

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 752**

51 Int. Cl.:

C08K 5/098 (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: **16.03.2009 E 09726009 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2015 EP 2257590**

54 Título: **Composiciones de policarbonato modificadas a resistencia al impacto con una buena combinación de color bruto y estabilidad a la hidrólisis y de la masa fundida**

30 Prioridad:

22.03.2008 DE 102008015407

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

10.08.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 542 752 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de policarbonato modificadas a resistencia al impacto con una buena combinación de color bruto y estabilidad a la hidrólisis y de la masa fundida

5 La presente invención se refiere a composiciones de policarbonato que contienen como modificador de la resistencia al impacto polimerizados de injerto especiales con contenido en caucho preparados mediante el procedimiento de polimerización en emulsión, a un procedimiento para la preparación de estas composiciones de policarbonato, al uso de las composiciones de policarbonato para la fabricación de cuerpos moldeados y a los cuerpos moldeados propiamente dichos.

10 Las composiciones de policarbonato que contienen polimerizados de injerto como modificadores de la resistencia al impacto pueden presentar diferentes estabilidades a la hidrólisis y a la carga térmica, dependiendo de la pureza y la aditivación del modificador de la resistencia al impacto, por ejemplo ABS (terpolímero de acrilonitrilo/butadieno/estireno). Así, B.S Patty, L. Novak y H. Phan (en "Thermal and hydrolytic stability of polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene based blends", Society of Automotive Engineers, [Special Publication] SP (2005), SP-1960 (Advances in Plastic Components, Processes and Technologies), 145-151) describen
15 composiciones de policarbonato que presentan una estabilidad a la hidrólisis y estabilidad térmica claramente mayores cuando se usa ABS de masa como modificador que cuando se usa ABS de emulsión como modificador. La diferencia de comportamiento de las composiciones de policarbonato/ABS de masa y las composiciones de policarbonato/ABS de emulsión se atribuye a que el procedimiento de preparación para el ABS de emulsión requiere, en comparación con el ABS de masa, un mayor número de agentes químicos diferentes como
20 coadyuvantes, por ejemplo emulsionantes, fluidificantes, estabilizadores, sales, etc., incluyendo estos agentes químicos también aquéllos que pueden producir la descomposición del policarbonato. Otra ventaja de las composiciones de policarbonato/ABS de masa reside en su color propio especialmente claro (color bruto), que repercute de forma especialmente favorable en la tinción de los cuerpos moldeados compuestos por tales composiciones. Sin embargo, las composiciones que contienen ABS de masa como modificador de la resistencia al
25 impacto presentan a menudo mayores alteraciones en la viscosidad de la masa fundida a altas temperaturas (por ejemplo a 280-300 °C), lo que reduce la estabilidad al procesamiento.

Determinadas composiciones de policarbonato que contienen polimerizados de injerto de emulsión como modificador de la resistencia al impacto presentan algunas ventajas técnicas frente a las composiciones de
30 policarbonato que contienen ABS de masa, por ejemplo en cuanto a la calidad de la superficie (grado de brillo), de manera que para algunas aplicaciones resulta ventajoso usar polimerizados de injerto de emulsión. Si se exige una elevada estabilidad a la hidrólisis y estabilidad térmica, los polimerizados de injerto de emulsión usados deberán cumplir muchos requisitos, por ejemplo en cuanto a su pureza, el procedimiento de procesamiento durante su preparación y la renuncia a coadyuvantes determinados durante su preparación.

35 Por el documento EP-A 0900827, por ejemplo, se conocen composiciones de policarbonato modificadas a resistencia al impacto que presentan una termoestabilidad mejorada y contienen polimerizados de injerto de emulsión que carecen esencialmente de componentes que degradan el policarbonato. Para obtener un polimerizado de injerto de emulsión que carezca esencialmente de componentes que degradan el policarbonato, debe prescindirse por completo de tales componentes en todas las etapas de procedimiento del procedimiento en emulsión, o eliminar por completo estos componentes de los polimerizados de injerto de emulsión preparados
40 mediante un procedimiento de purificación correspondiente, por ejemplo por lavado después de la coagulación de la dispersión de injerto. Deberá prescindirse sobre todo del uso de coadyuvantes con contenido en carboxilato (por ejemplo emulsionantes, soluciones tampón, etc.), puesto que éstos degradan el policarbonato. Las composiciones de policarbonato conocidas por el documento EP-A 0900827 contienen polimerizados de injerto de emulsión de tipo MBS y ABS preparados mediante el uso de emulsionantes con contenido en sulfato y/o sulfonato. Estos
45 emulsionantes conducen con frecuencia a coloraciones no deseadas de las masas de moldeo.

Por el documento WO-A 99/01489 se conocen polimerizados de injerto de emulsión de tipo ABS que se preparan con los emulsionantes más diversos. Para su preparación se mencionan como emulsionantes posibles, entre otros, emulsionantes usuales con contenido en carboxilato. Este documento de patente expone también cómo se pueden preparar masas de moldeo de ABS especialmente claras, en las que el procesamiento y el contenido de acrilonitrilo en el polimerizado de injerto y en el componente de matriz (resina SAN) desempeñan un papel especialmente importante. Del documento WO-A 99/01489 se desprende sobre todo que las composiciones que contienen ABS de emulsión tienden especialmente al amarilleo e, incluso, al empardecimiento. Este amarilleo o empardecimiento se caracteriza por un índice de amarilleo (Yellowness Index) de superior a 30 hasta ampliamente superior a 50. El índice de amarilleo depende de varios factores, entre otros del contenido de caucho y acrilonitrilo en el ABS, de los aditivos presentes durante la polimerización en emulsión y durante el procesamiento y, dado el caso, de la purificación del polimerizado de injerto, así como de las condiciones de tratamiento de las masas de moldeo y de las condiciones de fabricación de los cuerpos moldeados. El amarilleo o empardecimiento se ve favorecido por las altas temperaturas, como las que reinan, por ejemplo, durante el tratamiento mediante moldeo por inyección o en el mezclado con aditivos durante la combinación en una extrusora.

60 En un folleto técnico de la empresa DSM (publicado en la página de Internet: www.dsm.com/en_US/downloads/Xantar_brochure_01.pdf) se describen composiciones de policarbonato/ABS que presentan las siguientes propiedades mejoradas, por ejemplo una elevada fluidez combinada con una alta tenacidad, una procesabilidad mejorada combinada con una reducción de los depósitos en los útiles en el caso del moldeo por inyección, una calidad superficial mejorada, un brillo superficial más estable y un color bruto más claro que en las combinaciones de policarbonato/ABS convencionales. En el mismo folleto se indica que en estas
65 composiciones de policarbonato/ABS mejoradas se usa un ABS altamente puro desarrollado especialmente.

El documento JP 2006169461 da a conocer composiciones estables a la hidrólisis y estables al procesamiento que contienen un policarbonato, un ABS producido mediante polimerización en emulsión que contiene una sal de ácido

graso y otros aditivos. El documento JP 2006169461 indica que los emulsionantes usados en la reacción de injerto perjudican claramente las propiedades físicas quedando en la composición y por tanto se debe evitar un contenido residual de más de 0,3 % en peso.

5 El documento DE 102005058847 A1 da a conocer composiciones de policarbonato termoplásticas de resistencia al impacto modificadas para la preparación de piezas conformadas complejas, que se caracterizan por una mejor estabilidad al procesamiento así como una buena resistencia a la hidrólisis y un color bruto claro. Se describe que coadyuvantes de la polimerización en emulsión o los procesos de procesamiento se deben neutralizar con ácidos como por ejemplo ácido cítrico.

10 El objetivo de la presente invención es proporcionar masas de moldeo de policarbonato modificadas a resistencia al impacto que contengan al menos un polimerizado de injerto de emulsión como modificador de la resistencia al impacto y se caractericen por una combinación de un color bruto claro, una elevada estabilidad a la hidrólisis y una excelente estabilidad al procesamiento, y que cumplan adicionalmente la condición de que estas masas de moldeo de policarbonato modificadas a resistencia al impacto contengan un polimerizado de injerto de emulsión que se prepare mediante un procedimiento de preparación eficaz y ventajoso para el medio ambiente.

15 Sorprendentemente se ha descubierto ahora que las composiciones que contienen

A) de 10 a 99 partes en peso, preferentemente de 40 a 95 partes en peso, con especial preferencia de 50 a 73 partes en peso, en cada caso respecto a la suma de los componentes A+B+C, de policarbonato aromático y/o éster de policarbonato aromático,

20 B) de 1 a 35 partes en peso, preferentemente de 4 a 30 partes en peso, con especial preferencia de 12 a 20 partes en peso, en cada caso respecto a la suma de los componentes A+B+C, de un polimerizado de injerto modificado con caucho, formado por

B.1 5 a 95 % en peso, preferentemente 30 a 90 % en peso, de al menos un monómero de vinilo sobre

B.2 95 a 5 % en peso, preferentemente 70 a 10 % en peso, de una o varias bases de injerto con una temperatura de transición vítrea < 10 °C, preferentemente < 0 °C, con especial preferencia < -20 °C,

25 C) de 0 a 40 partes en peso, preferentemente de 1 a 30 partes en peso, con especial preferencia de 15 a 25 partes en peso, en cada caso respecto a la suma de los componentes A+B+C, de un (co)polímero de vinilo y/o poli(tereftalato de alquileño),

30 D) de 0 a 50 partes en peso, preferentemente de 1 a 40 partes en peso, con especial preferencia de 2 a 30 partes en peso, en cada caso respecto a la suma de los componentes A+B+C, de un agente ignífugo con contenido en fósforo,

E) de 0 a 1,0 partes en peso, preferentemente de 0,01 a 1,0 partes en peso, con especial preferencia de 0,02 a 0,5 partes en peso, en cada caso respecto a la suma de los componentes A+B+C, de aditivos ácidos y

F) de 0 a 50 partes en peso, preferentemente de 0,5 a 25 partes en peso, en cada caso respecto a la suma de los componentes A+B+C, de aditivos,

35 en las que el componente B se puede obtener por reacción del componente B.1 con la base de injerto B.2 por polimerización en emulsión, **con la condición de que** en las composiciones exentas de los componentes D) y E) la dispersión del polimerizado de injerto presente durante durante la precipitación un valor de pH inferior a 7,

40 **caracterizadas porque** en la reacción de injerto se usan de 0,1 a 5 partes en peso, preferentemente de 0,3 a 2,5 partes en peso, en especial de 0,5 a 2,5 partes en peso, con especial preferencia de 1,0 a 2,5 partes en peso, con muy especial preferencia de 1,5 a 2,5 partes en peso (respecto a la suma de las partes en peso de los monómeros B.1 usados y la base de injerto B.2 usados = 100 partes en peso), de al menos un emulsionante seleccionado del grupo de sales alcalinas de ácido cáprico (C₉H₁₉COOH), ácido láurico (C₁₁H₂₃COOH), ácido mirístico (C₁₃H₂₇COOH), ácido palmítico (C₁₅H₃₁COOH), ácido margárico (C₁₆H₃₃COOH), ácido esteárico (C₁₇H₃₅COOH), ácido aráquico (C₁₉H₃₉COOH), ácido behénico (C₂₁H₄₃COOH), ácido lignocérico (C₂₃H₄₇COOH) o ácido cerótico (C₂₅H₅₁COOH), y se precipita el polimerizado de injerto de la dispersión mediante adición de sulfato de magnesio,

en el que el emulsionante o los emulsionantes así como el sulfato de magnesio queda o quedan en el componente B, y en donde el emulsionante y en el que todos los datos de partes en peso en la presente solicitud están normalizados de tal manera que la suma de las partes en peso de todos los componentes A+B+C de la composición ascienda a 100.

50 Por lo tanto, las masas de moldeo de acuerdo con la invención antes descritas difieren de las del estado de la técnica especialmente en que en la preparación del componente B se puede prescindir del paso de purificación del polimerizado de injerto de emulsión (por ejemplo por lavado del polimerizado de injerto coagulado con hasta 100 volúmenes de agua), de manera que el procedimiento de preparación del polimerizado de injerto de emulsión (componente B) es eficaz y ventajoso para el medio ambiente. Sorprendentemente se ha observado que, pese a la permanencia del emulsionante en el polimerizado de injerto resultante, las composiciones de policarbonato modificadas a resistencia al impacto de acuerdo con la invención que contienen este polimerizado de injerto presentan un buen color bruto, una alta estabilidad a la hidrólisis y una excelente estabilidad al procesamiento.

60 Con la presente invención se ha superado, pues, el prejuicio técnico del estado de la técnica antes citado de que para la preparación de masas de moldeo de policarbonato modificadas a resistencia al impacto con propiedades mejoradas tienen que usarse modificadores de la resistencia al impacto altamente puros y que debe prestarse especial atención a que las composiciones estén exentas de coadyuvantes con contenido en carboxilato.

