

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 553 056**

51 Int. Cl.:

C08F 2/22 (2006.01)

C08L 55/02 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

C08F 257/02 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2013 E 13713391 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.09.2015 EP 2841464**

54 Título: **Composiciones que contienen polimerizado en emulsión con superficie mejorada después de su almacenamiento en condiciones cálidas y húmedas**

30 Prioridad:

23.04.2012 EP 12165143

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

03.12.2015

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**SEIDEL, ANDREAS;
DÖBLER, MARTIN y
THIEM, HANS-JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 553 056 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 que contienen polimerizado en emulsión con superficie mejorada después de su almacenamiento en condiciones cálidas y húmedas

5 La presente invención se refiere a composiciones termoplásticas que comprenden copolímeros vinilaromáticos precipitados (modificados con caucho) producidos mediante procedimiento de polimerización en emulsión y con una sal alcalinotérrica, preferiblemente con sulfato de magnesio, que contienen debido a la fabricación residuos o la cantidad total de la sal utilizada para la precipitación, caracterizándose los cuerpos moldeados producidos a partir de las composiciones por una calidad de la superficie mejorada después de un almacenamiento en condiciones de almacenamiento cálido y húmedo. Los cuerpos moldeados presentan preferiblemente una superficie de clase A visualmente libre de defectos resistente al envejecimiento en estas condiciones.

10 La presente invención se refiere además, también a un procedimiento para la producción de las composiciones según la invención, al uso de las composiciones según la invención para la producción de cuerpos moldeados, así como a cuerpos moldeados producidos a partir de las composiciones según la invención.

15 Las composiciones que comprenden copolímeros vinilaromáticos (modificados con caucho) producidos mediante procedimiento de polimerización en emulsión, que comprenden inclusiones de sal condicionadas por la producción, se conocen en la literatura. Las fuentes de tales inclusiones de sal condicionadas por la producción son múltiples, por ejemplo, soluciones de emulsionante, soluciones de iniciación de polimerización, soluciones tampón y particularmente soluciones de medio precipitante que se utilizan como excipientes en el procedimiento de polimerización en emulsión, que durante la elaboración del polimerizado, dependiendo de procedimiento, permanecen en el material o solo pueden volver a eliminarse de manera incompleta del material.

20 Particularmente los procedimientos de elaboración tradicionales, como por ejemplo, la precipitación descrita en los documentos EP 459 161 B1, DE 2 021 398 y DE 28 15 098 de látex de polimerizado de vinilo producidos en polimerización en emulsión por adición de ácidos y/o sales contribuyen en un grado notable al contenido de sal del polímero final, ya que estas sales en general solo pueden eliminarse de nuevo del producto mediante pasos de procedimiento posteriores (lavado) de manera insuficiente o con un gran esfuerzo (energía y agua/aguas residuales). Como coagulantes se utilizan por ejemplo y de manera preferida soluciones acuosas de sales solubles en agua, como por ejemplo, cloruros alcalinos, alcalinotérricos o de aluminio, sulfatos, nitratos, fosfatos, acetatos, formiatos, aluminatos o carbonatos de aluminio, de manera particularmente preferida soluciones de cloruro de aluminio, cloruro de calcio y sulfato de magnesio, eventualmente en combinación con ácidos inorgánicos u orgánicos como por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico y ácido cítrico.

30 En la literatura se describe que dichas inclusiones de sal en composiciones con contenido de copolímeros vinilaromáticos modificados con caucho pueden conducir a efectos no deseados. Esto es conocido particularmente en el caso de composiciones con contenido de copolímeros vinilaromáticos, en las que el copolímero vinilaromático se precipitó con una sal alcalinotérrica, seleccionada preferiblemente del grupo de los sulfatos de magnesio y/o de calcio o cloruros de calcio, seleccionados de manera particularmente preferida de sulfato de magnesio y cloruro de calcio, de manera muy particularmente preferida con sulfato de magnesio, en medio básico, es decir, preferiblemente en ausencia de un ácido inorgánico u orgánico.

35 Los copolimerizados vinilaromáticos modificados con caucho precipitados de manera básica presentan a diferencia de los precipitados de manera ácida, la ventaja de que éstos al procesarse en una mezcla de policarbonato utilizando estabilizadores ácidos contribuyen en menor medida a la hidrólisis y a la inestabilidad de procesamiento (compárese el documento EP 2373743).

40 El documento WO 2009/071537 divulga por ejemplo, que los compuestos de magnesio y/o de calcio en copolímeros vinilaromáticos modificados mediante impacto, seleccionados del grupo de los copolímeros de estireno butadieno acrilonitrilo (ABS), copolímeros de acrilato estireno acrilonitrilo (ASA) y copolímeros de estireno butadieno acrilonitrilo metacrilato (MABS), con contenido opcional de policarbonato y aditivos, conducen durante el moldeo termoplástico mediante moldeo por inyección o extrusión a la formación no deseada de depósitos en la herramienta de conformación y reivindica en este sentido aquellas composiciones con un contenido de compuestos de magnesio y/o de calcio de 0 mg/kg a 100 mg/kg. Los polimerizados en emulsión utilizados en estas composiciones se precipitan en lugar de mediante la adición de solución de sulfato de magnesio como es habitual tradicionalmente, mediante la congelación de la precipitación en una máquina de hielo en escamas.

45 El documento WO 98/28344 divulga un procedimiento para la coagulación continua de dispersiones acuosas de cauchos de injerto por cizallamiento que supera la desventaja conocida de la precipitación mediante ácidos y/o sales como coagulantes, de que a menudo permanecen contaminantes en los polímeros elaborados, que pueden conducir a una alteración de las propiedades del producto.

50 Un problema de las composiciones termoplásticas que contienen copolímeros vinilaromáticos producidos mediante el procedimiento de polimerización en emulsión con inclusiones de sal condicionadas por la producción, es que las piezas moldeadas producidas a partir de ellas tienden cuando se exponen a la humedad (por ejemplo, agua de

condensación o humedad del aire), particularmente en el caso de temperaturas elevadas, a la formación no deseada de defectos en la superficie (formación de burbujas), que limitan la utilización de tales composiciones en piezas moldeadas con acabado de alto brillo y exigencias de superficie de clase A.

5 El objeto de la presente invención consiste por lo tanto en proporcionar composiciones termoplásticas con copolímeros vinilaromáticos modificados con caucho producidos mediante procedimiento de polimerización en emulsión, en las cuales el copolímero vinilaromático modificado se precipita con al menos una sal alcalinotérrica, preferiblemente seleccionada del grupo de los sulfatos de magnesio, sulfatos de calcio, cloruros de magnesio y cloruros de calcio, de manera particularmente preferida seleccionada de sulfato de magnesio y cloruro de calcio, de manera muy particularmente preferida con sulfato de magnesio, en un medio básico, preferiblemente en ausencia de un ácido inorgánico u orgánico, caracterizándose las composiciones termoplásticas, a pesar de la carga de sal restante en el polimerizado en emulsión condicionada por la producción, por una calidad de la superficie mejorada de los cuerpos moldeados producidos a partir de ellas tras almacenamiento en condiciones de almacenamiento cálido y húmedo a 40°C y humedad relativa del 95 %, en una forma de realización preferida, también a 90°C y humedad relativa del 95 %, y adecuándose para la producción de cuerpos moldeados en estas condiciones con superficie de clase A resistente al envejecimiento preferiblemente sin defectos de burbujas visibles visualmente de alteración visual.

Como defectos de burbujas de alteración visual se entienden aquellos que en lo que se refiere al tamaño y la densidad conducen a una calificación de "1S1" según la norma DIN EN ISO 4628-2. Las superficies sin defectos de burbujas visuales visibles son aquellas que se evalúan con la calificación de "0" según la norma DIN EN ISO 4628-2.

20 Con superficies con defectos de burbujas visualmente no molestas, se entienden en el marco de la presente invención preferiblemente aquellas superficies que no presentan burbujas con un diámetro mayor a 300 µm, preferiblemente mayor a 240 µm, de manera particularmente preferida mayor a 200 µm.

Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que las composiciones poliméricas cumplen con esta tarea, comprendiendo

25 A) de 0 a 98 partes en peso, preferiblemente de 1 a 95 partes en peso, particularmente de 30 a 85 partes en peso, referido a la suma de A y B, de uno o de una mezcla de varios polímeros termoplásticos diferentes de B y

B) de 2 a 100 partes en peso, preferiblemente de 5 a 99 partes en peso, de manera particularmente preferida de 15 a 70 partes en peso, referido la suma de A y B, a partir de

30 B1) al menos un polimerizado de injerto producido mediante procedimiento de polimerización en emulsión,
B2) opcionalmente al menos un polimerizado de injerto producido en procedimiento de polimerización en masa, en suspensión o en solución,
B3) opcionalmente al menos un (co)polimerizado de vinilo libre de caucho, y

C) de 0 a 30 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 20 partes en peso, particularmente de 0,3 a 7 partes en peso, referido la suma de A y B, de al menos un aditivo de polímero disponible comercialmente,

35 sumando la suma de las partes en peso de A y B 100, caracterizadas porque

(i) el polimerizado de injerto según el componente B1 producido mediante procedimiento de polimerización en emulsión se precipitó con al menos una sal alcalinotérrica seleccionada del grupo de las sales de magnesio o de calcio, seleccionada preferiblemente del grupo consistente en sulfato de magnesio, cloruro de magnesio, sulfato de calcio y cloruro de calcio, de manera particularmente preferida seleccionada del grupo consistente en sulfato de magnesio y cloruro de calcio, de la manera más preferida con sulfato de magnesio, en un medio básico (pH > 7), esto quiere decir, preferiblemente sin la adición de un ácido de Brönsted inorgánico u orgánico en el paso de la precipitación, y

(ii) el polimerizado de injerto según el componente B1 producido mediante procedimiento de polimerización en emulsión contiene condicionado por la producción al menos una sal de sodio y al menos una sal alcalinotérrica según (i), preferiblemente una sal de sodio y una sal de magnesio, presentándose los iones metálicos en la proporción molar Na/(Mg+Ca), o en una forma de realización preferida, en la proporción molar Na/Mg, de al menos 0,10, preferiblemente de al menos 0,15, de manera particularmente preferida de al menos 0,20, particularmente de al menos 0,25. La correspondiente proporción molar es preferiblemente como máximo de 1,0, más preferiblemente de 0,8 y de manera particularmente preferida de 0,5.

