seleccionada del grupo constituido por cauchos diénicos, cauchos de EP(D)M (es decir, aquellos a base de etileno/propileno y dado el caso dieno), cauchos de acrilato, poliuretano, silicona, acrilato de silicona, cloropreno y etileno/acetato de vinilo.
- y
- D.1) 0 a 5 partes en peso de lubricantes y agentes de desmoldeo,
- 15 D.2) 0 a 5 partes en peso de agentes antiestáticos y/o aditivos de conductividad,
- D.3) 0 a 5 partes en peso de estabilizadores,
- D.4) 0 a 7 partes en peso de colorantes y pigmentos,
- D.5) 0 a 10 partes en peso de cargas minerales y sustancias de refuerzo,
- D.6) 0 a 5 partes en peso de agentes ignífugos,
- 20 D.7) 0 a 2 partes en peso de agentes antigoteo y sinergistas ignifugantes, y
- D.8) 0 a 10 partes en peso de otros compuestos poliméricos u oligoméricos,
- refiriéndose los datos de las partes en peso respectivamente a la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C, **caracterizadas por que el poli(metacrilato de metilo)** según el componente B) presenta un peso molecular promedio en peso Mw (determinado por GPC en THF a 40 °C con poliestireno como patrón) de 25000 a 70000 g/mol; y
- 25 y teniendo la relación entre peso molecular promedio en peso y peso molecular promedio en número Mw/Mn del poli(metacrilato) de metilo según el componente B), determinado por GPC en THF a 40 °C con poliestireno como patrón, un valor entre 1 y 2,5,
- estando normalizados todos los datos de partes en peso, de forma que la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C en la composición da como resultado 100.
- 30

2. Composición según la reivindicación 1 constituida por

- 50 a 85 partes en peso de componente A),
- 10 a 40 partes en peso de componente B),
- 5 a 30 partes en peso de componente C),
- 35 0 a 2,5 partes en peso de componente D.1),
- 0 a 3 partes en peso de componente D.2),
- 0 a 2 partes en peso de componente D.3),
- 0 a 5 partes en peso de componente D.4),
- 0 a 5 partes en peso de componente D.5),
- 40 0 a 2 partes en peso de componente D.6),
- 0 a 0,5 partes en peso de componente D.7), y
- 0 a 5 partes en peso de componente D.8).

3. Composición según la reivindicación 1 constituida por
- 55 a 78 partes en peso de componente A),
  - 12 a 30 partes en peso de componente B),
  - 7 a 25 partes en peso de componente C),
  - 5 0 a 1 partes en peso de componente D.1),
  - 0 a 2 partes en peso de componente D.2),
  - 0 a 1 partes en peso de componente D.3),
  - 0 a 3 partes en peso de componente D.4),
  - 0 a 2 partes en peso de componente D.5),
  - 10 0 a 1 partes en peso de componente D.6),
  - 0 a 0,2 partes en peso de componente D.7), y
  - 0 a 2 partes en peso de componente D.8).
4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que el poli(metacrilato de metilo)** según el componente B) presenta un peso molecular promedio en peso Mw (determinado por GPC en THF a 40 °C con poliestireno como patrón) de 40000 a 62000 g/mol.
5. Composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 4, en las que la relación de peso molecular promedio en peso con respecto a peso molecular promedio en número Mw/Mn del poli(metacrilato de metilo) según el componente B), determinados por GPC en THF a 40 °C con poliestireno como patrón, posee un valor entre 1,3 y 2,2.
- 20 6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, estando la composición libre de agente ignífugo (D.5), así como de agente antigoteo y sinergistas ignifugantes (D.6).
7. Procedimiento para la preparación de la composición según las reivindicaciones 1 a 6, en el que los constituyentes se mezclan y se combinan en masa fundida o se extruyen en masa fundida a elevada temperatura.
- 25 8. Uso de la composición según las reivindicaciones 1 a 6 para la fabricación de piezas moldeadas.
9. Piezas moldeadas que contienen una composición según las reivindicaciones 1 a 6.