El objetivo de la presente invención es también un procedimiento para la preparación de masas de moldeo de policarbonato modificadas a resistencia al impacto con un color bruto mejorado, conservándose la buena estabilidad a la hidrólisis y estabilidad al procesamiento de las masas de moldeo de policarbonato modificadas a resistencia al impacto, en el que los componentes

- 5 A) de 10 a 99 partes en peso, preferentemente de 40 a 95 partes en peso, con especial preferencia de 50 a 73 partes en peso, de policarbonato aromático y/o éster de policarbonato aromático,
- B) de 1 a 35 partes en peso, preferentemente de 4 a 30 partes en peso, con especial preferencia de 12 a 20 partes en peso, de un polimerizado de injerto modificado con caucho, formado por
- B.1 5 a 95, preferentemente 30 a 90 % en peso, de al menos un monómero de vinilo sobre
- 10 B.2 95 a 5, preferentemente 70 a 10 % en peso, de una o varias bases de injerto con una temperatura de transición vítrea < 10 °C, preferentemente < 0 °C, con especial preferencia < -20 °C,
- C) de 0 a 40 partes en peso, preferentemente de 1 a 30 partes en peso, con especial preferencia de 15 a 25 partes en peso, de un (co)polímero de vinilo y/o poli(tereftalato de alquileno) resinosos, termoplásticos y exentos de caucho,
- 15 D) de 0 a 50 partes en peso, preferentemente de 1 a 40 partes en peso, con especial preferencia de 2 a 30 partes en peso, en cada caso respecto a la suma de los componentes A+B+C, de un agente ignífugo con contenido en fósforo,
- E) de 0 a 1,0 partes en peso, preferentemente de 0,01 a 1,0 partes en peso, con especial preferencia de 0,02 a 0,5 partes en peso, en cada caso respecto a la suma de los componentes A+B+C, de aditivos ácidos y
- 20 F) de 0 a 50 partes en peso, preferentemente de 0,5 a 25 partes en peso, en cada caso respecto a la suma de los componentes A+B+C, de aditivos,

se mezclan de manera conocida (tanto sucesiva como simultáneamente, y tanto a aproximadamente 20 °C (temperatura ambiente) como a una temperatura más elevada) y se combinan en estado fundido y se extruyen en estado fundido a temperaturas de 260 °C a 300 °C en equipos habituales, tales como amasadoras internas, extrusoras y mezcladores de husillo doble,

25

caracterizado porque como modificador de la resistencia al impacto se usa un polimerizado de injerto modificado con caucho (componente B) que se prepara por reacción del componente B.1 con la base de injerto B.2 mediante polimerización en emulsión, en la que

- 30 (i) en el primer paso se prepara la base de injerto de caucho B.2 por polimerización radicalaria en emulsión directamente en forma de dispersión acuosa o se dispersa en agua,
- (ii) en el segundo paso se realiza la reacción del componente B.1 con la base de injerto B.2 (denominada en los sucesivos "reacción de injerto") mediante polimerización en emulsión, en la que
- 1) el componente B.2 se dispersa en agua,
- 2) se añaden a la dispersión de la base de injerto de caucho obtenida en el paso (1) de 0,1 a 5 partes en peso, preferentemente de 0,3 a 2,5 partes en peso, en especial de 0,5 a 2,5 partes en peso, con especial preferencia de 1,0 a 2,5 partes en peso, con muy especial preferencia de 1,5 a 2,5 partes en peso (respecto a la suma de las partes en peso de los monómeros B.1 y de la base de injerto B.2 usados en la preparación del polimerizado de injerto B = 100 partes en peso), de al menos un emulsionante seleccionado del grupo de sales alcalinas de ácido cáprico (C₉H₁₉COOH), ácido láurico (C₁₁H₂₃COOH), ácido mirístico (C₁₃H₂₇COOH), ácido palmítico (C₁₅H₃₁COOH), ácido margárico (C₁₆H₃₃COOH), ácido esteárico (C₁₇H₃₅COOH), ácido aráquico (C₁₉H₃₉COOH), ácido behénico (C₂₁H₄₃COOH), ácido lignocérico (C₂₃H₄₇COOH) o ácido cerótico (C₂₅H₅₁COOH), así como los monómeros según el componente B.1 y formadores de radicales, así como dado el caso reguladores del peso molecular de la dispersión de base de caucho resultante de la etapa (1),
- 3) se realiza el procesamiento mediante un procedimiento constituido por las etapas
- 45 3.1) precipitación con sulfato de magnesio y
- 3.2) separación del agua de dispersión,

con la condición de que en las composiciones exentas de los componentes D) y E) la dispersión del polimerizado de injerto en la precipitación (3.1) presenta un valor de pH inferior a 7,

caracterizado porque el polimerizado de injerto húmedo resultante no se lava con agua adicional, permaneciendo el emulsionante o los emulsionantes así como el sulfato de magnesio en el componente,

50

y estando todos los datos de partes en peso en la presente solicitud normalizados de tal manera que la suma de las partes en peso de todos los componentes A+B+C de la composición ascienda a 100.

Componente A

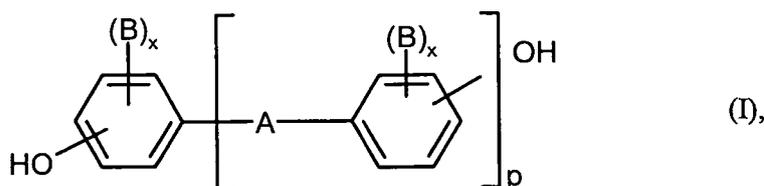
Los policarbonatos aromáticos y/o éster policarbonatos aromáticos según el componente A adecuados de acuerdo con la invención se conocen en la bibliografía o se pueden preparar según procedimientos conocidos en la

55

bibliografía (para la preparación de policarbonatos aromáticos véanse, por ejemplo, Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964, así como los documentos DE-AS 1495626, DE-A 2232877, DE-A 2703376, DE-A 2714544, DE-A 3000610, DE-A 3832396; para la preparación de éster policarbonatos aromáticos, por ejemplo, el documento DE-A 3077934).

- 5 La preparación de los policarbonatos aromáticos se lleva a cabo, por ejemplo, por reacción de difenoles con haluros de ácido carbónico, preferentemente fosgeno, y/o con dihaluros de ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferentemente dihaluros de ácido bencenodicarboxílico, según el procedimiento de la interfase, usando, dado el caso, terminadores de cadena, por ejemplo monofenoles, y usando, dado el caso, ramificadores trifuncionales o más de trifuncionales, por ejemplo trifenoles o tetrafenoles. Asimismo es posible prepararlos mediante un procedimiento de polimerización en masa fundida por reacción de difenoles con, por ejemplo, carbonato de difenilo.

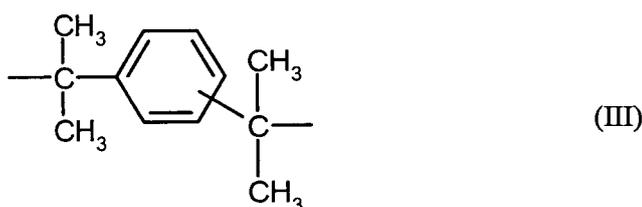
Los difenoles para la preparación de los policarbonatos aromáticos y/o los éster de policarbonatos aromáticos son preferentemente los de fórmula (I)



en la que

- 15 A es un enlace sencillo, alquileo C₁ a C₅, alquilideno C₂ a C₅, cicloalquilideno C₅ a C₆, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, arileno C₆ a C₁₂, que puede estar condensado con anillos aromáticos adicionales que, dado el caso, contienen heteroátomos,

o un resto de fórmula (II) o (III)



- 20 B es en cada caso alquilo C₁ a C₁₂, preferentemente metilo, halógeno, preferentemente cloro y/o bromo,
 x es en cada caso independientemente 0, 1 ó 2,
 p es 1 ó 0 y

R⁵ y R⁶ se pueden seleccionar individualmente para cada X¹ y son independientemente hidrógeno o alquilo C₁ a C₆, preferentemente hidrógeno, metilo o etilo,

- 25 X¹ es carbono y
 m significa un número entero de 4 a 7, preferentemente 4 ó 5, con la condición de que R⁵ y R⁶ sean simultáneamente alquilo en al menos un átomo X¹.

- 30 Los difenoles preferidos son hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenoles, bis-(hidroxifenil)-alcanos C₁-C₅, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos C₅-C₆, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas, y α,α-bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos, así como sus derivados bromados en el núcleo y/o clorados en el núcleo.

Los difenoles especialmente preferidos son 4,4'-dihidroxidifenilo, bisfenol A, 2,4-bis-(hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-

bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, sulfuro de 4,4'-dihidroxidifenilo, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, así como sus derivados di- y tetrabromados o clorados, 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 el 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A).

5 Los difenoles se pueden usar individualmente o en cualquier mezcla. Los difenoles se conocen en la bibliografía o se pueden obtener según procedimientos conocidos en la bibliografía.

10 Los terminadores de cadena adecuados para la preparación de los policarbonatos aromáticos termoplásticos son, por ejemplo, fenol, p-clorofenol, p-terc.-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, pero también alquifenoles de cadena larga, tales como 4-[2-(2,4,4-trimetilpentil)]-fenol, 4-(1,3-tetrametilbutil)-fenol de acuerdo con el documento DE-A 2842005, o monoalquifenoles o dialquifenoles con un total de 8 a 20 átomos de carbono en los sustituyentes alquilo, tales como 3,5-di-terc.-butilfenol, p-iso-octilfenol, p-terc.-octilfenol, p-dodecilfenol y 2-(3,5-dimetilheptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol. La cantidad de los terminadores de cadena que se han de usar asciende en general a entre 0,5 % en moles y 10 % en moles, respecto a la suma de moles de los difenoles usados en cada caso.

15 Los policarbonatos aromáticos termoplásticos presentan pesos moleculares medios ponderados (M_w , medidos, por ejemplo, mediante GPC, ultracentrifugación o medición de luz dispersa) de 10.000 a 200.000 g/mol, preferentemente de 15.000 a 80.000 g/mol, con especial preferencia de 24.000 a 32.000 g/mol.

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

20 Son adecuados tanto los homopolicarbonatos como también los copolicarbonatos. Para la preparación de los copolicarbonatos del componente A de acuerdo con la invención también se pueden usar entre 1 y 25 % en peso, preferentemente entre 2,5 y 25 % en peso, respecto a la cantidad total de difenoles que se han de usar, de polidiorganosiloxanos con grupos hidroxiarilo terminales. Éstos son conocidos (documento US 3419634) y se pueden preparar según procedimientos conocidos en la bibliografía. La preparación de copolicarbonatos con contenido en polidiorganosiloxano se describe en el documento DE-A 3334782.

Además de los homopolicarbonatos de bisfenol A son policarbonatos preferidos los copolicarbonatos de bisfenol A con hasta 15 % en moles, respecto a las sumas de moles de los difenoles, de otros difenoles distintos de los mencionados como preferidos o especialmente preferidos, en particular 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.

30 Los dihaluros de ácidos dicarboxílicos aromáticos para la preparación de los ésteres de policarbonato aromáticos son preferentemente los dicloruros de diácido del ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difenileter-4,4'-dicarboxílico y ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico.

Se prefieren especialmente las mezclas de los dicloruros de diácido del ácido isoftálico y del ácido tereftálico en una relación de 1:20 a 20:1.

35 En la preparación de los ésteres de policarbonato se usa de manera conjunta adicionalmente un haluro de ácido carbónico, preferentemente fosgeno, como derivado ácido bifuncional.

Como terminadores de cadena para la preparación de los ésteres de policarbonato aromáticos se consideran, además de los monofenoles ya mencionados, 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 con átomos de halógeno, así como cloruros de ácidos monocarboxílicos C_2 a C_{22} alifáticos.

40 La cantidad de los terminadores de cadena asciende en cada caso a entre 0,1 y 10 % en moles, respecto a un mol de difenol en el caso de los terminadores de cadena fenólicos y a un mol de dicloruro de ácido dicarboxílico en el caso de los terminadores de cadena de cloruro de ácido monocarboxílico.

Los ésteres de policarbonato aromáticos también pueden contener incorporados ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos.

45 Los ésteres de policarbonato aromáticos pueden ser lineales o estar ramificados de manera conocida (véanse a este respecto los documentos DE-A 2940024 y DE-A 3007934).

50 Como agentes de ramificación se pueden usar, por ejemplo, cloruros de ácidos carboxílicos tri- o polifuncionales, tales como tricloruro del ácido trimesínico, tricloruro del ácido cianúrico, tetracloruro del ácido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico, tetracloruro del ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico o tetracloruro del ácido piromelítico, en cantidades de 0,01 a 1,0 % en moles (respecto a los dicloruros de ácido dicarboxílico usados), o fenoles tri- o polifuncionales, tales como floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hept-2-eno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis-[4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, 2,6-bis-(2-hidroxil-5-metilbencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxifenil-isopropil]-fenoxi)-metano, 1,4-bis-[4,4'-dihidroxitriifenil]-metil]-benceno, en cantidades de 0,01 a 1,0 % en moles, respecto a los difenoles usados. Los agentes de ramificación fenólicos se pueden disponer junto con los difenoles, y los agentes de ramificación de cloruro de ácido se pueden incorporar junto con los dicloruros de ácido.

60 La proporción de unidades estructurales de carbonato puede variar arbitrariamente en los ésteres de policarbonato aromáticos termoplásticos. Preferentemente, la proporción de grupos carbonato asciende a hasta 100 % en moles, en especial hasta 80 % en moles, con especial preferencia hasta 50 % en moles, respecto a la suma de grupos éster y grupos carbonato. Tanto la proporción de éster como la de carbonato en los ésteres de policarbonato aromáticos pueden estar presente en forma de bloques o estar distribuida estadísticamente en el policondensado.

La viscosidad relativa en disolución (η_{rel}) de los policarbonatos y ésteres de policarbonato aromáticos se encuentra 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 éster de policarbonato en 100 ml de solución de cloruro de metileno a 25 °C).