50 La proporción molar de Na/(Mg+Ca) o Na/Mg se determina según las fórmulas

$$\text{Na}/(\text{Mg}+\text{Ca}) = (\text{contenido de Na en ppm} / \text{masa molar de Na}) / [(\text{contenido de Mg en ppm} / \text{masa molar de Mg}) + (\text{contenido de Ca en ppm} / \text{masa molar de Ca})]$$

o

$$\text{Na}/\text{Mg} = (\text{contenido de Na en ppm} / \text{masa molar de Na}) / (\text{contenido de Mg en ppm} / \text{masa molar de Mg}).$$

En una forma de realización preferida, la composición se compone solo de los componentes A, B y C.

En otra forma de realización preferida, el componente B se compone de al menos dos componentes seleccionados del grupo consistente en B1, B2 y B3, más preferiblemente de los componentes B1 y B3, de manera particularmente preferida de B1, B2 y B3.

5 Las sales alcalinotérricas se introducen en el procedimiento y de esta manera en el producto durante la producción del componente B1 de manera preferida esencialmente a través del proceso de precipitación como medio precipitante y en los pasos de elaboración posteriores (filtración, decantación y/o centrifugación de la mezcla de coágulo/agua, lavado del coágulo, secado del coágulo) no o no se elimina completamente del producto.

10 El sodio se introduce en el procedimiento durante la producción del componente B1 preferiblemente en forma de una sal de sodio como medio excipiente del proceso en al menos un paso del procedimiento que tiene lugar antes de la separación del agua del coágulo precipitado con la sal alcalinotérrica del polimerizado en emulsión. Esto puede ocurrir por ejemplo, en un paso del procedimiento anterior a la precipitación, como la polimerización de caucho y/o de injerto y/o durante la precipitación misma (junto con la sal alcalinotérrica) y/o después de la adición del medio precipitante, pero temporalmente antes de la separación del agua del coágulo del polimerizado en emulsión.

15 La sal de sodio es una sal de sodio cualquiera o una mezcla de cualesquiera sales de sodio. Como sales de sodio pueden utilizarse por ejemplo, halogenuros, sulfatos, fosfatos, nitratos y carbonatos. Preferiblemente, la sal de sodio se selecciona de al menos un miembro del grupo consistente en las sales de ácido clorhídrico, sulfúrico y fosfórico. De manera particularmente preferida, la sal de sodio se selecciona entre cloruro de sodio y sulfato de sodio.

20 Estas sales de sodio también pueden resultar durante la precipitación de sales de sodio de emulsionantes que se utilizan en el procedimiento de polimerización en emulsión debido a la reacción con las sales alcalinotérricas utilizadas para la precipitación.

25 En una forma de realización particularmente preferida, la precipitación se lleva a cabo con una salmuera mixta que comprende al menos una sal alcalinotérrica y al menos una sal de sodio, en una forma de realización muy particularmente preferida con una salmuera mixta que comprende sulfato de magnesio y al menos una sal seleccionada a partir de cloruro de sodio y/o sulfato de sodio, en otra forma de realización preferida con una salmuera mixta que comprende sulfato de magnesio y sulfato de sodio.

Las sales alcalinotérricas se utilizan en la precipitación preferiblemente como soluciones acuosas (salmueras), que ya no presentan componentes sólidos.

30 Siempre y cuando la concentración de sodio en el producto precipitado sea demasiado baja, el contenido de sodio se puede aumentar en el medio precipitante (salmuera mixta).

35 En una forma de realización alternativa, igualmente preferida, el polimerizado en emulsión se precipita primeramente con una salmuera de la sal alcalinotérrica y se añade en un paso del procedimiento posterior una salmuera de una sal de sodio antes de que el coágulo se separe del agua por secado. Proceder de esta manera es particularmente ventajoso y preferible cuando como sal de sodio se utiliza una sal con un anión, que puede formar con la sal alcalinotérrica que se utiliza, precipitación del polimerizado en emulsión, en general con buenas propiedades de solubilidad en agua, una sal de magnesio difícilmente soluble y preferiblemente no higroscópica. Por ejemplo y preferiblemente, ésta es sal de sodio del ácido fosfórico, de manera particularmente preferida fosfato de sodio y/o fosfato disódico de hidrógeno.

40 El secado del coágulo del polimerizado en emulsión puede llevarse a cabo por ejemplo, por centrifugación, exprimido mecánico del agua, mediante secado por calor, por ejemplo, en aire caliente o gas inerte caliente, mediante secado por pulverización, mediante la producción de un compuesto con un fundido de polímeros, por ejemplo, de un (co)polimerizado de vinilo libre de caucho según el componente B3, con desgasificación de la masa fundida del compuesto en vacío o mediante una combinación de varios de estos procedimientos.

45 En una forma de realización preferida, el polimerizado de injerto según el componente B1 producido mediante procedimiento de polimerización en emulsión comprende condicionado por la producción, más de 100 ppm, preferiblemente más de 200 ppm, en particular más de 400 ppm de magnesio y/o calcio. En otra forma de realización preferida, el polimerizado de injerto según el componente B1 producido mediante procedimiento de polimerización en emulsión comprende condicionado por la producción menos de 2000 ppm, de manera particularmente preferida menos de 1500 ppm, de manera muy particularmente preferida menos de 1000 ppm de magnesio y/o calcio.

El contenido alcalino y alcalinotérrico se determina de la siguiente manera:

55 Se pesan aproximadamente 200 mg de la muestra a examinar y se digiere ácido nítrico (5 mL). La digestión se lleva a cabo a aproximadamente 200 bares mediante tecnología de microondas (presión total del sistema de digestión) y a aproximadamente 220°. La solución resultante se diluye con agua Millipore y se mide a continuación mediante ICP-OES (espectroscopia de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente). Para

cuantificar se establece una serie de calibración mediante dilución de materiales de referencia certificados.

Componente A

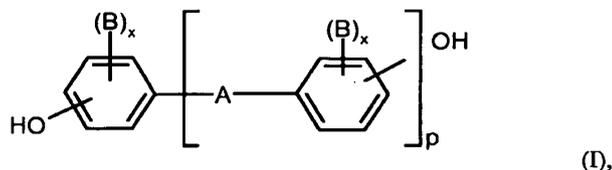
Como componente A se tienen en cuenta en principio, todos los tipos de polímeros termoplásticos o mezclas de dos o más de estos polímeros termoplásticos diferentes del componente B.

- 5 A modo de ejemplo se nombran aquí las poliolefinas (tales como polietileno y polipropileno), los poliuretanos termoplásticos, los poliacetales (tales como polioximetileno y éter de polifenileno), las poliamidas, las poliimidias, los policarbonatos, los poliésteres, los poliester carbonatos, las polisulfonas, los poliarilatos, los poliariléteres, las poliarilsulfonas, los poliarilsulfuros, las poliétersulfonas, el sulfuro de polifenileno, las cetonas de poliéter, las poliamidimidias y las poliésterimidias.
- 10 De manera particularmente ventajosa se utiliza como componente A al menos un polímero seleccionado del grupo consistente en policarbonato, carbonato de poliéster y poliéster, de manera particularmente preferida al menos un polímero seleccionado del grupo consistente en policarbonato aromático, carbonato de poliéster aromático y poliéster aromático, de manera muy particularmente preferida un polímero seleccionado del grupo consistente en policarbonato aromático y carbonato de poliéster aromático.
- 15 Los policarbonatos aromáticos adecuados según la invención y/o los carbonatos de poliéster aromáticos según el componente A son conocidos en la literatura o pueden producirse mediante procedimientos conocidos en la literatura (para la producción de policarbonatos aromáticos véase, por ejemplo, Schnell, "*Chemistry and Physics of Polycarbonates*", Interscience Publishers, 1964, así como los documentos DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; para la producción de carbonatos de poliéster aromáticos, por ejemplo, el documento DE-A 3 077 934).
- 20

La producción de policarbonatos aromáticos se lleva a cabo por ejemplo, mediante reacción de difenoles con halogenuros de ácido carbónico, preferiblemente fosgeno, y/o con dihalogenuros de ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferiblemente dihalogenuros de ácidos bencenodicarboxílicos, según el procedimiento de interfases, eventualmente usando interruptores de cadena, por ejemplo monofenoles, y eventualmente usando agentes de ramificación trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo, trifenoles o tetrafenoles. También es posible una producción mediante un procedimiento de polimerización en estado fundido mediante la reacción de difenoles con por ejemplo, carbonato de difenilo.