5 Los policarbonatos y ésteres de policarbonato aromáticos termoplásticos se pueden usar solos o en cualquier mezcla.

Componente B

El componente B comprende uno o varios polimerizados de injerto formados por

B.1 5 a 95, preferentemente 30 a 90 % en peso, de al menos un monómero de vinilo sobre

10 B.2 95 a 5, preferentemente 70 a 10 % en peso, de una o varias bases de injerto con una temperatura de transición vítrea < 10 °C, preferentemente < 0 °C, con especial preferencia < -20 °C,

15 caracterizados porque la reacción del componente B.1 (denominado en lo sucesivo también componente a injertar) con la base de injerto B.2 se lleva a cabo por polimerización en emulsión ("reacción de injerto"), usándose un emulsionante seleccionado del grupo de sales alcalinas de ácido cáprico (C₉H₁₉COOH), ácido láurico (C₁₁H₂₃COOH), ácido mirístico (C₁₃H₂₇COOH), ácido palmítico (C₁₅H₃₁COOH), ácido margárico (C₁₆H₃₃COOH), ácido esteárico (C₁₇H₃₅COOH), ácido aráquico (C₁₉H₃₉COOH), ácido behénico (C₂₁H₄₃COOH), ácido lignocérico (C₂₃H₄₇COOH) o ácido cerótico (C₂₅H₅₁COOH).

La base de injerto B.2 presenta generalmente un tamaño medio de partícula (valor d₅₀) de 0,05 a 10 µm, preferentemente de 0,1 a 5 µm, con especial preferencia de 0,2 a 0,8 µm.

Los monómeros B.1 son preferentemente mezclas de

20 B.1.1 50 a 99 partes en peso de compuestos vinilaromáticos y/o de compuestos vinilaromáticos sustituidos en el núcleo (tales como estireno, α-metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres alquílicos C₁-C₈ del ácido (met)acrílico (tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo), y

25 B.1.2 1 a 50 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo) y/o ésteres alquílicos C₁-C₈ del ácido (met)acrílico, tales como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, y/o derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo anhídrido del ácido maleico y N-fenilmaleimida.

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

Las bases de injerto B.2 adecuadas para los polimerizados de injerto B son, por ejemplo, cauchos diénicos, cauchos de EP(D)M, es decir, los que están basados en etileno/propieno y, dado el caso, dieno, cauchos de acrilato, de poliuretano, de silicona, de cloropreno y de etileno/acetato de vinilo.

35 Las bases de injerto B.2 preferidas son cauchos diénicos, por ejemplo basados en butadieno e isopreno, o mezclas de cauchos diénicos o copolímeros de cauchos diénicos o sus mezclas con otros monómeros copolimerizables (por ejemplo de acuerdo con B.1.1 y B.1.2), con la condición de que la temperatura de transición vítrea del componente B.2 sea inferior a < 10 °C, preferentemente < 0 °C, con especial preferencia < -10 °C. Se prefiere especialmente caucho de polibutadieno puro.

40 La proporción de gel de la base de injerto B.2 asciende a al menos 30 % en peso, preferentemente a al menos 40 % en peso (medida en tolueno a 25 °C).

La base de injerto B.2 se prepara por polimerización, por ejemplo por polimerización en emulsión, en suspensión, en solución o en masa, preferentemente por polimerización en emulsión.

45 Puesto que en la reacción de injerto los monómeros de injerto, como es sabido, no necesariamente se injertan en su totalidad en la base de injerto, también se entiende por polimerizados de injerto B de acuerdo con la invención aquellos productos que se producen por (co)polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto y se obtienen conjuntamente durante el procesamiento.

50 Los cauchos de acrilato adecuados como B.2 para los polímeros B son preferentemente polímeros de ésteres alquílicos del ácido acrílico con, dado el caso, hasta 40 % en peso, respecto a B.2, de otros monómeros polimerizables etilénicamente insaturados. Entre los ésteres del ácido acrílico polimerizables preferidos se encuentran ésteres alquílicos C₁ a C₈, por ejemplo los ésteres metílico, etílico, butílico, n-octílico y 2-etilhexílico, ésteres haloalquílicos, preferentemente ésteres haloalquílicos C₁-C₈, tales como acrilato de cloroetil, así como mezclas de estos monómeros.

55 Para la reticulación se pueden copolimerizar monómeros con más de un enlace doble polimerizable. Ejemplos preferidos de monómeros reticulantes son ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados con 3 a 8 átomos de C y alcoholes monofuncionales insaturados con 3 a 12 átomos de C, o polioles saturados con 2 a 4 grupos OH y 2 a 20 átomos de C, tales como di(met)acrilato de etilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, (met)acrilato de alilo; compuestos heterocíclicos poliinsaturados, tales como cianurato de trivinilo y de trialilo; compuestos vinílicos polifuncionales, tales como di- y trivinilbencenos; pero también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo. Los monómeros reticulantes preferidos son (met)acrilato de alilo, di(met)acrilato de etilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano,

ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que presentan al menos tres grupos etilénicamente insaturados. Los monómeros reticulantes especialmente preferidos son los monómeros cíclicos cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacriloilhexahidro-s-triazina, trivinilbencenos. Los monómeros reticulantes se pueden usar solos o también en mezclas. La cantidad de monómeros reticulantes asciende preferentemente a entre 0,02 y 5, en especial a entre 0,05 y 2 % en peso, respecto a la base de injerto B.2. En el caso de los monómeros reticulantes cíclicos con al menos tres grupos etilénicamente insaturados resulta ventajoso limitar la cantidad a menos de 1 % en peso de la base de injerto B.2.

“Otros” monómeros polimerizables etilénicamente insaturados preferidos que, además de los ésteres del ácido acrílico, también pueden servir, dado el caso, para la preparación de la base de injerto B.2 son, por ejemplo, acrilonitrilo, estireno, α -metilestireno, (met)acrilamidas, éteres vinilalquílicos C₁-C₆, metacrilato de metilo, butadieno. Los cauchos de acrilato preferidos como base de injerto B.2 son polímeros de emulsión que presentan un contenido en gel de al menos 40 % en peso (medido en tolueno a 25 °C).

Otras bases de injerto adecuadas según B.2 son cauchos de silicona con puntos activos de injerto, como los que se describen en los documentos DE-OS 3704657, DE-OS 3704655, DE-OS 3631540 y DE-OS 3631539.

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

El tamaño medio de partícula d_{50} es el diámetro por encima y por debajo del cual se encuentra respectivamente el 50 % en peso de las partículas. Se puede determinar por ultracentrifugación (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796).

El componente B se puede obtener según el siguiente procedimiento:

Paso 1. Preparación de la base de caucho B.2

El experto sabe por el estado de la técnica que la base de injerto B.2 se puede preparar según el procedimiento de polimerización en emulsión. Habitualmente se polimeriza a entre 20 °C y 100 °C, preferentemente entre 30 °C y 80 °C. En general se usan emulsionantes aniónicos habituales, por ejemplo sales de metal alcalino de ácidos alquil- o alquilarilsulfónicos, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alcohol graso, sales de ácidos carboxílicos superiores con 10 a 50 átomos de carbono, sulfosuccinatos, étersulfonatos o resinatos. Habitualmente se usan las sales de metal alcalino, en especial las sales de Na y K, de sulfatos de alquilo, sulfonatos de alquilo, sulfosuccinatos, ácidos grasos o ácidos carboxílicos con 10 a 30 átomos de carbono.

En la presente invención, la elección del emulsionante para la preparación de la base de caucho (componente B.2) depende de los criterios conocidos para el experto, por ejemplo de la estabilidad del látex al cizallamiento y de la naturaleza de las partículas de látex, del tamaño de partícula, la distribución del tamaño de partícula, la viscosidad, el contenido residual de monómeros, el contenido de gel, y por lo tanto no depende, al contrario que la exposición del documento EP-A 0900827, de la exclusión de componentes que descomponen el policarbonato. Para la preparación del componente B.2 se usan de acuerdo con la presente invención y de manera conocida para el experto emulsionantes iónicos, preferentemente sales de metal alcalino de ácidos alquil- o alquilarilsulfónicos, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alcohol graso, sales de ácidos carboxílicos superiores con 10 a 50 átomos de carbono, sulfosuccinatos, étersulfonatos o resinatos, con especial preferencia sales de metal alcalino de ácidos resínicos, sales de metal alcalino de ácidos grasos superiores con 10 a 30 átomos de carbono, sales de metal alcalino de ácidos dicarboxílicos especiales (como se describen, por ejemplo, en el documento DE 3639904 A1), o mezclas de emulsionantes iónicos y no iónicos. En general se usan entre 0,1 y 10 partes en peso, preferentemente entre 0,2 y 5 partes en peso, con especial preferencia entre 0,3 y 2,5 partes en peso, de emulsionante, respecto a la suma de las partes en peso de los monómeros usados para la preparación de la base de caucho.

Paso 2: Reacción de injerto para la preparación del componente B a partir de los componentes B.1 y B.2. Para la preparación del polimerizado de injerto de emulsión B usado para las composiciones de policarbonato de acuerdo con la invención es decisiva la elección del emulsionante en la reacción de injerto. Sorprendentemente se ha descubierto que en la reacción de injerto no se pueden usar todos los emulsionantes habituales, como los que se describen, por ejemplo, en el documento WO 99/01489 A1 en la preparación de polimerizados de injerto para masas de moldeo de ABS especialmente claras. Para alcanzar el objetivo de acuerdo con la invención se ha de usar en la reacción de injerto sólo al menos un emulsionante de sales alcalinas de de sales alcalinas de ácido cáprico (C₉H₁₉COOH), ácido láurico (C₁₁H₂₃COOH), ácido mirístico (C₁₃H₂₇COOH), ácido palmítico (C₁₅H₃₁COOH), ácido margárico (C₁₆H₃₃COOH), ácido esteárico (C₁₇H₃₅COOH), ácido aráquico (C₁₉H₃₉COOH), ácido behénico (C₂₁H₄₃COOH), ácido lignocérico (C₂₃H₄₇COOH) o ácido cerótico (C₂₅H₅₁COOH). Estos emulsionantes naturalmente se pueden usar desde el principio en la preparación de la base de injerto (véase anteriormente, paso 1), de manera que, dado el caso, se puede prescindir de su adición en la etapa de polimerización por injertos.

Los emulsionantes citados se pueden usar también como mezcla. En una forma de realización muy preferida se usan en la reacción de injerto sales de sodio o potasio de ácidos monocarboxílicos grasos saturados con 12 a 18 átomos de carbono, preferentemente C₁₇H₃₅COONa o C₁₇H₃₅COOK.

Los emulsionantes mencionados se pueden usar tanto individualmente como también en mezclas entre sí, así como en combinación con otros emulsionantes no iónicos conocidos para el experto para mejorar la estabilidad de la dispersión.

Los emulsionantes para la reacción de injerto se usan en cantidades de 0,1 a 5 partes en peso, preferentemente de 0,3 a 2,5 partes en peso, en especial de 0,5 a 2,5 partes en peso, con especial preferencia de 1,0 a 2,5 partes en peso, con muy especial preferencia de 1,5 a 2,5 partes en peso, respecto a la suma de las partes en peso de los monómeros B.1 y la base de injerto B.2 usados en la preparación del polimerizado de injerto B.

5 Como formadores de radicales (denominados en lo sucesivo también iniciadores de la polimerización) para iniciar la reacción de polimerización son adecuados todos los formadores de radicales que se descomponen a la temperatura de reacción seleccionada, es decir, tanto los que se descomponen solos térmicamente como los que lo hacen en presencia de un sistema redox. Como formadores de radicales se usan con preferencia y a modo de ejemplo peróxidos, preferentemente peroxosulfatos (como peroxodisulfato de sodio o de potasio) o sistemas redox, en especial los que están basados en hidroperóxidos tales como hidroperóxido de cumeno o hidroperóxido de terc.-butilo. En general, los iniciadores de la polimerización se usan en una cantidad de 0,05 a 1 % en peso, respecto a los monómeros del componente a injertar (B.1).

10 Asimismo se pueden usar reguladores del peso molecular, como, por ejemplo, tioglicolato de etilhexilo, n- o dodecilmercaptano y/u otros mercaptanos, terpinoles y/o α -metilestireno dimérico y/u otros compuestos adecuados para la regulación del peso molecular.

15 En el primer paso de la reacción de injerto se dispersa el componente B.2 en agua, siempre que el componente B.2 no esté presente en forma de dispersión acuosa después de la preparación, o se diluye con agua. Para la preparación de la dispersión del polimerizado de injerto se usa preferentemente tal cantidad de agua que la dispersión resultante, una vez concluida la reacción de injerto, presente un contenido en sólidos de 20 a 50 % en peso.

20 En el segundo paso se añaden a la dispersión del polimerizado de injerto los formadores de radicales, los emulsionantes y, dado el caso, los reguladores del peso molecular. La adición de estos coadyuvantes (es decir, formadores de radicales, emulsionantes y reguladores del peso molecular) se puede efectuar de forma discontinua como cantidad total al comienzo de la reacción o en varias porciones al comienzo y en uno o varios momentos posteriores, o de forma continua durante un intervalo de tiempo determinado. La adición continua de los coadyuvantes también se puede realizar (dependiendo del tiempo) a lo largo de un gradiente, que puede ser, por ejemplo, creciente o decreciente, lineal o exponencial, o también escalonado.

25 En el caso de usar reguladores del peso molecular en la polimerización, éstos se pueden añadir durante la preparación de la base de injerto B.2 o durante la preparación del componente a injertar B.1, o tanto durante la preparación de la base de injerto B.2 como durante la del componente a injertar B.1, de la manera antes descrita, por ejemplo de forma discontinua como cantidad total al comienzo de la reacción o en varias porciones al comienzo y en uno o varios momentos posteriores, o de forma continua durante un intervalo de tiempo determinado. La adición continua de los coadyuvantes también se puede llevar a cabo a lo largo de un gradiente, que puede ser, por ejemplo, creciente o decreciente, lineal o exponencial, o también escalonado.

30 Para mantener un pH constante, que preferentemente se encuentra entre 3 y 11, se pueden usar de manera conjunta sustancias tamponantes, tales como $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$, hidrogenocarbonato sódico, o simplemente ácidos como, por ejemplo, ácido acético, ácido cítrico o lejías como, por ejemplo, NaOH, KOH.

Paso 3: Procesamiento

35 El procesamiento se lleva a cabo mediante precipitación y separación del agua de dispersión.

El procesamiento de la dispersión del polimerizado de injerto de emulsión B resultante del paso de la reacción de injerto se lleva a cabo mediante un procedimiento conocido para el experto, sin que sea necesario cumplir requisitos especiales respecto a la pureza del polimerizado de injerto procesado.

3.1) Precipitación

40 El polimerizado de injerto B, por ejemplo, se precipita primero en la dispersión, por ejemplo por adición de una solución salina con efecto precipitante que contiene sulfato de magnesio. En una forma preferida, el polimerizado de injerto B se precipita en la dispersión por adición de sulfato de magnesio-ácido acético como agente de precipitación.

3.2) Separación del agua de dispersión

45 La fase acuosa resultante se separa de manera habitual, por ejemplo por tamizado, filtración, decantación o centrifugación. Una vez separada el agua de dispersión, se obtiene un polimerizado de injerto húmedo que presenta habitualmente un contenido residual en agua de hasta 60 % en peso.

50 A diferencia del estado de la técnica, el polimerizado de injerto húmedo de acuerdo con la invención no se lava con agua. Con el procedimiento de acuerdo con la invención no se logra ninguna separación, o sólo una separación parcial, de los coadyuvantes, por ejemplo de los emulsionantes, productos de descomposición de los formadores de radicales, sustancias tamponantes, de manera que una parte considerable, de hasta el 100 %, de los coadyuvantes permanece en el polimerizado de injerto y, por consiguiente, en el producto final, es decir, el polimerizado de injerto húmedo.

55 El pH se puede ajustar durante el procesamiento de la dispersión del polimerizado de injerto en el paso de secado por pulverización (3.1 mediante procedimientos conocidos para el experto, por ejemplo por adición de soluciones tampón o ácidos minerales, preferentemente por adición de uno o varios ácidos seleccionados del grupo de ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico y ácidos carboxílicos C_1 a C_8 (por ejemplo ácido acético). La cuestión de si la composición de acuerdo con la invención debe contener aditivos ácidos según el componente E depende del pH reinante durante el procesamiento de la dispersión del polimerizado de injerto en el paso de secado por pulverización o de precipitación:

60 a) Si la precipitación o el secado por pulverización se produce en medio ácido (es decir, $\text{pH} < 7$), la composición de acuerdo con la invención puede contener agentes ignífugos con contenido en fósforo según el componente D y/o aditivos ácidos según el componente E.

- b) Si la precipitación o el secado por pulverización se produce a pH neutro o en condiciones básicas (es decir, pH ≥ 7), la composición de acuerdo con la invención debe contener agentes ignífugos con contenido en fósforo según el componente D y/o aditivos ácidos según el componente E.

Componente C

- 5 El componente C comprende uno o varios (co)polímeros de vinilo termoplásticos C.1 y/o poli(tereftalatos de alquileno) C.2.

Como (co)polímeros de vinilo C.1 son adecuados los polímeros de al menos un monómero del grupo de los compuestos vinilaromáticos, cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), ésteres alquílicos C₁-C₈ del ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados, así como derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados. Son especialmente adecuados los (co)polímeros de

- 10 C.1.1 50 a 99, preferentemente 60 a 80 partes en peso de compuestos vinilaromáticos y/o de compuestos vinilaromáticos sustituidos en el núcleo, tales como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno, y/o ésteres alquílicos C₁-C₈ del ácido (met)acrílico, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, y

- 15 C.1.2 1 a 50, preferentemente 20 a 40 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, y/o ésteres alquílicos C₁-C₈ del ácido (met)acrílico, tales como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, y/o ácidos carboxílicos insaturados, tales como ácido maleico, y/o derivados, tales como anhídridos e imidas, de ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo anhídrido del ácido maleico y N-fenilmaleimida.

- 20 Los (co)polímeros de vinilo C.1 son resinosos, termoplásticos y están exentos de caucho. Se prefiere especialmente el copolímero de C.1.1 estireno y C.1.2 acrilonitrilo.

Los (co)polímeros según C.1 son conocidos y se pueden preparar por polimerización radicalaria, en especial por polimerización en emulsión, en suspensión, en solución o en masa. Los (co)polímeros poseen preferentemente pesos moleculares medios Mw (media ponderada, hallada por dispersión de luz o sedimentación) de 15.000 a 200.000.

- 25 Los poli(tereftalatos de alquileno) del componente C.2 son productos de reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos o de sus derivados reactivos, tales como ésteres dimetílicos o anhídridos, y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos, así como mezclas de estos productos de reacción.

- 30 Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos contienen al menos 80 % en peso, preferentemente al menos 90 % en peso, respecto al componente de ácido dicarboxílico, de restos ácido tereftálico y al menos 80 % en peso, preferentemente al menos 90 % en moles, respecto al componente de diol, de restos etilenglicol y/o 1,4-butanodiol.

- 35 Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos pueden contener, además de los restos ácido tereftálico, hasta 20 % en moles, preferentemente hasta 10 % en moles, de restos de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos o cicloalifáticos con 8 a 14 átomos de C o ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 12 átomos de C, como, por ejemplo, restos de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, ácido adipico, ácido sebácico, ácido acelaico, ácido ciclohexanodiácético.

- 40 Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos pueden contener, además de los restos etilenglicol y/o 1,4-butanodiol, hasta 20 % en moles, preferentemente hasta 10 % en moles, de otros dioles alifáticos con 3 a 12 átomos de C o dioles cicloalifáticos con 6 a 21 átomos de C, por ejemplo restos 1,3-propanodiol, 2-etilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 3-metilpentano-2,4-diol, 2-metilpentano-2,4-diol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, 2-etilhexano-1,6-diol, 2,2-dietilpropano-1,3-diol, 2,5-hexanodiol, 1,4-di-(β -hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2-bis-(4- β -hidroxietoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxi-fenil)-propano (documentos DE-A 2407674, 2407776, 2715932).

- 45 Los poli(tereftalatos de alquileno) se pueden ramificar por incorporación de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes tri- o tetrafuncionales o de ácidos carboxílicos tri- o tetrabásicos, por ejemplo según los documentos DE-A 1900270 y US-PS 3692744. Ejemplos de agentes de ramificación preferidos son ácido trimesínico, ácido trimelítico, trimetiloletano y -propano y pentaeritrita.

- 50 Se prefieren especialmente los poli(tereftalatos de alquileno) preparados exclusivamente a partir de ácido tereftálico y sus derivados reactivos (por ejemplo sus ésteres dialquílicos) y etilenglicol y/o 1,4-butanodiol, y mezclas de estos poli(tereftalatos de alquileno).

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

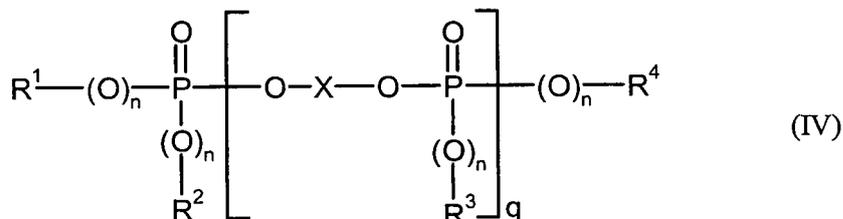
- 55 Los poli(tereftalatos de alquileno) usados con preferencia poseen en general una viscosidad límite de 0,4 a 1,5 dl/g, preferentemente de 0,5 a 1,2 dl/g, medida en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25 °C en el viscosímetro Ubbelohde.

Los poli(tereftalatos de alquileno) se pueden preparar según procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, Kunststoff-Handbuch, volumen VIII, pág. 695 en adelante, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1973).

Componente D

Los agentes ignífugos con contenido en fósforo (componente D) en el sentido de la invención se seleccionan preferentemente de los grupos de los ésteres mono- y oligoméricos de los ácidos fosfórico y fosfónico, las fosfonatoaminas y los fosfacenos, pudiéndose usar como agente ignífugo también mezclas de varios componentes seleccionados de uno o distintos grupos. También se pueden usar otros compuestos de fósforo exentos de halógeno no citados expresamente en la presente memoria, solos o en cualquier combinación con otros compuestos de fósforo exentos de halógeno.

Los ésteres mono- y oligoméricos de los ácidos fosfórico y fosfónico preferidos son compuestos de fósforo de fórmula general (IV)



10 en la que significan

R^1 , R^2 , R^3 y R^4 independientemente alquilo C_1 a C_8 , dado el caso halogenado, cicloalquilo C_5 a C_6 , arilo C_6 a C_{20} o aralquilo C_7 a C_{12} , dado el caso sustituidos respectivamente con alquilo, preferentemente alquilo C_1 a C_4 , y/o halógeno, preferentemente cloro, bromo,

n independientemente 0 ó 1

15 q 0 a 30 y

X un resto aromático mono- o polinuclear con 6 a 30 átomos de C, o un resto alifático lineal o ramificado con 2 a 30 átomos de C que puede estar sustituido con OH y contener hasta 8 enlaces éter.

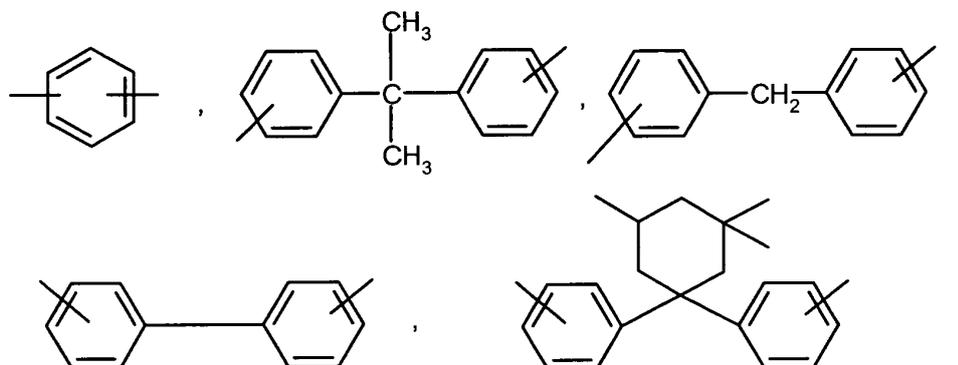
Preferentemente, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan independientemente alquilo C_1 a C_4 , fenilo, naftilo o fenilalquilo C_1 - C_4 . Los grupos aromáticos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden estar sustituidos a su vez con grupos halógeno y/o alquilo, preferentemente cloro, bromo y/o alquilo C_1 a C_4 . Los restos arilo especialmente preferidos son cresilo, fenilo, xilenilo, propilfenilo o butilfenilo, así como sus derivados bromados y clorados correspondientes.

X significa en la fórmula (IV) preferentemente un resto aromático mono- o polinuclear con 6 a 30 átomos de C. Éste deriva preferentemente de los difenoles de fórmula (I).

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

25 q representa valores de 0 a 30, preferentemente de 0,3 a 20, con especial preferencia de 0,5 a 10, en especial de 0,5 a 6, con muy especial preferencia de 1,0 a 1,6.

X representa con especial preferencia



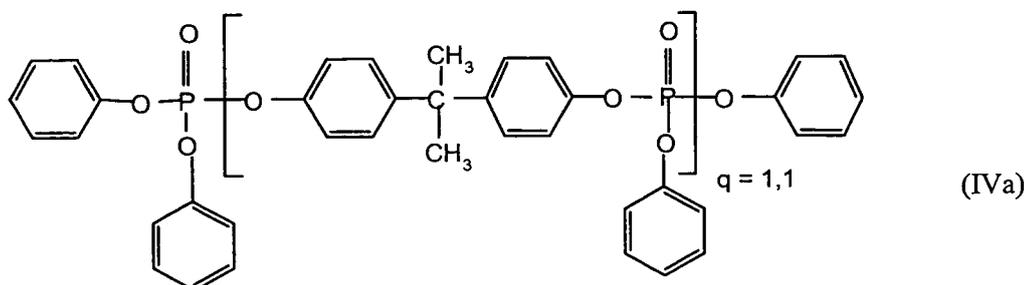
30 o sus derivados clorados o bromados, derivando X en particular de resorcina, hidroquinona, bisfenol A o difenilfenol. X deriva con especial preferencia de bisfenol A.

Como componente D de acuerdo con la invención también se pueden usar mezclas de diferentes fosfatos.

Los compuestos de fósforo de fórmula (IV) son, en particular, fosfato de tributilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de difeniloctilo, fosfato de difenil-2-etilcresilo, fosfato de tri-(isopropilfenilo), oligofosfato con puente de resorcina y oligofosfato con puente de bisfenol A. Se prefiere especialmente el uso de

ésteres del ácido fosfórico oligoméricos de fórmula (IV) que derivan de bisfenol A.