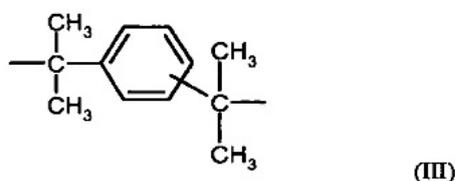
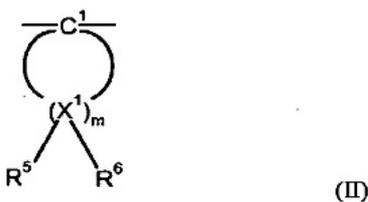
25

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



siendo

- A un enlace simple, alquileo de C1 a C5, alquilideno de C2 a C5, cicloalquilideno de C5 a C6, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, arileno de C6 a C12, en el que pueden haber condensados otros anillos aromáticos comprendiendo eventualmente heteroátomos,
- 35 o un radical de la fórmula (II) o (III)



- B respectivamente alquilo de C1 a C12, preferiblemente metilo, halógeno, preferiblemente cloro y/o bromo,
x respectivamente independiente entre sí 0, 1 o 2,
p 1 o 0, y
5 R5 y R6 seleccionándose individualmente para cada X1, independientemente entre sí hidrógeno o alquilo de C1 a C6, preferiblemente hidrógeno, metilo o etilo,
X1 carbono y
m un número entero de 4 a 7, suponiendo preferiblemente 4 o 5, con la condición de que en al menos un átomo X1, R5 y R6 sean simultáneamente alquilo.
- 10 Los difenoles preferidos son hidroquinona, resorcinol, dihidroxidifenoles, bis-(hidroxifenil)-alcanos de C1-C5, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos de C5-C6, éteres bis-(hidroxifenílicos), sufóxidos bis-(hidroxifenílicos), cetonas bis-(hidroxifenílicas), sulfonas bis-(hidroxifenílicas) y α,α -bis-(hidroxifenil)- diisopropilbencenos, así como sus derivados con núcleos bromados y/o núcleos clorados.
- 15 Los difenoles particularmente preferidos son 4,4'-dihidroxidifenilo, bisfenol A, 2,4-bis-(4-hidroxifenilo)-2-metil butano, 1,1-bis-(4-hidroxifenilo)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3.3.5-trimetilciclohexano, sulfuro de 4,4'-dihidroxidifenil, y sulfona de 4,4'-dihidroxidifenil, así como sus derivados di- y tetra-bromados o clorados, como por ejemplo, 2,2-bis(3-cloro-4-hidroxifenilo)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenilo)-propano o 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenilo)-propano. Se prefiere particularmente 2,2-bis-(4-hidroxifenilo)-propano (bisfenol-A).
- 20 Los difenoles pueden utilizarse individualmente o en mezclas cualesquiera. Los difenoles son conocidos en la literatura o pueden obtenerse mediante procedimientos conocidos en la literatura.
- 25 Los interruptores de cadena adecuados para la producción de policarbonatos aromáticos termoplásticos son por ejemplo, fenol, p-clorofenol, p-terc.-butilfenol o 2, 4, 6-tribromofenol, pero también los alquilfenoles de cadena larga, tales como 4-[2-(2,4,4-trimetilpentano)]-fenol, 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol según el documento DE-A 2 842 005 o los monoalquilfenoles o dialquilfenoles, con un total de 8 hasta 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-dimetilheptilo)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptilo)-fenol. La cantidad de interruptores de cadena a utilizar se encuentra en general entre 0,5 % en moles y 10 % en moles referido a la suma molar de los difenoles empleados en cada caso.
- 30 Los policarbonatos aromáticos termoplásticos tienen preferiblemente un número promedio de peso molecular medio (MW, medido mediante cromatografía de permeación en gel en cloruro de metileno a 25°C con policarbonato como estándar) de 20.000 hasta 40.000 g/mol, preferiblemente de 22.000 hasta 35.000 g/mol, de manera particularmente preferida de 24.000 hasta 32.000 g/mol.
- Los policarbonatos aromáticos termoplásticos pueden estar ramificados de manera conocida, preferiblemente mediante la incorporación de 0,05 a 2,0 % en moles, referido a la suma de los difenoles utilizados, en compuestos trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo aquellos con tres y más grupos fenólicos.
- 35 Son adecuados tanto los homopolicarbonatos y copolicarbonatos. Para la producción de copolicarbonatos según el componente A según la invención, también pueden utilizarse de 1 a 25 % en peso, preferiblemente de 2,5 a 25 % en peso, referido a la cantidad total de difenoles a utilizar, de polidiorganosiloxanos con grupos terminales de hidroxiariloxi. Estos son conocidos (documento US 3 419 634) y pueden producirse mediante procedimientos conocidos en la literatura. La producción de copolicarbonatos con contenido de polidiorganosiloxanos se describe en el documento DE-A 3 334 782.
- 40 Son policarbonatos preferidos, además de los homopolicarbonatos de bisfenol A, los copolicarbonatos de bisfenol A con hasta un 15 % en moles, referido a las sumas molares de los difenoles diferentes de los difenoles mencionados como preferidos o particularmente preferidos, en particular, 2,2-bis(3,5- dibromo-4-hidroxifenilo)-propano.
- 45 Los dihalogenuros de ácidos dicarboxílicos aromáticos para la producción de carbonatos de poliéster aromáticos son preferiblemente los dicloruros de diácidos del ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido difeniléter-4,4'-dicarboxílico y el ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico.
- Son particularmente preferidas las mezclas de los dicloruros de diácidos del ácido isoftálico y el ácido tereftálico en una proporción de entre 1:20 y 20:1.
- 50 En la producción de carbonatos de poliéster se utiliza adicionalmente un halogenuro de ácido carbónico, preferiblemente fosgeno, como derivado de ácido bifuncional.
- Como interruptores de cadena para la producción de los carbonatos de poliéster aromáticos, se tienen en cuenta además de los monofenoles ya mencionados, también su éster clorocarbónico, así como los cloruros de ácidos monocarbónicos aromáticos, que pueden estar sustituidos eventualmente por grupos alquilo de C1 a C22 o por átomos de halógeno, así como cloruros de ácidos monocarboxílicos alifáticos de C2 a C22.

La cantidad de interruptores de cadena es de respectivamente 0,1 a 10 % en moles, referido en el caso de los interruptores de cadena fenólicos a moles de difenol y en el caso de interruptores de cadena de cloruro de ácido monocarboxílico a moles de dicloruro de ácido carboxílico.

5 Los carbonatos de poliéster aromáticos también pueden contener incorporados ácidos hidroxycarboxílicos aromáticos.

Los carbonatos de poliéster aromáticos pueden ser tanto lineales como también estar ramificados de manera conocida (véase el documento DE-A 2 940 024 y DE-A 3 007 934).

10 Como medios de ramificación pueden utilizarse por ejemplo, cloruros de ácidos carboxílicos tri o polifuncionales, tales como tricloruro de ácido trimésico, tricloruro de ácido cianúrico, tetracloruro de ácido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico, tetracloruro de ácido 1,4,5,8 naftaleno-tetracarboxílico o tetracloruro de ácido piromelítico, en cantidades de 0,01 a 1,0 % en moles (referido a dicloruros de ácido dicarboxílico utilizados), o fenoles tri o polifuncionales, tales como floroglucinol, 4,6-dimetilo-2,4,6-tri-(4-hidroxifenilo)-hept-2-en, 4, 6-dimetilo-2,4,6-tri-(4-hidroxifenilo)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenilo)-benceno, 1,1,1 tri-(4-hidroxifenilo)-etano, tri- (4-hidroxifenilo)-fenilmetano, 2,2-bis[4,4-bis(4-hidroxifenilo)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis (4-hidroxifenilo-isopropilo)-fenol, tetra-(4-hidroxifenilo)-metano, 2,6-bis(2-hidroxi-5-metilbencilo)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenilo)-2-(2,4-dihidroxifenilo)-propano, 15 tetra-(4-[4-hidroxifenilo-isopropilo]-fenoxi)-metano, 1,4-bis[4,4'-dihidroxitriifenil]-metilo]-benceno, en cantidades de 0,01 a 1,0 % en moles, referido difenoles utilizados. Los medios de ramificación fenólicos pueden presentarse con los difenoles, los medios de ramificación de cloruro de ácido pueden introducirse junto con los dicloruros de ácido.

20 En los carbonatos de poliéster aromáticos termoplásticos, la proporción de unidades estructurales de carbonato puede variar arbitrariamente. Preferiblemente, la proporción de grupos de carbonato es de hasta 100 % en moles, particularmente de hasta 80 % en moles, de manera particularmente preferida de hasta 50 % en moles, referida a la suma de grupos de éster y grupos de carbonato. Tanto la proporción de éster, como también la de carbonato de los carbonatos de poliéster aromáticos, puede presentarse en forma de bloques o distribuida de forma aleatoria en el policondensado.

25 Los policarbonatos y carbonatos de poliéster aromáticos termoplásticos pueden utilizarse solos o en mezcla cualesquiera.