Como componente D se prefiere muy especialmente un oligofosfato basado en bisfenol A según la fórmula (IVa).



5 Los compuestos de fósforo según el componente D son conocidos (véanse, por ejemplo, los documentos EP-A 0363608, EP-A 0640655) o se pueden preparar de forma análoga según procedimientos conocidos (por ejemplo, Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, vol. 18, pág. 301 en adelante, 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. 12/1, pág. 43; Beilstein vol. 6, pág. 177).

10 Cuando se usan mezclas de diferentes compuestos de fósforo, y en el caso de los compuestos de fósforo oligoméricos, se trata en el caso del valor q indicado del valor q medio. El valor q medio se puede determinar hallando la composición del compuesto de fósforo (distribución del peso molecular) mediante un procedimiento adecuado (cromatografía de gases (GC), cromatografía líquida de alta presión (HPLC), cromatografía de exclusión molecular (GPC)) y calculando a partir de ella los valores medios para q.

Asimismo se pueden usar como agente ignífugo fosfonatoaminas y fosfacenos, como los que se describen en los documentos WO 00/00541 y WO 01/18105.

15 Los agentes ignífugos se pueden usar solos o en cualquier mezcla entre sí o en mezcla con otros agentes ignífugos.

20 Los agentes ignífugos con contenido en fósforo según el componente D contienen trazas de ácido (por ejemplo ácido fosfórico, ésteres ácidos del ácido fosfórico) que se pueden cuantificar mediante el índice de ácido por titulación con KOH (en mg de KOH/g de sustancia) y se encuentran habitualmente en el intervalo de 0,01 a 1 mg de KOH/g de sustancia, preferentemente de 0,02 a 0,5 mg de KOH/g de sustancia y con especial preferencia de 0,03 mg de KOH a 0,3 mg de KOH/g de sustancia.

Componente E

25 Los aditivos ácidos según el componente E se seleccionan preferentemente de al menos uno de los grupos de los ácidos mono- y dicarboxílicos alifáticos, los ácidos mono- y dicarboxílicos aromáticos, los ácidos dicarboxílicos hidroxifuncionalizados, ácido fosfórico, fosfato ácido de sodio o sales de potasio. Se prefieren el ácido cítrico, el ácido oxálico, el ácido tereftálico o mezclas de los compuestos mencionados. Se prefiere especialmente el ácido cítrico.

Componente F

30 La composición puede contener aditivos comerciales adicionales según el componente F, tales como agentes ignífugos sinérgicos, polimerizados de injerto modificados con caucho distintos del componente B, agentes antigoteo (por ejemplo compuestos de las clases de sustancias de las poliolefinas fluoradas, las siliconas, así como las fibras de aramida), lubricantes y agentes de desmoldeo (por ejemplo tetraestearato de pentaeritrita), agentes de nucleación, estabilizadores, agentes antiestáticos (por ejemplo negros de carbono conductores, fibras de carbono, nanotubos de carbono, así como agentes antiestáticos orgánicos, tales como éteres de polialquileno, sulfonatos de alquilo o polímeros con contenido en poliamida), ácidos, cargas y sustancias de refuerzo (por ejemplo fibras de vidrio o de carbono, mica, caolín, talco, CaCO_3 y escamas de vidrio), así como colorantes y pigmentos.

40 Los polimerizados de injerto distintos del componente B se preparan por polimerización radicalaria, por ejemplo por polimerización en emulsión, en suspensión, en solución o en masa, usándose en el caso de la polimerización en emulsión un emulsionante distinto de las sales de metal alcalino o de amonio de ácidos grasos saturados. Se prefieren los polimerizados de injerto distintos del componente B que se preparan por polimerización en solución o en masa.

Preparación de las masas de moldeo y de los cuerpos moldeados

45 Las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención se preparan mezclando los componentes correspondientes de manera conocida y combinándolos en estado fundido y extruyéndolos en estado fundido a temperaturas de 260 °C a 300 °C en equipos habituales, tales como amasadoras internas, extrusoras y mezcladores de husillo doble.

El mezclado de los componentes individuales se puede llevar a cabo de manera conocida tanto sucesiva como simultáneamente, y tanto a aproximadamente 20 °C (temperatura ambiente) como a una temperatura más elevada.

El objetivo de la invención son igualmente procedimientos para la preparación de las masas de moldeo y el uso de las masas de moldeo para la fabricación de cuerpos moldeados, así como las piezas moldeadas propiamente dichas.

5 Las masas de moldeo de acuerdo con la invención se pueden usar para la fabricación de todo tipo de cuerpos moldeados. Éstos se pueden fabricar mediante moldeo por inyección, extrusión y el procedimiento de moldeo por soplado. Otra forma de procesamiento consiste en la fabricación de cuerpos moldeados por embutición profunda a partir de planchas u hojas fabricadas previamente.

10 Ejemplos de tales cuerpos moldeados son hojas, perfiles, todo tipo de piezas para carcasas, por ejemplo para aparatos domésticos tales como televisores, exprimidoras, máquinas de café, batidoras; para máquinas de oficina tales como monitores, pantallas planas, ordenadores portátiles, impresoras, fotocopiadoras, placas, tubos, canales para instalaciones eléctricas, ventanas, puertas y otros perfiles para el sector de la construcción (obras interiores y aplicaciones exteriores), así como piezas eléctricas y electrónicas tales como interruptores, clavijas y enchufes, así como piezas de carrocería o de interior para vehículos útiles, en especial para el sector del automóvil.

15 En particular, las masas de moldeo de acuerdo con la invención también se pueden usar, por ejemplo, para la fabricación de los siguientes cuerpos moldeados o piezas moldeadas: Piezas de obras interiores para vehículos sobre carriles, barcos, aviones, autocares y otros vehículos motorizados, carcasas de aparatos eléctricos que contienen transformadores pequeños, carcasas de aparatos para el procesamiento y la transmisión de información, carcasas y revestimientos de aparatos médicos, aparatos de masaje y carcasas para ellos, vehículos de juguete para niños, paneles prefabricados planos, carcasas para dispositivos de seguridad y para televisores, cajas de transporte termoaisladas, piezas moldeadas para equipamiento sanitario y de baño, rejillas de cubrición para orificios de ventilación y carcasas para enseres de jardinería.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar adicionalmente la invención.

Ejemplos

Componente A

25 **A.1:** Policarbonato lineal basado en bisfenol A, con un peso molecular medio ponderado \overline{M}_w de 27.500 g/mol (determinado por GPC en CH_2Cl_2 a 25 °C).

A.2: Policarbonato lineal basado en bisfenol A, con un peso molecular medio ponderado \overline{M}_w de 28.500 g/mol (determinado por GPC en CH_2Cl_2 a 25 °C).

Componente B

30 Polimerizados de injerto de emulsión de tipo B

35 Todos los datos de partes en peso mostrados en los ejemplos siguientes de los polimerizados de injerto están normalizados de manera que en cada polimerizado de injerto indicado a continuación, la suma de las partes en peso de la base de injerto (polibutadieno) y de las partes en peso de los monómeros de injerto (estireno y acrilonitrilo) ascienda a 100 partes en peso. Las cantidades de agua, emulsionantes, iniciadores y otros coadyuvantes se refieren a esta suma de partes en peso de la base de injerto y de los monómeros de injerto (= 100 partes en peso).

Protocolo general (I):

Paso 1: Preparación de la base de caucho B2:

40 La base de caucho reticulada y particulada usada para la preparación del componente B (polimerizado de injerto de emulsión) se preparó por polimerización radicalaria de butadieno en emulsión en presencia de la sal sódica de un emulsionante TCD especial, como el que se describe en el documento DE 3913509 A1 (ejemplo 1). La base de polibutadieno B2 así obtenida presenta un tamaño medio ponderado de partícula $d_{50} = 350$ nm y se usa en el paso de reacción posterior en forma de látex polimérico que presenta un contenido en sólidos de 25 % en peso.

Paso 2: Preparación del componente B:

45 Se calientan a 65 °C bajo nitrógeno 60 partes en peso de B2 y entre 0 y 3 partes en peso del emulsionante usado en cada caso (véase más adelante lo indicado en relación con el polimerizado de injerto correspondiente) y se añaden 0,5 partes en peso de peroxodisulfato de potasio (disuelto en 20 partes en peso de agua), así como 0,3 partes en peso de hidróxido de sodio (disuelto en 20 partes en peso de agua). Después se dosifica una mezcla de 30 partes en peso de estireno y 10 partes en peso de acrilonitrilo en un plazo de 4 horas, durante el cual se produce la reacción de injerto. Una vez finalizada la dosificación, la temperatura se aumenta a 80 °C en un plazo de una hora y se agita durante otras 3 horas más a 80 °C. Después, la dispersión del polimerizado de injerto preparada está lista para el procesamiento (paso 3).

Paso 3: Procesamiento:

55 La dispersión del polimerizado de injerto se precipita a 95 °C en una solución de precipitación (compuesta por 2 partes de sulfato de magnesio y 100 partes de agua, o por 2 partes en peso de sulfato de magnesio, 1 parte de ácido acético y 100 partes de agua), se filtra, dado el caso se lava (es decir, en el caso de un ejemplo comparativo) y el polvo resultante se seca a 70 °C al vacío hasta un contenido residual de humedad < 0,5 %.

Protocolo general (II):

Paso 1: Preparación de la base de caucho B2:

Se realiza como se ha indicado anteriormente en el paso 1 del protocolo general (I).

Paso 2: Preparación del componente B:

- 5 Se calientan a 65 °C bajo nitrógeno 60 partes en peso de B2 y entre 0 y 3 partes en peso del emulsionante usado en cada caso (véase más adelante lo indicado en relación con el polimerizado de injerto correspondiente). Se dosifican 0,4 partes en peso de hidropéroxido de terc.-butilo (disuelto en 20 partes en peso de agua) y 0,5 partes en peso de ascorbato sódico (disuelto en 20 partes en peso de agua) en un plazo de 4 horas. En paralelo se dosifica una mezcla de 30 partes en peso de estireno y 10 partes en peso de acrilonitrilo en un plazo de 4 horas, durante el cual se produce la reacción de injerto. Una vez finalizada la dosificación de estireno y acrilonitrilo se dosifican en la mezcla de reacción 0,1 partes en peso de hidropéroxido de terc.-butilo (disuelto en 5 partes en peso de agua) y 0,125 partes en peso de ascorbato sódico (disuelto en 5 partes en peso de agua) en un plazo de una hora y la temperatura se aumenta a 80 °C en el plazo de esta hora. A continuación se agita durante otras 3 horas más a 80 °C. Después, la dispersión del polimerizado de injerto preparada está lista para el procesamiento (paso 3).

15 **Paso 3: Procesamiento**

La dispersión del polimerizado de injerto se precipita a 95 °C en una solución de precipitación (compuesta por 2 partes de sulfato de magnesio y 100 partes de agua, o por 2 partes en peso de sulfato de magnesio, 1 parte de ácido acético y 100 partes de agua), se filtra, dado el caso se lava (es decir, en el caso de un ejemplo comparativo) y el polvo resultante se seca a 70 °C al vacío hasta un contenido residual de humedad < 0,5 %.

20 **Preparación de los polimerizados de injerto B(1) a B(30):**

Polimerizado de injerto B(1):

Preparación según el protocolo general (I).

Paso 2: Emulsionante: 2,0 partes en peso de la sal potásica del ácido esteárico (Sigma-Aldrich).

Paso 3:

- 25 a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/agua.
b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación sólo se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y no se lava.

Polimerizado de injerto B(2):

Preparación según el protocolo general (I).

- 30 Paso 2: Emulsionante: 2,0 partes en peso de la sal potásica del ácido esteárico (Sigma-Aldrich).

Paso 3:

- a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/ácido acético/agua.
b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación sólo se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y no se lava.

35 **Polimerizado de injerto B(3):**

Preparación según el protocolo general (II).

Paso 2: Emulsionante: 2,0 partes en peso de la sal potásica del ácido esteárico (Sigma-Aldrich).

Paso 3:

- a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/agua.
40 b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación sólo se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y no se lava.

Polimerizado de injerto B(4):

Preparación según el protocolo general (II).

Paso 2: Emulsionante: 2,0 partes en peso de la sal potásica del ácido esteárico (Sigma-Aldrich).

45 Paso 3:

- a) Precipitación: Coagulación y procesamiento del coágulo: solución de precipitación sulfato de magnesio/ácido acético/agua.

b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación sólo se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y no se lava.

Polimerizado de injerto B(5):

Preparación según el protocolo general (II).

5 Paso 2: Emulsionante: 1,0 parte en peso de la sal potásica del ácido esteárico (Sigma-Aldrich).

Paso 3:

a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/ácido acético/agua.

10 b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y se lava a conciencia (es decir, se suspende 4 veces en agua destilada, a continuación se filtra y se lava con una gran cantidad de agua destilada (en total aproximadamente 80 litros por 1 kg de polímero)).

Polimerizado de injerto B(6):

Preparación según el protocolo general (II).

Paso 2: Emulsionante: 2,0 partes en peso de la sal potásica del ácido esteárico (Sigma-Aldrich).

Paso 3:

15 a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/ácido acético/agua.

b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y se lava a conciencia (es decir, se suspende 4 veces en agua destilada, a continuación se filtra y se lava con una gran cantidad de agua destilada (en total aproximadamente 80 litros por 1 kg de polímero)).

Polimerizado de injerto B(7):

20 Preparación según el protocolo general (II).

Paso 2: Emulsionante: 3,0 partes en peso de la sal potásica del ácido esteárico (Sigma-Aldrich).

Paso 3:

a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/ácido acético/agua.

25 b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y se lava a conciencia (es decir, se suspende 4 veces en agua destilada, a continuación se filtra y se lava con una gran cantidad de agua destilada (en total aproximadamente 80 litros por 1 kg de polímero)).

Polimerizado de injerto B(8):

Preparación según el protocolo general (I).

Paso 2: Emulsionante: 2,0 partes en peso de la sal potásica del ácido esteárico (Sigma-Aldrich).

30 Paso 3:

a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/agua.

b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y se lava una vez con una gran cantidad de agua destilada (es decir, aproximadamente 20 litros por 1 kg de polímero).

35 **Polimerizado de injerto B(9):**

Preparación según el protocolo general (I).

Paso 2: Emulsionante: 2,0 partes en peso de la sal potásica del ácido esteárico (Sigma-Aldrich).

Paso 3:

a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/ácido acético/agua.

40 b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y se lava una vez con una gran cantidad de agua destilada (es decir, aproximadamente 20 litros por 1 kg de polímero).

Polimerizado de injerto B(10):

Preparación según el protocolo general (I).

45 Paso 2: Emulsionante: 2,0 partes en peso de la sal potásica del ácido esteárico (Sigma-Aldrich).

Paso 3:

a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/agua.

5 b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y se lava a conciencia (es decir, se suspende 4 veces en agua destilada, a continuación se filtra y se lava con una gran cantidad de agua destilada (en total aproximadamente 80 litros por 1 kg de polímero)).

Polimerizado de injerto B(11):

Preparación según el protocolo general (I).

Paso 2: Emulsionante: 2,0 partes en peso de la sal potásica del ácido esteárico (Sigma-Aldrich).

Paso 3:

10 a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/ácido acético/agua.

b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y se lava a conciencia (es decir, se suspende 4 veces en agua destilada, a continuación se filtra y se lava con una gran cantidad de agua destilada (en total aproximadamente 80 litros por 1 kg de polímero)).

Polimerizado de injerto B(12):

15 Preparación según el protocolo general (II).

Paso 2: Emulsionante: 2,0 partes en peso de la sal potásica del ácido esteárico (Sigma-Aldrich).

Paso 3:

a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/agua.

20 b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y se lava una vez con una gran cantidad de agua destilada (es decir, aproximadamente 20 litros por 1 kg de polímero).

Polimerizado de injerto B(13):

Preparación según el protocolo general (II).

Paso 2: Emulsionante: 2,0 partes en peso de la sal potásica del ácido esteárico (Sigma-Aldrich).

25 Paso 3:

a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/ácido acético/ agua.

b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y se lava una vez con una gran cantidad de agua destilada (es decir, aproximadamente 20 litros por 1 kg de polímero).

30 **Polimerizado de injerto B(14):**

Preparación según el protocolo general (II).

Paso 2: Emulsionante: 2,0 partes en peso de la sal potásica del ácido esteárico (Sigma-Aldrich).

Paso 3:

35 a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/agua. El coágulo obtenido después de la precipitación se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y se lava a conciencia (es decir, se suspende 4 veces en agua destilada, a continuación se filtra y se lava con una gran cantidad de agua destilada (en total aproximadamente 80 litros por 1 kg de polímero)).

Polimerizado de injerto B(15):

Preparación según el protocolo general (II).

40 Paso 2: Emulsionante: 2,0 partes en peso de la sal potásica del ácido esteárico (Sigma-Aldrich).

Paso 3:

a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/ácido acético/ agua.

45 b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y se lava a conciencia (es decir, se suspende 4 veces en agua destilada, a continuación se filtra y se lava con una gran cantidad de agua destilada (en total aproximadamente 80 litros por 1 kg de polímero)).

Polimerizado de injerto B(16) (comparación):

Preparación según el protocolo general (I).

Paso 2: Emulsionante: La polimerización por injerto se realizó sin emulsionante.

Paso 3:

a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/ácido acético/ agua.

- 5 b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y se lava a conciencia (es decir, se suspende 4 veces en agua destilada, a continuación se filtra y se lava con una gran cantidad de agua destilada (en total aproximadamente 80 litros por 1 kg de polímero)).

Polimerizado de injerto B(17) (comparación):

Preparación según el protocolo general (I).

- 10 Paso 2: Emulsionante: La polimerización por injerto se realizó con 1 parte en peso de la sal sódica de un emulsionante de ácido resínico dismutado Dresinate 731 (Abieta-Chemie).

Paso 3:

a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/ácido acético/agua.

- 15 b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y no se lava.

Polimerizado de injerto B(18) (comparación):

Preparación según el protocolo general (II).

Paso 2: Emulsionante: La polimerización por injerto se realizó con 1 parte en peso de la sal sódica de un emulsionante de ácido resínico dismutado Dresinate 731 (Abieta-Chemie).

20 Paso 3:

a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/ácido acético/agua.

b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y no se lava.

Polimerizado de injerto B(19) (comparación):

25 Preparación según el protocolo general (II).

Paso 2: Emulsionante: La polimerización por injerto se realizó con 2 partes en peso de la sal sódica de un emulsionante de ácido resínico dismutado Dresinate 731 (Abieta-Chemie).

Paso 3:

a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/ácido acético/ agua.

- 30 b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y no se lava.

Polimerizado de injerto B(20) (comparación):

Preparación según el protocolo general (II).

Paso 2: Emulsionante: 2,0 partes en peso de dodecilsulfato sódico (Sigma-Aldrich).

35 Paso 3:

a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/agua.

b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación sólo se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y no se lava.

Polimerizado de injerto B(21) (comparación):

40 Preparación según el protocolo general (II).

Paso 2: Emulsionante: 2,0 partes en peso de dodecilsulfato sódico (Sigma-Aldrich).

Paso 3:

a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/ácido acético/agua.

b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación sólo se filtra (aproximadamente 20 l de solución de

filtrado) y no se lava.

Polimerizado de injerto B(22) (comparación):

Preparación según el protocolo general (II).

Paso 2: Emulsionante: 2,0 partes en peso de dodecilsulfato sódico (Sigma-Aldrich).

5 Paso 3:

a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/agua.

b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y se lava una vez con una gran cantidad de agua destilada (es decir, aproximadamente 20 l por 1 kg de polímero).

10 **Polimerizado de injerto B(23) (comparación):**

Preparación según el protocolo general (II).

Paso 2: Emulsionante: 2,0 partes en peso de dodecilsulfato sódico (Sigma-Aldrich).

Paso 3:

a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/ácido acético/agua.

15 b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y se lava una vez con una gran cantidad de agua destilada (es decir, aproximadamente 20 l por 1 kg de polímero).

Polimerizado de injerto B(24) (comparación):

Preparación según el protocolo general (II).

20 Paso 2: Emulsionante: 2,0 partes en peso de dodecilsulfato sódico (Sigma-Aldrich).

Paso 3:

a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/agua.

25 b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y se lava a conciencia (es decir, se suspende 4 veces en agua destilada, a continuación se filtra y se lava con una gran cantidad de agua destilada (en total aproximadamente 80 l por 1 kg de polímero)).

Polimerizado de injerto B(25) (comparación):

Preparación según el protocolo general (II).

Paso 2: Emulsionante: 2,0 partes en peso de dodecilsulfato sódico (Sigma-Aldrich).

Paso 3:

30 a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/ácido acético/agua.

b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y se lava a conciencia (es decir, se suspende 4 veces en agua destilada, a continuación se filtra y se lava con una gran cantidad de agua destilada (en total aproximadamente 80 l por 1 kg de polímero)).

Polimerizado de injerto B(26) (comparación):

35 Preparación según el protocolo general (II).

Paso 2: Emulsionante: 1,5 partes en peso de dodecilsulfato sódico (Sigma-Aldrich).

Paso 3:

a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/ácido acético/agua.

40 b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y se lava a conciencia (es decir, se suspende 4 veces en agua destilada, a continuación se filtra y se lava con una gran cantidad de agua destilada (en total aproximadamente 80 l por 1 kg de polímero)).

Polimerizado de injerto B(27) (comparación):

Preparación según el protocolo general (II).

45 Paso 2: Emulsionante: 1,5 partes en peso de Dowfax 2A1 (sal(es) sódica(s) de un derivado de difeniléter sulfonado) (Sigma-Aldrich).

Paso 3:

a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/ácido acético/agua.

5 b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y se lava a conciencia (es decir, se suspende 4 veces en agua destilada, a continuación se filtra y se lava con una gran cantidad de agua destilada (en total aproximadamente 80 l por 1 kg de polímero)).

Polimerizado de injerto B(28) (comparación):

Preparación según el protocolo general (II).

Paso 2: Emulsionante: 2,0 partes en peso de Dowfax 2A1 (sal(es) sódica(s) de un derivado de difeniléter sulfonado) (Sigma-Aldrich).

10 Paso 3:

a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/ácido acético/agua.

b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y se lava a conciencia (es decir, se suspende 4 veces en agua destilada, a continuación se filtra y se lava con una gran cantidad de agua destilada (en total aproximadamente 80 l por 1 kg de polímero)).

15 **Polimerizado de injerto B(29) (comparación):**

Preparación según el protocolo general (II).

Paso 2: Emulsionante: 1,0 parte en peso de Dowfax 3B2 (sal(es) sódica(s) de un derivado de difeniléter sulfonado) (Sigma-Aldrich).

Paso 3:

20 a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/ácido acético/agua.

b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y se lava a conciencia (es decir, se suspende 4 veces en agua destilada, a continuación se filtra y se lava con una gran cantidad de agua destilada (en total aproximadamente 80 l por 1 kg de polímero)).

Polimerizado de injerto B(30) (comparación):

25 Preparación según el protocolo general (II).

Paso 2: Emulsionante: 1,0 parte en peso de dodecilsulfato sódico (Sigma-Aldrich).

Paso 3:

a) Precipitación: Solución de precipitación sulfato de magnesio/ácido acético/agua.

30 b) Separación: El coágulo obtenido después de la precipitación se filtra (aproximadamente 20 l de solución de filtrado) y se lava a conciencia (es decir, se suspende 4 veces en agua destilada, a continuación se filtra y se lava con una gran cantidad de agua destilada (en total aproximadamente 80 l por 1 kg de polímero)).

Componente C.1

Copolímero de 75 % en peso de estireno y 25 % en peso de acrilonitrilo, con un peso molecular medio ponderado M_w de 130 kg/mol (determinado por GPC), preparado según el procedimiento de polimerización en masa.

35 **Componente D.1**

Difenildifosfato de bisfenol A, Reofos BAPP, empresa Great Lakes (contiene trazas de ácido en el sentido del componente E. Índice de ácido: 0,06 mg de KOH/g de sustancia).

Componente E

E.1 Ácido cítrico (anhidro), empresa DSM

40 **Componente F**

F.1 Tetraestearato de pentaeritrita como lubricante/ agente de desmoldeo

F.2 Estabilizador de fosfito, Irganox® B 900, empresa Ciba Speciality Chemicals

F.3 Estearato de magnesio como lubricante/ agente de desmoldeo, empresa Sigma-Aldrich

F.4 Poli(perfluoroetileno) PTEE, Polyflon FA-500, empresa Daikin

45 F.5 Bohemita, Pural 200, empresa Sasol

F.6 Santac® AT 08 de la empresa Nippon A&L (un ABS preparado según el procedimiento de polimerización en masa)

F.7 Magnum® 3904 de la empresa Dow Chemicals (un ABS preparado según el procedimiento de polimerización en masa)

5 **Preparación y ensayo de las masas de moldeo**

En una amasadora interna de 1,5 l se preparan las composiciones expuestas en las tablas 1 a 3.

Tabla 1: Composición de PC/ABS sin agente ignífugo

| Componente | Partes en peso |
|----------------|----------------|
| A.1 | 58 |
| B | 18 |
| C.1 | 24 |
| F.1 | 0,75 |
| F.2 | 0,1 |
| E.1 (opcional) | 0 ó 0,1 |
| F.3 (opcional) | 0 ó 0,4 |

Tabla 2: Composición de PC/ABS sin agente ignífugo (comparación)

| Componente | Partes en peso |
|------------|----------------|
| A.1 | 60 |
| F.7 | 40 |
| F.1 | 0,5 |
| F.2 | 0,1 |

10

Tabla 3: Composición de PC/ABS protegida contra las llamas

| Componente | Partes en peso |
|--|----------------|
| A.2 | 70,5 |
| B | 4,0 |
| D.1 (también en el sentido del componente E) | 13,0 |
| F.1 | 0,3 |
| F.2 | 0,1 |
| F.3 (opcional) | 0 ó 0,4 |
| F.4 | 0,5 |
| F.5 | 0,8 |
| F.6 | 10,8 |

15

La evaluación del **color propio / color bruto** se llevó a cabo por determinación del índice de amarillez (YI) en placas de muestras de color con unas dimensiones de 60 x 40 x 2 mm conforme a la norma ASTM E-313-96 (tipo de luz: C, observador: 2°, abertura de medición: valor de área grande) según la ecuación $YI = (128X - 106Z)/Y$, con X, Y, Z = coordenadas de cromaticidad conforme a la norma DIN 5033.