Componentes B1

En el caso del componente B1 se trata de polimerizados de injerto producidos mediante el procedimiento de polimerización en emulsión, de en forma de realización preferida,

30 B1.1) de 5 a 95 % en peso, preferiblemente de 10 a 70 % en peso, de manera particularmente preferida de 20 a 60 % en peso, referido al componente B1, una mezcla de

35 B1.1.1) de 65 a 85 % en peso, preferiblemente de 70 a 80 % en peso, referido a B1.1, de al menos un monómero seleccionado del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo (como por ejemplo, estireno, α -metilestireno), compuestos aromáticos de vinilo sustituido en el núcleo (como por ejemplo, p-metilestireno, p-cloroestireno) y ácido metacrílico de éster de alquilo (C1-C8) (como por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo) y

40 B1.1.2) de 15 a 35 % en peso, preferiblemente de 20 a 30 % en peso, referido a B1.1, de al menos un monómero seleccionado del grupo de cianuros de vinilo (como por ejemplo, nitrilos insaturados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo), ácido (met)acrílico de éster de alquilo (C1-C8) (como por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc.-butilo) y derivados (como por ejemplo, anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo, anhídrido de ácido maleico y N-fenil maleinimida)

en

B1.2) de 95 a 5 % en peso, preferiblemente de 90 a 30 % en peso, de manera particularmente preferida de 80 a 40 % en peso, referido al componente B1, de al menos una base de injerto elastomérica.

45 La base de injerto tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea de $< 0^{\circ}\text{C}$, de manera más preferida de $< -20^{\circ}\text{C}$, de manera particularmente preferida de $< -60^{\circ}\text{C}$.

50 Las temperaturas de transición vítrea se determinan, a menos que se especifique lo contrario en la presente invención, mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de conformidad con la norma DIN EN 61006 a una velocidad de calentamiento de 10 K/min con definición de la Tg (método de la tangente) como temperatura del punto medio y nitrógeno se determina como gas protector.

Las partículas de injerto en el componente B1 presentan preferiblemente un tamaño de partícula medio (valor D50) de 0,05 a 5 μm , preferiblemente de 0,1 a 1,0 μm , de manera particularmente preferida de 0,2 a 0,5 μm .

El tamaño de partícula medio D50 es el diámetro por encima y por debajo del cual se encuentran respectivamente el 50 % en peso de las partículas. Se determina, a menos que se indique expresamente lo contrario en la presente solicitud, por medio de medición ultracentrífuga (W. Scholtan, H. Lange, *Kolloid, Z. y Z. Polymere* 250 (1972), 782-1796).

- 5 Los monómeros B1.1.1 preferidos se seleccionan de al menos uno de los monómeros estireno, α -metilestireno y metacrilato de metilo, los monómeros B1.1.2 preferidos se seleccionan a partir de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido de ácido maleico y metacrilato de metilo.

Son monómeros particularmente preferidos estireno B1.1.1 y B1.1.2 acrilonitrilo.

- 10 Bases de injerto B1.2 adecuadas para los polimerizados de injerto B1 son por ejemplo, cauchos de dieno, cauchos de copolímeros de bloque de vinilo dieno, cauchos EP(D)M, es decir, aquellos a base de etileno/propileno y eventualmente cauchos de dieno, acrilato, poliuretano, silicona, cloropreno y etileno/vinilacetato, así como mezclas de tales cauchos o cauchos compuestos de silicona-acrilato, en los que los componentes de silicona y de acrilato están unidos químicamente entre sí (por ejemplo, mediante injerto).

- 15 Las bases de injerto B1.2 preferidas son cauchos de dieno (por ejemplo, a base de butadieno o isopreno), cauchos de copolímeros de bloque de vinildieno (por ejemplo, basados en bloques de butadieno y estireno), copolimerizados de cauchos de dieno con otros monómeros copolimerizables (por ejemplo, según B1.1.1 y B1.1.2) y mezclas de los tipos de caucho mencionados anteriormente. Se prefieren particularmente el caucho de polibutadieno puro y caucho de copolímero de bloque de estireno-butadieno.

- 20 El contenido de gel de los polimerizados de injerto es de al menos 40 % en peso, de preferiblemente al menos 60 % en peso, de manera particularmente ventajosa de al menos 75 % en peso (medido en acetona).

El contenido de gel de los polimerizados de injerto se determina, a menos que se especifique lo contrario en la presente invención, a 25°C como proporción no soluble en acetona como disolvente (M. Hoffmann, H. Kromer, R. Kuhn, *Polymeranalytik I und II*, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Los polimerizados de injerto B1 se producen por polimerización radical.

- 25 El polimerizado de injerto B1 comprende condicionado por la producción copolimerizado en general libre, es decir, no unido químicamente a la base de caucho, a partir de B1.1.1 y B1.1.2, que se caracteriza debido a que puede disolverse en disolventes adecuados (por ejemplo, acetona).

- 30 Preferiblemente, el componente B1 comprende un copolimerizado libre a partir de B1.1.1 y B1.1.2, que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw), determinado por cromatografía de permeación en gel con poliestireno como patrón, de preferiblemente 30000 a 150000 g/mol, de manera particularmente preferida de 40000 a 120000 g/mol.

Componente B2

Como componente B2, las composiciones según la invención pueden contener opcionalmente polimerizados de injerto producidos mediante procedimiento de polimerización en masa, en solución o en suspensión. En este caso se trata en el caso de una forma de realización preferida de polimerizados de injerto de

- 35 B2.1) de 5 a 95 % en peso, preferiblemente de 80 a 93 % en peso, de manera particularmente preferida de 85 a 92 % en peso, de manera muy particularmente preferida de 87 a 93 % en peso, referido al componente B2, una mezcla de

- 40 B2.1.1) de 65 a 85 % en peso, preferiblemente de 70 a 80 % en peso, referido a la mezcla B2.1, de al menos un monómero seleccionado del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo (como por ejemplo, estireno, α -metilestireno), compuestos aromáticos de vinilo sustituido en el núcleo (como por ejemplo, p-metilestireno, p-cloroestireno) y ácido metacrílico de éster de alquilo (C1-C8) (como por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo) y

- 45 B2.1.2) de 15 a 35 % en peso, preferiblemente de 20 a 30 % en peso, referido a la mezcla B2.1, de al menos un monómero seleccionado del grupo de cianuros de vinilo (como por ejemplo, nitrilos insaturados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo), ácido (met)acrílico éster de alquilo (C1-C8) (como por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc.-butilo) y derivados (como por ejemplo, anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo, anhídrido de ácido maleico y N-fenil maleinimida) en

B2.2) de 95 a 5 % en peso, preferiblemente de 20 a 7 % en peso, de manera particularmente preferida de 15 a 8 % en peso, de manera muy particularmente preferida de 13 a 7 % en peso, referido al componente B2,

- 50 de al menos una base de injerto.

La base de injerto tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea de $< 0^{\circ}\text{C}$, preferiblemente de $< -20^{\circ}\text{C}$, de manera particularmente preferida de $< -60^{\circ}\text{C}$.

Las partículas de injerto en el componente B2 presentan preferiblemente un tamaño de partícula medio (valor D50) de 0,1 a 10 μm , preferiblemente de 0,2 a 2 μm , de manera particularmente preferida de 0,3 a 1,0 μm , de manera muy particularmente preferida de 0,3 a 0,6 μm .

5 Los monómeros B2.1.1 preferidos se seleccionan de al menos uno de los monómeros estireno, α -metilestireno y metacrilato de metilo, los monómeros B2.1.2 preferidos se seleccionan a partir de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido de ácido maleico y metacrilato de metilo.

Son monómeros particularmente preferidos estireno B2.1.1 y acrilonitrilo B2.1.2.

10 Bases de injerto B2.2 adecuadas para los polimerizados de injerto B2 son por ejemplo, cauchos de dieno, cauchos de copolímeros de bloque de vinilo dieno, cauchos EP(D)M, es decir, aquellos a base de etileno/propileno y eventualmente cauchos de dieno, acrilato, poliuretano, silicona, cloropreno y etileno/vinilacetato, así como mezclas de tales cauchos o cauchos compuestos de silicona-acrilato, en los que los componentes de silicona y de acrilato están unidos químicamente entre sí (por ejemplo, mediante injerto).

15 Las bases de injerto B2.2 preferidas son cauchos de dieno (por ejemplo, a base de butadieno o isopreno), cauchos de copolímeros de bloque de vinildieno (por ejemplo, basados en bloques de butadieno y estireno), copolimerizados de cauchos de dieno con otros monómeros copolimerizables (por ejemplo, según B2.1.1 y B2.1.2) y mezclas de los tipos de caucho mencionados anteriormente. Se prefieren particularmente como base de injerto B2.2 los cauchos de copolímero de bloque de estireno-butadieno y mezclas de cauchos de copolímeros de bloque de estireno-butadieno con caucho de polibutadieno puro.

20 El contenido de gel de los polimerizados de injerto es de preferiblemente 10 a 35 % en peso, de manera particularmente preferida de 15 a 30 % en peso, de manera muy particularmente preferida de 17 a 23 % en peso (medido en acetona).