20

Como medida de la **estabilidad a la hidrólisis** de las composiciones así preparadas sirve el cambio en el índice de fluidez volumétrica (IFV), medido según la norma ISO 1133 a 260 °C (a 240 °C para composiciones de PC/ABS con agente ignífugo), con una carga del pistón de 5 kg y un almacenamiento del granulado durante 7 días a 95 °C y una humedad relativa del aire del 100 % (“almacenamiento FWL”). Se calcula el incremento del valor del IFV respecto al

valor del IFV antes del almacenamiento correspondiente como $\Delta IFV(\text{hidr.})$, definido por la fórmula siguiente.

$$\Delta IFV(\text{hidr.}) = \frac{IFV(\text{tras almacenamiento FWL}) - IFV(\text{antes del almacenamiento})}{IFV(\text{antes del almacenamiento})} \bullet 100\%$$

5 Como medida de la **estabilidad al procesamiento** de las composiciones así preparadas sirve el cambio (en porcentaje) en el IFV, medido según la norma ISO 1133 a 260 °C para las composiciones de PC/ABS no protegidas contra las llamas y a 240 °C para las protegidas contra las llamas, con una carga del pistón de 5 kg y un tiempo de permanencia de la masa fundida de 15 minutos bajo exclusión de aire a una temperatura de 300 °C. La magnitud $\Delta IFV(\text{proc.})$ resultante se calcula con la fórmula siguiente.

$$\Delta IFV(\text{proc.}) = \frac{IFV(\text{tras almacenamiento de la masa fundida}) - IFV(\text{antes del almacenamiento})}{IFV(\text{antes del almacenamiento})} \bullet 100\%$$

10 En las tablas 4 y 5 (se usaron las composiciones de policarbonato según la tabla 1 y según la tabla 2, es decir, sin agente ignífugo) se resumen los resultados del almacenamiento en climas húmedos (estabilidad a la hidrólisis) y a 300 °C (estabilidad al procesamiento):

15 Las composiciones 2, 3 y 5 a 17 de acuerdo con la invención muestran todas ellas un buen color propio, con índices de amarilleo < 30 medidos en los cuerpos moldeados por inyección a 260 °C. Si se comparan estas composiciones 2, 3 y 5 a 17 con la composición 18, en la que el componente B16 se preparó en ausencia de un emulsionante, se aprecia claramente la influencia positiva del emulsionante de ácido graso (estearato de potasio) en el color propio de las composiciones de policarbonato; el índice de amarillez medido para la composición 18 es, con 33, significativamente mayor (moldeo por inyección a 260/80 °C). Si se comparan los índices de amarilleo de las composiciones 2, 3, 5 a 17 con los de las composiciones comparativas 19 a 22 (YI > 30, moldeo por inyección a 260/80 °C), cuyos componentes B se prepararon con un emulsionante basado en ácido resínico, las composiciones de acuerdo con la invención muestran también en este caso un color bruto mejor. Esto significa que la elección de los emulsionantes basados en ácidos grasos saturados de la clase general de los emulsionantes con contenido en carboxilato, que incluyen también los derivados del ácido resínico, es decisiva para obtener un buen color propio en las composiciones de policarbonato que como componente modificador de la resistencia al impacto contienen un polimerizado de injerto de emulsión. Únicamente para la composición 23 se observa un índice de amarillez de 28, que se puede explicar por la adición de estearato de magnesio, si bien conlleva un empeoramiento drástico simultáneo de la estabilidad a la hidrólisis y de la estabilidad de la masa fundida o al procesamiento.

25 Si se comparan ahora las composiciones 2, 3, 5 a 17 con las composiciones 24 a 36 conocidas en el estado de la técnica, que según el documento EP-A 0900827 carecen esencialmente de impurezas básicas y no degradan el policarbonato, se constata que en todas las composiciones comparativas se observan índices de amarilleo con valores de hasta 56 (claramente superiores a 30) (moldeo por inyección a 260/80 °C) y que las estabilidades a la hidrólisis y de la masa fundida de las composiciones de los ejemplos comparativos sólo son buenas cuando el componente de injerto de emulsión B se lava en el paso de procesamiento. Las composiciones 2, 3 y 5 a 17 de acuerdo con la invención muestran en todos los casos un color propio claramente mejor, una estabilidad a la hidrólisis comparable y en varios casos una estabilidad claramente mayor de la masa fundida o al procesamiento que las composiciones 24 a 36.

30 Incluso a unas temperaturas de procesamiento elevadas, de 300 °C, pero no inusuales para las masas de moldeo de policarbonato, el color propio de las composiciones de acuerdo con la invención sufre sólo un ligero empeoramiento, por ejemplo la composición 3 pasa de YI = 26 (moldeo por inyección a 260/80 °C) a YI = 32, y en otro ejemplo para la composición 6 se produce de forma correspondiente un incremento de YI = 22 a YI = 24.

40 Únicamente las composiciones de policarbonato 37 y 38 (tabla 5), que como componente modificador de la resistencia al impacto contienen exclusivamente polimerizados de injerto de masa puros, muestran tanto a 260 °C como a 300 °C un color propio muy claro (8 > índice de amarillez > 4) y, al mismo tiempo, excelentes estabilidades a la hidrólisis, que se caracterizan por un incremento del IFV de 6 a 10 %. No obstante, estas composiciones muestran una peor estabilidad de la masa fundida o al procesamiento, que en varios casos es superada claramente por la de las composiciones de acuerdo con la invención.

45 Las composiciones 1 y 4 muestran que el procesamiento de los polimerizados de injerto de emulsión del componente B debe realizarse en condiciones ácidas (pH < 7) o que en la preparación de las masas de moldeo de policarbonato por formación de compuestos en masa fundida deben usarse aditivos con contenido en ácido. Así, las composiciones 2 y 4 muestran en el moldeo por inyección a 260 °C un buen color propio, con un índice de amarillez < 30. A temperaturas más altas, estas composiciones se empañan notablemente, observándose YI superiores a 60 en el moldeo por inyección a 300 °C. También la estabilidad a la hidrólisis y la estabilidad de la masa fundida de las composiciones 2 y 4 son significativamente peores que las de las composiciones de acuerdo con la invención, en las que se lleva a cabo un procesamiento ácido de la emulsión de injerto o una aditivación ácida de las masas de moldeo.

55 Si en el procesamiento de las emulsiones de ABS según el componente B se usan sales de magnesio, estas sales de magnesio ligan los emulsionantes con contenido en carboxilato: En los ejemplos de este documento de solicitud se usó estearato de potasio como emulsionante, formándose estearato de magnesio durante la precipitación. Por otra parte, las sales de magnesio de ácidos grasos saturados se usan con frecuencia como aditivos lubricantes en el procesamiento de plástico. En las composiciones comparativas 22 y 23 se usaron 0,4 partes en peso de estearato de magnesio en la formación de compuestos en masa fundida, lo que equivale a la cantidad de estearato de magnesio que se genera en la coagulación de las emulsiones de injerto de los ejemplos B(1) a B(15). En la

60

composición 23 se usó adicionalmente un ácido que debía neutralizar las proporciones básicas. Los resultados muestran que la composición 22 difiere de todas las demás composiciones 2, 3, 5 a 17 de acuerdo con la invención tanto por su color bruto peor como por su estabilidad a la hidrólisis y estabilidad de la masa fundida o al procesamiento extraordinariamente malas. En la composición comparativa 23 se manifiesta el efecto neutralizador del ácido usado: el color propio de esta composición no se ve afectado negativamente y permanece muy claro ($28 \leq YI \leq 30$) en el moldeo por inyección tanto a 260 °C como a 300 °C. La estabilidad a la hidrólisis y la estabilidad de la masa fundida o al procesamiento, sin embargo, son muy malas. Se puede apreciar que la diferencia reside en que las composiciones de acuerdo con la invención que contienen emulsionantes basados en ácidos grasos saturados presentan tanto un buen color propio como una buena estabilidad a la hidrólisis y estabilidad de la masa fundida o al procesamiento, mientras que las composiciones en las que se usaron sales magnesio de los ácidos grasos saturados como aditivo muestran una estabilidad a la hidrólisis y de la masa fundida o al procesamiento extraordinariamente malas y, en algunos casos, un color propio malo.

En la tabla 6 se resumen las propiedades de las composiciones de PC/ABS que contienen agentes ignífugos. En las composiciones ejemplares sólo se usó, además de un ABS de masa F.6, una cantidad parcial del polimerizado de injerto de emulsión como componente B. El aditivo ignífugo D.1 contiene grupos ácidos (índice de ácido 0,06 mg/g de sustancia), de manera que no es necesaria una aditivación ácida adicional. También estos ejemplos muestran que las composiciones 39 a 42 de acuerdo con la invención poseen un buen color propio y, al mismo tiempo, una buena estabilidad a la hidrólisis y una excelente estabilidad de la masa fundida o al procesamiento. La composición comparativa 43, que contiene un emulsionante de ácido resínico en el componente B, muestra a 300 °C, con un índice de amarillez de 31, un color bruto significativamente peor para una proporción pequeña de polimerizado de injerto de emulsión. A la composición comparativa 44 se le añadió estearato de magnesio, con el resultado de que el color propio mejoró pero la estabilidad a la hidrólisis empeoró notablemente. La estabilidad de la masa fundida y al procesamiento permaneció a un nivel excelente.

Todos estos ejemplos muestran que se ha alcanzado el objetivo de la invención de proporcionar nuevas masas de moldeo de policarbonato que contuvieran al menos un polimerizado de injerto de emulsión como modificador de la resistencia al impacto y se caracterizaran por una combinación de un color bruto claro, una alta estabilidad a la hidrólisis y una excelente estabilidad al procesamiento, y que adicionalmente cumplieran la condición de que estas masas de moldeo de policarbonato modificadas a resistencia al impacto contuvieran un polimerizado de injerto de emulsión que se preparara mediante un procedimiento de preparación eficaz y ventajoso para el medio ambiente.

30

Tabla 4 Propiedades de las composiciones de PC/ABS de acuerdo con la tabla 1

| | ABS | Emulsionante | Cantidad de emulsionante [pp] | Solución de precipitación | Lavado | Ácido cítrico | Estearato de magnesio | ΔIFV (hidr.) [%] | ΔIFV (proc.) [%] | Índice de amarillez | |
|-----------|-------|----------------------|-------------------------------|--|--------------|---------------|-----------------------|--------------------|--------------------|---------------------|-------|
| | | | | | | | | | | 260°C | 300°C |
| 1 (comp.) | B(1) | Estearato de potasio | 2,0 | MgSO ₄ /H ₂ O | no | | | 238 | 350 | 29 | 71 |
| 2 | B(1) | Estearato de potasio | 2,0 | MgSO ₄ /H ₂ O | no | sí | | 186 | 105 | 28 | - |
| 3 | B(2) | Estearato de potasio | 2,0 | MgSO ₄ /CH ₃ COOH/H ₂ O | no | | | 255 | 94 | 26 | 32 |
| 4 (comp.) | B(3) | Estearato de potasio | 2,0 | MgSO ₄ /H ₂ O | no | | | n.d. ¹⁾ | n.d. ¹⁾ | 25 | 65 |
| 5 | B(3) | Estearato de potasio | 2,0 | MgSO ₄ /H ₂ O | no | sí | | 205 | 45 | 20 | - |
| 6 | B(4) | Estearato de potasio | 2,0 | MgSO ₄ /CH ₃ COOH/H ₂ O | no | | | 140 | 10 | 22 | 24 |
| 7 | B(5) | Estearato de potasio | 1,0 | MgSO ₄ /CH ₃ COOH/H ₂ O | a conciencia | sí | | 147 | 24 | 27 | - |
| 8 | B(6) | Estearato de potasio | 2,0 | MgSO ₄ /CH ₃ COOH/H ₂ O | a conciencia | sí | | 211 | 44 | 16 | - |
| 9 | B(7) | Estearato de potasio | 3,0 | MgSO ₄ /CH ₃ COOH/H ₂ O | a conciencia | sí | | 259 | 29 | 18 | - |
| 10 | B(8) | Estearato de potasio | 2,0 | MgSO ₄ /H ₂ O | una vez | sí | | 187 | 127 | 23 | - |
| 11 | B(9) | Estearato de potasio | 2,0 | MgSO ₄ /CH ₃ COOH/H ₂ O | una vez | sí | | 233 | 158 | 29 | - |
| 12 | B(10) | Estearato de potasio | 2,0 | MgSO ₄ /H ₂ O | a conciencia | sí | | 183 | 113 | 23 | - |
| 13 | B(11) | Estearato de potasio | 2,0 | MgSO ₄ /CH ₃ COOH/H ₂ O | a conciencia | sí | | 205 | 105 | 28 | - |
| 14 | B(12) | Estearato de potasio | 2,0 | MgSO ₄ /H ₂ O | una vez | sí | | 198 | 53 | 19 | - |
| 15 | B(13) | Estearato de potasio | 2,0 | MgSO ₄ /CH ₃ COOH/H ₂ O | una vez | sí | | 181 | 15 | 23 | - |

(continuación)

| | | | | | | | | | | |
|------------|-------|-----------------------|-----|--|--------------|----|--------------------|--------------------|----|----|
| 16 | B(14) | Estearato de potasio | 2,0 | MgSO ₄ /H ₂ O | a conciencia | sí | 220 | 55 | 18 | - |
| 17 | B(15) | Estearato de potasio | 2,0 | MgSO ₄ /CH ₃ COOH/H ₂ O | a conciencia | sí | 200 | 25 | 24 | - |
| 18 (comp.) | B(16) | ninguno | | MgSO ₄ /CH ₃ COOH/H ₂ O | a conciencia | sí | 63 | 64 | 33 | 37 |
| 19 (comp.) | B(17) | Na-Dresinate 731 | 1,0 | MgSO ₄ /CH ₃ COOH/H ₂ O | no | sí | 80 | 132 | 32 | 35 |
| 20 (comp.) | B(18) | Na-Dresinate 731 | 1,0 | MgSO ₄ /CH ₃ COOH/H ₂ O | no | sí | 91 | 51 | 32 | - |
| 21 (comp.) | B(19) | Na-Dresinate 731 | 2,0 | MgSO ₄ /CH ₃ COOH/H ₂ O | no | sí | 132 | 74 | 34 | 38 |
| 22 (comp.) | B(19) | Na-Dresinate 731 | 2,0 | MgSO ₄ /CH ₃ COOH/H ₂ O | no | sí | n.d. ¹⁾ | n.d. ¹⁾ | 44 | 87 |
| 23 (comp.) | B(19) | Na-Dresinate 731 | 2,0 | MgSO ₄ /CH ₃ COOH/H ₂ O | no | sí | 470 | 300 | 28 | 30 |
| 24 (comp.) | B(20) | Dodecilsulfato sódico | 2,0 | MgSO ₄ /H ₂ O | no | sí | 186 | 64 | 51 | - |
| 25 (comp.) | B(21) | Dodecilsulfato sódico | 2,0 | MgSO ₄ /CH ₃ COOH/H ₂ O | no | sí | 166 | 80 | 48 | - |
| 26 (comp.) | B(22) | Dodecilsulfato sódico | 2,0 | MgSO ₄ /H ₂ O | una vez | sí | 173 | 64 | 52 | - |
| 27 (comp.) | B(23) | Dodecilsulfato sódico | 2,0 | MgSO ₄ /CH ₃ COOH/H ₂ O | una vez | sí | 243 | 73 | 55 | - |
| 28 (comp.) | B(24) | Dodecilsulfato sódico | 2,0 | MgSO ₄ /H ₂ O | a conciencia | sí | 50 | 50 | 46 | - |
| 29 (comp.) | B(25) | Dodecilsulfato sódico | 2,0 | MgSO ₄ /CH ₃ COOH/H ₂ O | a conciencia | sí | 87 | 52 | 44 | - |
| 30 (comp.) | B(26) | Dodecilsulfato sódico | 1,5 | MgSO ₄ /CH ₃ COOH/H ₂ O | a conciencia | sí | 83 | 45 | 50 | - |
| 31 (comp.) | B(27) | Dowfax 2A1 | 1,5 | MgSO ₄ /CH ₃ COOH/H ₂ O | a conciencia | sí | 140 | 71 | 55 | - |
| 32 (comp.) | B(28) | Dowfax 2A1 | 2,0 | MgSO ₄ /CH ₃ COOH/H ₂ O | a conciencia | sí | 208 | 65 | 56 | - |
| 33 (comp.) | B(29) | Dowfax 3B2 | 1,0 | MgSO ₄ /CH ₃ COOH/H ₂ O | a conciencia | sí | 110 | 90 | 39 | - |
| 34 (comp.) | B(29) | Dowfax 3B2 | 1,0 | MgSO ₄ /CH ₃ COOH/H ₂ O | a conciencia | sí | 65 | 57 | 32 | - |

(continuación)

| | | | | | | | | | | |
|------------|-------|-----------------------|-----|--|--------------|----|----|----|----|---|
| 35 (comp.) | B(30) | Dodecilsulfato sódico | 1,0 | MgSO ₄ /C ₂ H ₅ COOH/H ₂ O | a conciencia | si | 90 | 62 | 43 | - |
| 36 (comp.) | B(30) | Dodecilsulfato sódico | 1,0 | MgSO ₄ /C ₂ H ₅ COOH/H ₂ O | a conciencia | | 70 | 58 | 37 | - |

*) no se puede determinar puesto que la degradación del policarbonato comienza ya durante la sollicitación térmica en el proceso de combinación y conduce a viscosidades claramente demasiado bajas de los productos de partida en masa fundida.

Tabla 5 Propiedades de las composiciones de PC/ABS según la tabla 2

| Composición | ABS | Emulsionante | Δ IFV (hidr.) | Δ IFV (proc.) | Indice de amarillez | |
|-------------------|-------------|--------------|----------------------|----------------------|---------------------|--------|
| | | | | | 260 °C | 300 °C |
| | ABS de masa | | [%] | [%] | | |
| 37 (comp.) | F.6 | no | 6 | 115 | 4 | 8 |
| 38 (comp.) | F.7 | no | 10 | 141 | 5 | 8 |

Tabla 6 Propiedades de las composiciones de PC/ABS protegidas contra las llamas según la tabla 3

| | ABS | Emulsionante | Cantidad de emulsionante [pp] | Solución de precipitación | Lavado | Ácido cítrico | Estearato de magnesio | ΔIFV (hidr.) [%] | ΔIFV (proc.) [%] | Índice de amarillez | |
|------------|-------|----------------------|----------------------------------|--|--------|---------------|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------|
| | | | | | | | | | | 260°C | 300°C |
| 39 | B(1) | Estearato de potasio | 2,0 | MgSO ₄ /H ₂ O | no | sí | | 119 | 15 | 22 | 22 |
| 40 | B(2) | Estearato de potasio | 2,0 | MgSO ₄ /CH ₃ COOH/H ₂ O | no | sí | | 190 | 25 | 25 | 25 |
| 41 | B(3) | Estearato de potasio | 2,0 | MgSO ₄ /H ₂ O | no | sí | | 120 | 19 | 22 | 20 |
| 4 2 | B(4) | Estearato de potasio | 2,0 | MgSO ₄ /CH ₃ COOH/H ₂ O | no | sí | | 110 | 9 | 25 | 26 |
| 43 (comp.) | B(19) | Na-Dresinate 731 | 2,0 | MgSO ₄ /CH ₃ COOH/H ₂ O | no | sí | | 142 | 12 | 25 | 31 |
| 44 (comp.) | B(19) | Na-Dresinate 731 | 2,0 | MgSO ₄ /CH ₃ COOH/H ₂ O | no | sí | sí | 215 | 0 | 23 | 25 |

REIVINDICACIONES

1. Composiciones que contienen
- 5 A) de 10 a 99 partes en peso, en cada caso respecto a la suma de los componentes A+B+C, de policarbonato aromático y/o éster policarbonato aromático,
- B) de 1 a 35 partes en peso, en cada caso respecto a la suma de los componentes A+B+C, de un polimerizado de injerto modificado con caucho, formado por
- 10 B.1 5 a 95 % en peso de al menos un monómero de vinilo sobre
- B.2 95 a 5 % en peso de una o varias bases de injerto con una temperatura de transición vítrea < 10 °C,
- C) de 0 a 40 partes en peso, en cada caso respecto a la suma de los componentes A+B+C, de un (co)polímero de vinilo y/o poli(tereftalato de alquileno), resinosos, termoplásticos y exentos de caucho,
- D) de 0 a 50 partes en peso, en cada caso respecto a la suma de los componentes A+B+C, de un agente ignífugo con contenido en fósforo,
- 15 E) de 0 a 1,0 partes en peso, en cada caso respecto a la suma de los componentes A+B+C, de aditivos ácidos y
- F) de 0 a 50 partes en peso, en cada caso respecto a la suma de los componentes A+B+C, de aditivos,
- en las que el componente B se puede obtener por reacción del componente B.1 con la base de injerto B.2 por polimerización en emulsión, **con la condición de que** en las composiciones exentas de los componentes D) y E) la dispersión del polimerizado de injerto presente durante la precipitación un valor de pH inferior a 7,
- 20 **caracterizadas porque** en la reacción de injerto se usan de 0,1 a 5 partes en peso (respecto a la suma de las partes en peso de los monómeros B.1 y la base de injerto B.2 usados = 100 partes en peso) de al menos un emulsionante seleccionado del grupo de sales de metales alcalinos de ácido cáprico (C₉H₁₉COOH), ácido láurico (C₁₁H₂₃COOH), ácido mirístico (C₁₃H₂₇COOH), ácido palmítico (C₁₅H₃₁COOH), ácido margárico (C₁₆H₃₃COOH), ácido esteárico (C₁₇H₃₅COOH), ácido aráquico (C₁₉H₃₉COOH), ácido behénico (C₂₁H₄₃COOH), ácido lignocérico (C₂₃H₄₇COOH) o ácido cerótico (C₂₅H₅₁COOH), y se precipita el polimerizado de injerto de la dispersión mediante adición de sulfato de magnesio,
- 25 permaneciendo el emulsionante o los emulsionantes así como el sulfato de magnesio en el componente B.
2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque en la reacción de injerto se usan de 0,3 a 2,5 partes en peso (respecto a la suma de las partes en peso de los monómeros B.1 y la base de injerto B.2 usados = 100 partes en peso) del emulsionante.
- 30 3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque en la reacción de injerto se usan de 1,5 a 2,5 partes en peso (respecto a la suma de las partes en peso de los monómeros B.1 y la base de injerto B.2 usados = 100 partes en peso) del emulsionante.
- 35 4. Procedimiento para la preparación de masas de moldeo de policarbonato modificadas a resistencia al impacto con un color bruto mejorado, conservándose las buenas estabilidad a la hidrólisis y estabilidad al procesamiento de las masas de moldeo de policarbonato modificadas a resistencia al impacto, en el que los componentes
- A) de 10 a 99 partes en peso de policarbonato aromático y/o éster policarbonato aromático,
- 40 B) de 1 a 35 partes en peso de un polimerizado de injerto modificado con caucho, de B.1 5 a 95 % en peso de al menos un monómero de vinilo sobre B.2 95 a 5 % en peso de una o varias bases de injerto con una temperatura de transición vítrea < 10 °C,
- C) de 0 a 40 partes en peso de un (co)polímero de vinilo y/o poli(tereftalato de alquileno), resinosos, termoplásticos y exentos de caucho,
- 45 D) de 0 a 50 partes en peso, en cada caso respecto a la suma de los componentes A+B+C, de un agente ignífugo con contenido en fósforo,
- E) de 0 a 1,0 partes en peso, en cada caso respecto a la suma de los componentes A+B+C, de aditivos ácidos y
- F) de 0 a 50 partes en peso, en cada caso respecto a la suma de los componentes A+B+C, de aditivos,
- 50 se mezclan de manera conocida (tanto sucesiva como simultáneamente, y tanto a aproximadamente 20 °C (temperatura ambiente) como a una temperatura más elevada) y se combinan en estado fundido y se extruyen en estado fundido a temperaturas de 260 °C a 300 °C en equipos habituales, tales como amasadoras internas, extrusoras y mezcladores de husillo doble,

caracterizado porque como modificador de la resistencia al impacto se usa un polimerizado de injerto modificado con caucho (componente B) que se prepara por reacción del componente B.1 con la base de injerto B.2 mediante polimerización en emulsión, en donde

5 (i) en el primer paso se prepara la base de injerto de caucho B.2 por polimerización radicalaria en emulsión directamente en forma de dispersión acuosa o se dispersa en agua,

(ii) en el segundo paso se realiza la reacción del componente B.1 con la base de injerto B.2 (denominada en los sucesivos "reacción de injerto") mediante polimerización en emulsión, en la que

1) el componente B.2 se dispersa en agua,

10 2) se añaden a la dispersión de la base de injerto de caucho obtenida en el paso (1) de 0,1 a 5 partes en peso (respecto a la suma de las partes en peso de los monómeros B.1 y de la base de injerto B.2 usados en la preparación del polimerizado de injerto B = 100 partes en peso) de al menos un emulsionante seleccionado del grupo de sales de metales alcalinos de ácido cáprico ($C_9H_{19}COOH$), ácido láurico ($C_{11}H_{23}COOH$), ácido mirístico ($C_{13}H_{27}COOH$), ácido palmítico ($C_{15}H_{31}COOH$), ácido margárico ($C_{16}H_{33}COOH$), ácido esteárico ($C_{17}H_{35}COOH$), ácido aráquico ($C_{19}H_{39}COOH$), ácido behénico ($C_{21}H_{43}COOH$), ácido lignocérico ($C_{23}H_{47}COOH$) o ácido cerótico ($C_{25}H_{51}COOH$),

15 así como los monómeros según el componente B.1 y formadores de radicales, así como dado el caso reguladores del peso molecular de la dispersión de base de caucho resultante de la etapa (1),

3) se realiza el procesamiento mediante un procedimiento constituido por las etapas

3.1) precipitación con sulfato de magnesio y

20 3.2) separación del agua de dispersión,

con la condición de que en las composiciones exentas de los componentes D) y E) la dispersión del polimerizado de injerto presente durante la precipitación (3.1) un valor de pH inferior a 7,

caracterizado porque el polimerizado de injerto húmedo resultante no se lava con agua adicional, permaneciendo el o los emulsionantes así como el sulfato de magnesio en el componente B.

25 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque en la reacción de injerto se usan de 0,2 a 2,5 partes en peso (respecto a la suma de las partes en peso de los monómeros B.1 y de la base de injerto B.2 usados = 100 partes en peso) del emulsionante.

30 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque en la reacción de injerto se usan de 1,5 a 2,5 partes en peso (respecto a la suma de las partes en peso de los monómeros B.1 y de la base de injerto B.2 usados = 100 partes en peso) del emulsionante.

7. Piezas moldeadas y/o productos semiacabados que se pueden obtener según el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 4 a 6.

8. Uso de las composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 para la fabricación de piezas moldeadas o productos semiacabados.

35 9. Cuerpos moldeados que contienen una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3 o piezas moldeadas y/o productos semiacabados de acuerdo con la reivindicación 7.