25 Los polimerizados B2 particularmente preferidos son por ejemplo, polimerizados ABS producidos mediante polimerización radial, que contienen en una forma de realización preferida hasta 10 % en peso, de manera particularmente preferida hasta 5 % en peso, de manera muy particularmente preferida de 2 a 5 % en peso, referido respectivamente al polimerizado de injerto B2, de acrilato de n-butilo.

El polimerizado de injerto B2 comprende condicionado por la producción copolimerizado en general libre, es decir, no unido químicamente a la base de caucho, a partir de B2.1.1 y B2.1.2, que se caracteriza debido a que puede disolverse en disolventes adecuados (por ejemplo, acetona).

30 Preferiblemente, el componente B2 comprende un copolimerizado libre a partir de B2.1.1 y B2.1.2, que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw), determinado por cromatografía de permeación en gel con poliestireno como patrón, de preferiblemente 50000 a 200000 g/mol, de manera particularmente preferida de 70000 a 150000 g/mol, de manera particularmente preferida de 80000 a 120000 g/mol.

Componente B3

35 La composición puede contener como componente adicional B3 opcionalmente (co)polimerizados de al menos un monómero del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo, cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), ácido (met)acrílico éster de alquilo (C1-C8), ácidos carboxílicos insaturados, así como derivados (anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados.

Como componente B3 son particularmente adecuados (co)polimerizados de

40 B3.1 de 50 a 99 % en peso, preferiblemente de 65 a 85 % en peso, de manera particularmente preferida de 70 a 80 % en peso, referido al (co)polimerizado B3, de al menos un monómero seleccionado del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo (como por ejemplo, estireno, α -metilestireno), compuestos aromáticos de vinilo sustituido en el núcleo (como por ejemplo, p-metilestireno, p-cloroestireno) y ácido (met)acrílico éster de alquilo (C1-C8) (como por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc.-butilo) y

45 B3.2 de 1 a 50 % en peso, preferiblemente de 15 a 35 % en peso, de manera particularmente preferida de 20 a 30 % en peso, referido al (co)polimerizado B3, de al menos un monómero seleccionado del grupo de cianuros de vinilo (como por ejemplo, nitrilos insaturados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo), ácido (met)acrílico éster de alquilo (C1-C8) (como por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc.-butilo), ácidos carboxílicos y derivados de ácidos carboxílicos (por ejemplo, anhídrido de ácido maleico y N-fenil maleinimida).

50 Estos (co)polimerizados B3 son resinosos, termoplásticos y libres de caucho. Es particularmente preferido el copolimerizado estireno de B3.1 y acrilonitrilo de B3.2.

Este tipo de (co)polimerizados B3 son conocidos y pueden producirse mediante polimerización radical, particularmente mediante polimerización en emulsión, en suspensión, en solución o en masa.

Los (co)polimerizados B3 tienen un peso molecular promedio en peso (Mw), determinado por cromatografía de permeación en gel con poliestireno como patrón, de preferiblemente 50000 a 200000 g/mol, de manera particularmente preferida de 70000 a 150000 g/mol, de manera particularmente preferida de 80000 a 120000 g/mol.

Componente C

5 La composición puede comprender además opcionalmente como componente C, aditivos poliméricos disponibles comercialmente.

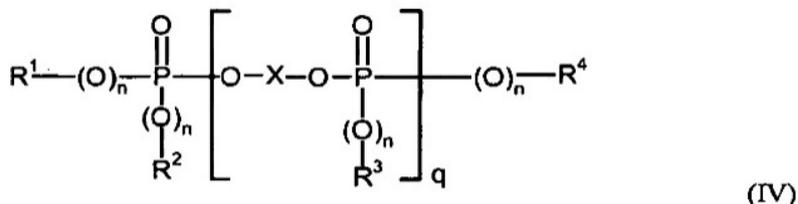
Como aditivos poliméricos según el componente C disponibles comercialmente, se tienen en cuenta aditivos como por ejemplo, medios ignifugantes (por ejemplo, fósforo o compuestos halogenados), sinergistas ignifugantes (por ejemplo, óxidos de metal de nanoescala), aditivos represores de humo (por ejemplo, ácido bórico o boratos), medios antigoteo (por ejemplo, compuestos de las clases de sustancias de las poliolefinas fluoradas, de las siliconas, así como fibras de aramida), medios lubricantes y de desmoldeo internos y externos (por ejemplo, tetraestearato de pentaeritritol, cera de lignito o cera de polietileno), medios excipientes de fluidez (por ejemplo, (co)polimerizados de vinilo de bajo peso molecular), antiestáticos (por ejemplo, copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, otros poliéteres o polihidroxiéteres, amidas de poliéter, amidas de poliéster, o sales de ácido sulfónico), aditivos de conductividad (por ejemplo, negros de carbón conductores o nanotubos de carbono), estabilizadores (por ejemplo, estabilizadores de UV/luz, estabilizadores térmicos, antioxidantes, inhibidores de transesterificación, medios de protección frente a hidrólisis), aditivos de actuación antibacteriana (por ejemplo, plata o sales de plata), aditivos de mejora de la resistencia al rayado (por ejemplo, aceites de silicona o materiales de relleno duros, tales como bolas (huecas) de cerámica o polvo de cuarzo), absorbedores de IR, aclaradores ópticos, aditivos fluorescentes, cargas y sustancias de refuerzo (por ejemplo, talco, fibras de vidrio o de carbono molidas, bolas (huecas) de vidrio o de cerámica, mica, caolín, CaCO₃ y escamas de vidrio), ácidos, así como colorantes y pigmentos (por ejemplo, negro de carbón, dióxido de titanio u óxido de hierro), o también mezclas de varios de los aditivos mencionados.

En una forma de realización preferida, las composiciones según la invención comprenden como componente C al menos respectivamente un componente seleccionado del grupo de los medios de desmoldeo y estabilizadores. En una forma de realización particularmente preferida, se utiliza como medio de desmoldeo tetraestearato de pentaeritritol. En una forma de realización particularmente preferida se utiliza como estabilizador al menos un compuesto seleccionado del grupo de los fenoles impedidos estéricamente, de los fosfitos orgánicos y de los compuestos de ácidos de Bronsted.

30 Como componente C, las composiciones según la invención pueden comprender particularmente también medios ignifugantes, por ejemplo, compuestos orgánicos halogenados o medios ignifugantes con contenido de fósforo. Preferiblemente se utilizan los mencionados en último lugar.

Los medios ignifugantes con contenido de fósforo en el sentido según la invención, se seleccionan preferiblemente de los grupos de los ésteres de ácido fosfórico y fosfónico mono y oligoméricos, aminas de fosfonato y fosfacenos, pudiendo utilizarse también como medios ignifugantes mezclas de varios compuestos elegidos de uno o de varios de estos grupos. También pueden utilizarse otros compuestos de fósforo libres de halógenos no mencionados aquí específicamente solos o en cualquier combinación con otros compuestos de fósforo libres de halógenos.

Los ésteres de ácido fosfórico o fosfónico mono y oligoméricos preferidos son compuestos de fósforo de la fórmula general (IV)



- 40 donde
 R1, R2, R3 y R4, independientemente entre sí significan respectivamente en su caso alquilo de C1 a C8 halogenado, respectivamente en su caso cicloalquilo de C5 a C6 sustituido por alquilo, preferiblemente alquilo de C1 a C4, y/o halógeno, preferiblemente cloro, bromo, arilo de C6 a C20 o aralquilo de C7 a C12,
- 45 n independientemente entre sí, 0 o 1
 q 0 a 30 y
 X un radical aromático mono- o polinuclear con 6 a 30 átomos de carbono, o un radical alifático lineal o ramificado con 2 a 30 átomos de carbono, que puede estar sustituido con OH y contener hasta 8 enlaces de éter.

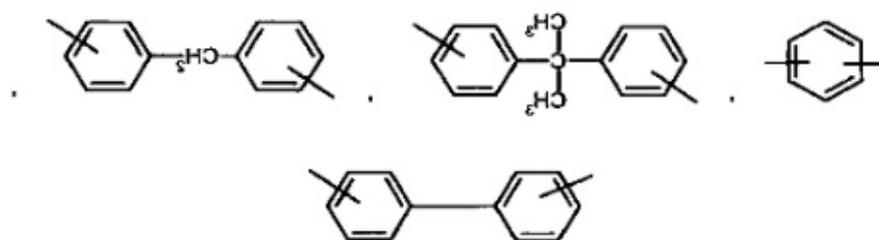
Preferiblemente R1, R2, R3 y R4 representan independientemente entre sí alquilo de C1 a C4, fenilo, naftilo o fenilalquilo C1-C4. Los grupos aromáticos R1, R2, R3 y R4 pueden estar sustituidos por su parte por grupos de halógeno y/o alquilos, preferiblemente cloro, bromo y/o alquilo de C1 a C4. Los radicales de arilo particularmente preferidos son cresilo, fenilo, xilenilo, propilfenilo o butilfenilo, así como los correspondientes derivados bromados y clorados de los mismos.

X significa en la fórmula (IV) preferiblemente un radical aromático mono- o polinuclear con 6 a 30 átomos de carbono. Este se deriva preferiblemente de difenoles de la fórmula (I).

n puede ser en la fórmula (IV), independientemente entre sí, 0 o 1, n es preferiblemente igual a 1.

q representa valores de 0 a 30. Al utilizar mezclas de diferentes componentes de la fórmula (IV) pueden utilizarse mezclas con preferiblemente número promedio de valores de q de 0,3 a 10, de manera particularmente preferida de 0,5 a 10, en particular de 1,05 a 1,4.

X representa de manera particularmente preferida



o sus derivados clorados o bromados, X se deriva en particular de resorcina, hidroquinona, bisfenol A o de difenilfenol. De manera particularmente preferida X se deriva de bisfenol A.

El uso de ésteres de ácido fosfórico oligoméricos de la fórmula (IV), que se derivan de bisfenol A, es particularmente ventajoso debido a que las composiciones dotadas de este compuesto fosfórico presentan una resistencia a las fisuras por tensión y a la hidrólisis particularmente alta, así como una tendencia particularmente baja a la formación de depósitos durante el procesamiento de moldeo por inyección. Además de ello, se puede lograr una resistencia particularmente alta al calor con estos medios ignífugantes.

Como componente C según la invención pueden utilizarse monofosfatos (q=0), oligofosfatos (q=1-30), o mezclas de mono- y oligofosfatos.

Los compuestos monofosfóricos de la fórmula (IV) son particularmente fosfato de tributilo, tris-(2-cloroetil)-fosfato, tris-(2,3-dibromopropil)-fosfato, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de cresilo de difenilo, fosfato de difeniloctilo, fosfato de difenil-2-etilcresilo, fosfato de tri-(isopropilfenilo), fosfatos de arilo sustituidos por halógeno, dimetiléster del ácido metilfosfónico, difeniléster del ácido metilfosfónico, dietiléster del ácido fenilfosfónico, óxido de trifenilfosfina u óxido de tricresilfosfina.

Los compuestos de fósforo según la fórmula (IV) son conocidos (compárense por ejemplo, los documentos EP-A 363 608, EP-A 640 655) o pueden producirse de manera análoga mediante métodos conocidos (por ejemplo, *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, Vol. 18, p.301 ff. 1979; Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Vol. 12/1, p. 43; Beilstein Vol. 6, p 177).

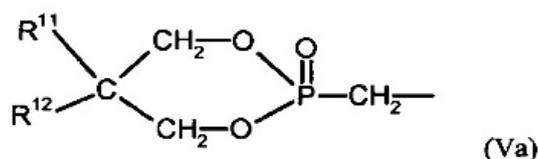
Los valores medios q pueden determinarse en cuanto que se determina mediante un método adecuado (cromatografía de gases (GC), cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), cromatografía de permeación en gel (GPC)) la composición de la mezcla de fosfato (distribución del peso molecular) y se calculan a partir de ello los valores medios para q.

Las fosfonatoaminas son preferiblemente compuestos de la fórmula (V)

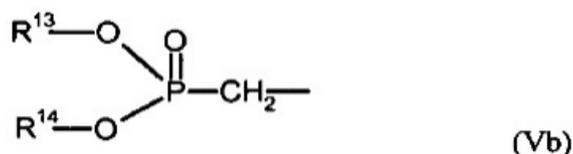


en la que

A representa un radical de la fórmula (Va)



o (Vb)



- 5 representando R11 y R12 independientemente entre sí alquilo C1-C10 no sustituido o sustituido o arilo C6 a C10 no sustituido o sustituido,
representando R13 y R14 independientemente entre sí alquilo C1-C10 no sustituido o sustituido o arilo C6 a C10 no sustituido o sustituido, o
representando R13 y R14 juntos alquilenos de C3 a C10 no sustituido o sustituido,
significando y los valores numéricos 0, 1 o 2 y
10 representando B1 independientemente hidrógeno, eventualmente alquilo de C2 a C8 halogenado, arilo de C6 a C10 no sustituido o sustituido.

Representando B1 preferiblemente de manera independiente hidrógeno, etilo, n o isopropilo, que pueden estar sustituidos por halógeno, arilo de C6 a C10 no sustituido o sustituido por alquilo de C1 a C4 y/o halógeno, particularmente fenilo o naftilo.

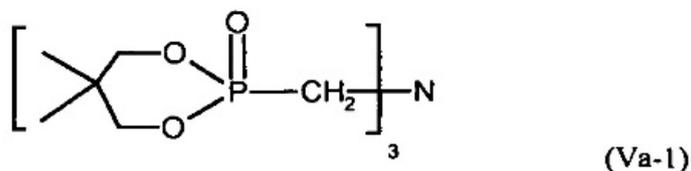
- 15 El alquilo representa en R11, R12, R13 y R14 independientemente de manera preferida metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-, iso-, sec. o terc.-butilo, pentilo o hexilo.

El alquilo sustituido representa en R11, R12, R13 y R14 independientemente de manera preferida alquilo de C1 a C10 sustituido por halógeno, particularmente metilo mono o disustituido, etilo, n-propilo, isopropilo, n-, iso-, sec. o terc.-butilo, pentilo o hexilo.

- 20 El arilo de C6 a C10 representa en R11, R12, R13 y R14 independientemente de manera preferida fenilo, naftilo o binaftilo, en particular, o-fenilo, o-naftilo, o-binaftilo, que pueden estar sustituidos por halógeno (en general, mono-, di- o trisustituido).

R13 y R14 pueden formar junto con los átomos de oxígeno a los que están unidos directamente y el átomo de fósforo, una estructura anular.

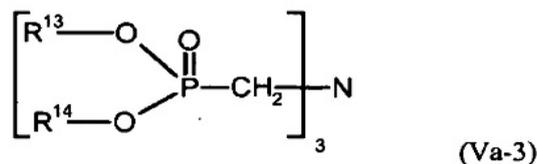
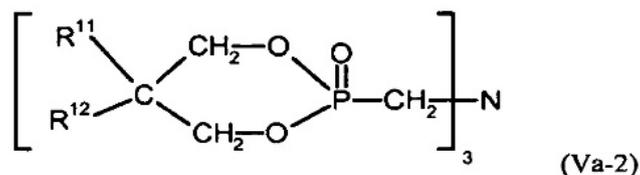
- 25 Se nombran a modo de ejemplo y preferiblemente: 5,5,5',5'',5'''-hexametiltris(1,3,2-dioxafosforinano-metano)amino-2,2',2''-trióxido de la fórmula (Va-1)



- 30 1,3,2-dioxafosforinano-2-m etanamina, N-butilo-N[(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano-2-il)metil]-5,5-dimetil-, P, 2-dióxido; 1,3,2-dioxafosforinano-2-metanamina, N-[[5'5'-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano-2-il) metil]-5,5-dimetil-N-fenil-, P,2-dióxido; 1,3,2-dioxafosforinano-2-metanamina, N,N-dibutil-5,5-dimetil-, 2-óxido, 1,3,2-dioxafosforinano-2-metanamina, N-[(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano-2-il)metil]-N-etil-5,5-dimetil-, P,2-dióxido, 1,3,2-dioxafosforinano-2-metanamina, N-butilo-N-[(5,5-diclorometil-1,3,2-dioxafosforinano-2-il)-metil]-5,5-di-clorometil-, P,2-dióxido, 1,3,2-dioxafosforinano-2-metanamina, N-[(5,5-di-clorometil-1,3,2-dioxafosforinano-2-il)metil]-5,5-di-clorometil-N-fenil-, P,2-dióxido; 1,3,2-dioxafosforinano-2-metanamina, N,N-di-(4-clorobutilo)-5,5-dimetil-2-óxido; 1,3,2-dioxafosforinano-2-metanamina, N-[(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinano-2-il)metano]-N-(2-cloroetil)-5,5-di(clorometil)-, P2-dióxido.

También se prefieren:

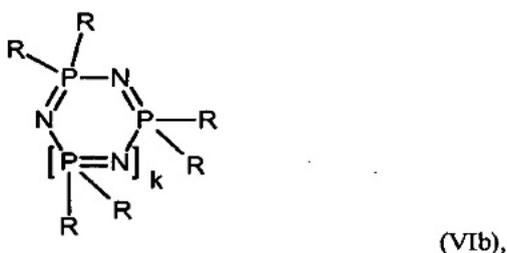
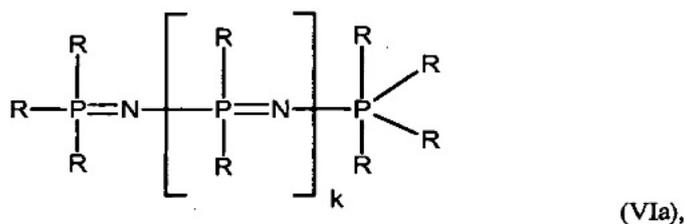
Los compuestos de fórmula (Va-2) o (Va-3)



teniendo R11, R12, R13 y R14 los significados indicados anteriormente.

Son particularmente preferidos los compuestos de la fórmula (Va-2) y (Va-1). La producción de la fosfonatamina se describe por ejemplo, en el documento de patente US 5 844 028.

- 5 Los fosfacenos son compuestos de las fórmulas (VIa) y (VIb)



- 10 siendo R respectivamente igual o diferente y representando amino, respectivamente en su caso alquilo de C1 a C8 halogenado, preferiblemente halogenado con flúor, o alcoxi de C1 a C8, cicloalquilo de C5 a C6 sustituido respectivamente en su caso por alquilo, preferiblemente alquilo de C1 a C4, y/o halógeno, preferiblemente cloro y/o bromo, arilo de C6 a C20, preferiblemente fenilo o naftilo, ariloxi de C6 a C20, preferiblemente fenoxi, naftiloxi, o aralquilo de C7 a C12, preferiblemente fenilalquilo C1-C4, representando k 0 o un número de 1 a 15, preferiblemente un número de 1 a 10.

Se mencionan como ejemplos propoxifosfaceno, fenoxifosfaceno, metilfenoxifosfaceno, aminofosfaceno y fluoralquilo fosfaceno. Se prefiere fenoxifosfaceno.

- 15 Los fosfacenos pueden utilizarse solos o como mezcla. El radical R puede ser siempre igual o 2 o más radicales de las fórmulas (VIa) y (VIb) pueden ser diferentes. Los fosfacenos y su producción se describen por ejemplo, en los documentos EP-A 728 811, DE-A 1 961 668 y WO 97/40092.

Los medios ignifugantes pueden utilizarse solos o en cualquier mezcla entre sí o en una mezcla con otros medios ignifugantes.

- 20 Además de ello, las composiciones ignífugas comprenden en una forma de realización preferida los medios ignifugantes mencionados anteriormente en combinación con al menos un medio antigoteo seleccionado de las clases de sustancias de las poliolefinas fluoradas, las siliconas, así como las fibras de aramida. De manera particularmente preferida se utilizan polímeros de politetrafluoroetileno como medios antigoteo.

Producción de las masas moldeadas y cuerpos moldeados

5 Las masas moldeadas termoplásticas según la invención se producen mezclando los correspondientes componentes de una manera conocida y se combinan por fusión y se extruden por fusión a temperaturas de 180°C a 350°C, preferiblemente de 220 a 320°C, de manera particularmente preferida de 230 a 300°C en unidades convencionales, tales como mezcladores internos, extrusoras y extrusoras de doble tornillo.

La mezcla de los componentes individuales puede llevarse a cabo de manera conocida ya sea sucesiva o simultáneamente, y tanto a aproximadamente 20°C (temperatura ambiente) como también a una temperatura superior.

10 En una forma de realización preferida, el componente B1 o una cantidad parcial del componente B1 se transforma primeramente en un primer paso con el componente B3 o una cantidad parcial del componente B3 en un compuesto previo y en un segundo paso se produce la composición según la invención utilizando el compuesto previo producido de esta manera.

15 En una forma de realización particularmente preferida, en el primer paso se combinan el polímero de injerto B1 o una cantidad parcial del componente B1 con el componente B3 o una cantidad parcial del componente B3 dando lugar a un compuesto previo de baja emisión mediante combinación en desgasificación al vacío. Es particularmente ventajoso utilizar en esta combinación mediante desgasificación el componente B1 en estado húmedo (es decir, en presencia de agua). Este tipo de procedimientos se describen por ejemplo, en los documentos EP 0 768 157 A1 y EP 0 867 463 A1. Son particularmente adecuados los compuestos previos cuyo contenido total de compuestos orgánicos volátiles es de menos de 1000 mg/kg, preferiblemente de menos de 800 mg/kg, en particular, de menos de 500 mg/kg. En el segundo paso del procedimiento se mezclan de manera conocida el resto de los componentes y el compuesto previo y se combinan por fusión o se extruden por fusión a las temperaturas mencionadas anteriormente en unidades convencionales, tales como mezcladores internos, extrusoras y extrusoras de doble tornillo. En una forma de realización preferida se utiliza en este segundo paso del procedimiento, con el fin de una desgasificación adicional de componentes volátiles (como por ejemplo, monómeros residuales y disolventes residuales), una presión de <500 mbar, preferiblemente <400 mbar, particularmente <200 mbar (absolutos).

25 Es por consiguiente también tarea de la invención un procedimiento para la producción de composiciones según la invención de baja emisión.

30 Las masas moldeadas según la invención pueden utilizarse para la producción de cuerpos moldeados de cualquier tipo. Éstos se pueden producir mediante moldeo por inyección, extrusión y procedimiento de moldeo por soplado. Otra forma de procesamiento es la producción de cuerpos moldeados por embutición profunda a partir de placas o láminas producidas previamente.

35 Ejemplos de tales cuerpos moldeados son láminas, perfiles, piezas de carcasa de cualquier tipo, por ejemplo, para aparatos domésticos tales como exprimidores, máquinas de café, mezcladores; para equipos ofimáticos tales como monitores, pantallas planas, portátiles, impresoras, fotocopiadoras; placas, tubos, conductos de instalaciones eléctricas, ventanas, puertas y otros perfiles para el sector de la construcción (acabados interiores y los usos exteriores), así como componentes eléctricos y electrónicos tales como interruptores, enchufes y tomas de corriente, así como componentes de carrocería o interiores para vehículos comerciales, particularmente para el ámbito automotriz.

40 Las masas moldeadas según la invención también se pueden utilizar particularmente por ejemplo, para la producción de los siguientes cuerpos moldeados o piezas moldeadas: componentes de acondicionamiento interior de vehículos ferroviarios, barcos, aviones, autobuses y otros vehículos de motor, carcasas de aparatos eléctricos que comprenden pequeños transformadores, carcasas para aparatos para el procesamiento y la transmisión de información, carcasas y revestimientos de equipos médicos, equipos de masaje y carcasas para los mismos, vehículos de juguete para niños, elementos de pared planos, carcasas para instalaciones de seguridad, contenedores de transporte con aislamiento térmico, piezas moldeadas de grifería sanitaria y baño, rejillas de cubierta para aberturas de ventilación y carcasas para aparatos de jardín.

45 Las composiciones según la invención también son particularmente adecuadas para la producción de cuerpos moldeados o piezas moldeadas con exigencia de superficie clase A y acabado de alto brillo, que se someten eventualmente parcial o completamente a un paso de tratamiento de la superficie adicional mediante por ejemplo, pintura, inyección de lámina posterior, metalización mediante aplicación de vapor al vacío o galvanización.

50 Con "de alto brillo" se entiende en el sentido de la presente invención un grado de brillo determinado por reflexión de acuerdo con DIN 67530 en un ángulo de medición de 60° de al menos 95, preferiblemente de al menos 97, de manera particularmente preferida de al menos 99. También son objeto de la invención por lo tanto cuerpos moldeados o piezas moldeadas a partir de las composiciones según la invención con acabado de alto brillo total o parcial, que se someten eventualmente parcial o totalmente a un paso de tratamiento de la superficie adicional mediante por ejemplo, pintura, inyección de lámina posterior, mediante aplicación de vapor al vacío o galvanización.

Ejemplos**Componente A1**

Polycarbonato lineal basado en bisfenol A con un peso molecular promedio en peso M_w de 28 kg/mol (determinado por GPC en cloruro de metileno a 25°C con polycarbonato como estándar).

5 Componente B1-1

Compuesto previo a partir de 50 % en peso de un polimerizado de injerto del tipo ABS, producido mediante procedimiento de polimerización en emulsión, con una proporción A:B:S de 12:50:38 % en peso y 50 % en peso de un copolimerizado de estireno-acrilonitrilo, producido mediante procedimiento de polimerización en masa, con una proporción de estireno-acrilonitrilo de 76:24 % en peso y con un peso molecular promedio en peso medido por GPC en dimetilformamida a 20° con poliestireno como estándar, M_w de 100 kg/mol. El polimerizado de injerto utilizado para la producción del compuesto previo se precipitó en un medio básico utilizando sulfato de magnesio como medio precipitante, y comprende debido a la producción como metales alcalinos y alcalinotérreos 680 ppm de magnesio, 15 ppm de calcio, 130 ppm de potasio y 35 ppm de sodio.

La determinación del contenido de metales alcalinos y alcalinotérreos en los polimerizados de injerto en emulsión según el componente B1-1 y B1-2 se llevó a cabo como se describe anteriormente.

Componente B1-2

Compuesto previo a partir de 50 % en peso de un polimerizado de injerto del tipo ABS, producido mediante procedimiento de polimerización en emulsión, con una proporción A:B:S de 12:54:34 % en peso y 50 % en peso de un copolimerizado de estireno-acrilonitrilo, producido mediante procedimiento de polimerización en masa, con una proporción de estireno-acrilonitrilo de 76:24 % en peso y con un peso molecular promedio en peso medido por GPC en dimetilformamida a 20° con poliestireno como estándar, M_w de 100 kg/mol. El polimerizado de injerto utilizado para la producción del compuesto previo se precipitó en un medio básico utilizando sulfato de magnesio como medio precipitante, y comprende debido a la producción como metales alcalinos y alcalinotérreos 700 ppm de magnesio, 10 ppm de calcio, 100 ppm de potasio y 110 ppm de sodio.

25 Componente B2

Polimerizado de injerto del tipo ABS modificado con n-butilacrilato, producido mediante procedimiento de polimerización en masa, con una proporción A:B:S de 21:10:65 % en peso y con un contenido de n-butilacrilato de 4 % en peso. El valor D50 del perímetro de las partículas de injerto determinado por ultracentrifugación es de 0,5 μm . La base de injerto en el que se basa el polimerizado de injerto es un caucho de copolímero de bloque de estireno-butadieno (SBR). El contenido de gel del polimerizado de injerto medido en acetona se encuentra en 20 % en peso. El peso molecular promedio en peso medido por GPC en dimetilformamida a 20°C con poliestireno como estándar M_w del SAN modificado con n-butilacrilato libre, es decir, no unido químicamente al caucho o incluido en las partículas del caucho en forma no soluble en acetona es de 110 kg/mol.

Componente B3

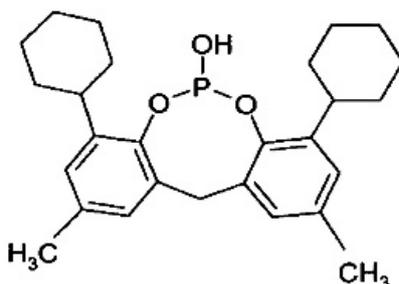
35 Copolimerizado de estireno-acrilonitrilo producido mediante procedimiento de polimerización en masa, con una proporción de estireno-acrilonitrilo de 76:24 % en peso y con un peso molecular promedio en peso medido por GPC en dimetilformamida a 20°C con poliestireno como estándar, M_w de 100 kg/mol.

Componente C1

Tetraestearato de pentaeritritol como medio lubricante/de desmoldeo

40 Componente C2

Éster de ácido fosforoso de bis-(2-hidroxi-3-ciclohexil-5-metil-fenil)-metano con la fórmula



Componente C3

Estabilizador térmico, Irganox 1076, BASF (Ludwigshafen, Alemania)

Producción de los cuerpos de prueba y prueba

- 5 La producción de las composiciones se llevó a cabo en un extrusor de doble tornillo ZSK25 de la empresa Coperion Weener & Pfeleiderer (Stuttgart, Alemania) a una temperatura de fusión de 260°C y mediante la aplicación de una presión inferior de 100 mbar (absolutos). Los granulados resultantes de la correspondiente combinación fueron procesados en una máquina de moldeo por inyección (empresa Arburg) a temperaturas de fusión de 260°C y una temperatura de herramienta de 80°C dando lugar a placas de la dimensión de 150 mm x 105 mm x 2 mm. En este caso se utilizó una herramienta pulida con alto brillo.
- 10 Estas placas se expusieron directamente tras el moldeo por inyección (es decir, sin pasos de tratamiento de la superficie/revestimiento adicionales) durante 3 días a 40°C y 90°C a una atmósfera de aire con una humedad del aire relativa de al menos 95 %.
- 15 Esto fue seguido de una inspección visual por 3 expertos independientes, por analogía con el esquema de evaluación descrito en la norma DIN EN ISO 4628-2 para la evaluación del grado de formación de burbujas según la cantidad y tamaño de los daños. De acuerdo con la norma DIN EN ISO 4628-2, el grado de formación de burbujas se evalúa con una clasificación en la nomenclatura "xSy", siendo x una indicación sobre la cantidad de los daños de las burbujas e y una indicación sobre su tamaño. En la norma DIN En ISO 4628-2 se presentan imágenes de grados de formación de burbujas con x e y respectivamente independientes entre sí de 2-5, que se utilizan para la calibración en la inspección visual. Los daños que muestran menos defectos de las burbujas visibles de lo que se indica para x=2 en la norma DIN EN ISO 4628-2, se valoran con x=1. Análogamente, los daños que muestran defectos de las burbujas visibles más pequeños, pero visualmente aún sin ayudas (lupa/microscopio), que para y=2 en la norma DIN EN ISO 4628-2, se valoran con y=1. Si no hay defectos de burbuja visualmente visibles sin ayudas, entonces la valoración es "0".
- 20

Tabla 1: ejemplos

Composición	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1
A1	60,35	60,35
B1-1		23,16
B1-2	23,16	
B2	8,90	8,90
B3	6,53	6,53
C1	0,74	0,74
C2	0,12	0,12
C3	0,20	0,20
Na/Mg	0,17	0,05
Na/(Mg+Ca)	0,16	0,05
Propiedades		
Valoración tras condiciones de almacenamiento cálido y húmedo a 40°C	0	1S1 – 2S2
Valoración tras condiciones de almacenamiento cálido y húmedo a 90°C	1S1	2S2 - 3S3

25

REIVINDICACIONES

1. Composiciones poliméricas comprendiendo
- 5 A) de 0 a 98 partes en peso referido a la suma de A y B, de uno o de una mezcla de varios polímeros termoplásticos diferentes de B y
B) de 2 a 100 partes en peso, referido a la suma de A y B, a partir de
- B1) al menos un polimerizado de injerto producido mediante el procedimiento de polimerización en emulsión,
B2) opcionalmente al menos un polimerizado de injerto producido en el procedimiento de polimerización en masa, en suspensión o en solución,
B3) opcionalmente al menos un (co)polimerizado de vinilo libre de caucho, y
- 10 C) de 0 a 30 partes en peso de al menos un aditivo de polímero disponible comercialmente,
- sumando la suma de las partes en peso de A y B 100,
caracterizadas porque
- (i) el polimerizado de injerto según el componente B1 producido mediante procedimiento de polimerización en emulsión se precipitó con al menos una sal alcalinotérrica seleccionada del grupo de las sales de magnesio o de calcio en un medio básico ($\text{pH} > 7$), y
- 15 (ii) el polimerizado de injerto según el componente B1 producido mediante procedimiento de polimerización en emulsión contiene condicionado por la producción al menos una sal de sodio y al menos una sal alcalinotérrica según (i), presentándose los iones metálicos en la proporción molar $\text{Na}/(\text{Mg}+\text{Ca})$ de al menos 0,10 y como máximo de 1,0.
- 20 2. Composiciones poliméricas según la reivindicación 1, comprendiendo
- A) de 1 a 95 partes en peso, referido a la suma de A y B,
B) de 5 a 99 partes en peso, referido a la suma de A y B,
C) de 0,1 a 20 partes en peso, referido a la suma de A y B.
3. Composiciones poliméricas según la reivindicación 1, comprendiendo
- 25 A) de 30 a 85 partes en peso, referido a la suma de A y B,
B) de 15 a 70 partes en peso, referido a la suma de A y B,
C) de 0,3 a 7 partes en peso, referido a la suma de A y B.
4. Composiciones poliméricas según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** el polimerizado de injerto según el componente B1 comprende sodio y al menos un elemento seleccionado de calcio y magnesio en una proporción molar $\text{Na}/(\text{Mg}+\text{Ca})$ de al menos 0,15 y como máximo 0,5.
- 30 5. Composiciones poliméricas según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** el componente B1 comprende más de 100 ppm y menos de 2000 ppm de magnesio y/o calcio.
6. Composiciones poliméricas según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** las sales de magnesio o de calcio se seleccionan del grupo de los sulfatos y cloruros.
- 35 7. Composiciones poliméricas según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** la sal alcalinotérrica es sulfato de magnesio.
8. Composiciones poliméricas según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** la sal de sodio en el componente B1 se selecciona del grupo que comprende sulfato de sodio, cloruro de sodio y sales de sodio del ácido fosfórico.
- 40 9. Composiciones poliméricas según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** la composición comprende como componente C al menos un representante seleccionado del grupo que consiste en medios ignífugantes, sinergistas ignífugantes, aditivos de inhibición de humo, medios antigoteo, medios lubricantes y de desmoldeo internos y externos, medios excipientes de fluidez, medios antiestáticos, aditivos de conductividad, estabilizadores de UV, estabilizadores de luz, estabilizadores térmicos, antioxidantes, inhibidores de transesterificación, estabilizadores de hidrólisis, aditivos antibacterianos, aditivos de mejora de la resistencia a los arañazos, absorbentes de IR, aclaradores ópticos, aditivos fluorescentes, medios de carga y de refuerzo, ácidos, así como colorantes y pigmentos.
- 45 10. Composiciones poliméricas según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** el componente B consiste en al menos dos componentes seleccionados del grupo consistente en B1, B2 y B3.
- 50 11. Composiciones poliméricas según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** el polímero termoplástico según el componente A se selecciona del grupo que comprende los policarbonatos, carbonatos de

poliéster, poliésteres, así como mezclas de los mismos.

12. Procedimiento para la producción de polímeros de injerto B1 para su uso en composiciones poliméricas según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el componente B1 se precipita con una solución acuosa que contiene al menos una sal de magnesio y/o de calcio y al menos una sal de sodio.
- 5 13. Procedimiento para la producción de polímeros de injerto B1 para su uso en composiciones poliméricas según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el componente B1 se precipita con una solución acuosa que comprende al menos una sal de magnesio y/o de calcio, y en un paso de procedimiento posterior a esta precipitación se añade una solución acuosa de una sal de sodio a la dispersión de coágulo obtenida de este modo, antes de que el coágulo se separe del agua o se seque.
- 10 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 y 13, **caracterizado porque** las soluciones acuosas no presentan componentes sólidos.
- 15 15. Cuerpos moldeados o piezas moldeadas a partir de una composición polimérica según una de las reivindicaciones 1 a 11 con superficie de clase A y acabado de alto brillo parcial o total, **caracterizados por** un grado de brillo en estos intervalos de alto brillo de al menos 95, determinado por reflexión según la norma DIN 67530 con un ángulo de medición de 60°, que dado el caso pueden haber sido sometidos parcial o totalmente a un paso de tratamiento de la superficie adicional, **mediante** por ejemplo, lacado, inyección posterior de lámina, metalización mediante aplicación de vapor al vacío o galvanización.