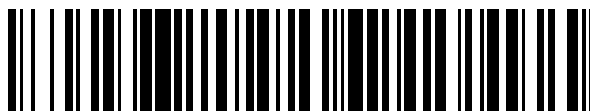


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 626 593**

51 Int. Cl.:

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 5/523 (2006.01)

C08K 7/26 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

C08L 83/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2010 PCT/EP2010/069833**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2011 WO11073290**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2010 E 10795324 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 2513216**

54 Título: **Composiciones de policarbonato para moldear resistentes al rayado y al impacto, que tienen buenas propiedades mecánicas II**

30 Prioridad:

18.12.2009 DE 102009059074

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

25.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ECKEL, THOMAS;
TASCHNER, VERA;
FELDERMANN, ACHIM y
THUERMER, BURKHARD**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 626 593 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 para moldear resistentes al rayado y al impacto, que tienen buenas propiedades mecánicas II

5 La presente invención se refiere composiciones de policarbonato (PC) resistentes al rayado y al impacto y a composiciones para moldear que tienen buenas propiedades mecánicas, así como una elevada resistencia a productos químicos, a un procedimiento para su preparación, y a su uso en la producción de artículos moldeados, en particular de envolturas para dispositivos de pantalla plana.

10 El documento JP-A 05-070653 describe esferas de vidrio huecas que tienen una elevada resistencia a la compresión como aditivo en composiciones para moldear de ABS modificadas con maleimida. Las composiciones para moldear tienen una densidad reducida, un elevado módulo flexural y una buena resistencia a la distorsión térmica. No se describen efectos ventajosos sobre la resistencia de la línea de junta, la resistencia a productos químicos ni una mayor resistencia al rayado.

15 El documento EP-A 391 413 describe el uso del talco como carga en un policarbonato modificado al impacto. No se describen influencias sobre la resistencia al rayado ni sobre el comportamiento de procesamiento. No se describen efectos positivos de este aditivo sobre la resiliencia ni sobre la resistencia de la línea de junta.

20 El documento JP-A 01-104637 describe mezclas de polipropileno cristalino y polipropileno modificado, a las cuales se le ha añadido partículas de $Al_2O_3-SiO_2$. Comparado con una correspondiente mezcla con talco, se obtiene una mayor resistencia al rayado con un módulo flexural reducido por medio de estas partículas. No se describen efectos sobre la resistencia de la línea de junta ni sobre la resistencia a productos químicos por medio de la adición de partículas de aluminosilicato.

El documento JP 2003-326623 describe láminas de múltiples capas de policarbonato, en las que se proporciona una capa intermedia para el aislamiento frente al calor y al sonido, con esferas cerámicas huecas. Sin embargo, las esferas no están presentes en una mezcla con el policarbonato y otros polímeros, tales como, por ejemplo, ABS.

25 El documento EP 2087478 A1 describe composiciones de policarbonato con cargas modificadas al impacto que presentan mayores demandas en términos de propiedades mecánicas y comportamiento de flujo mejorado, y dichas composiciones se obtienen mediante la adición de esferas cerámicas huecas. Sin embargo, no se describe la influencia de estos aditivos sobre la resistencia al impacto y/o la resistencia de la línea de junta.

30 El documento US 20080103267A1 describe mezclas de policarbonato, pequeñas cantidades de un copolímero de SAN y preparaciones de poliorganosiloxano/sílice específicas para composiciones transparentes para moldear. Sin embargo, estas composiciones no contienen modificadores del impacto y, por esta razón, la resistencia al impacto y la resistencia de la línea de junta de estas composiciones son inadecuadas.

35 El documento US 2007/282045 A1 desvela que se ha descubierto que una composición termoplástica que comprende del 30 al 93% en peso de un policarbonato aromático, del 0,5 al 20% en peso de un modificador del impacto, del 0 al 25% en peso de un copolímero de vinilo aromático, del 6 al 35% en peso de una carga mineral, y del 0,01 al 4% en peso de un organohidrosiloxano o un copolímero que comprende un organohidrosiloxano y un polisiloxano, basados en el peso total de la composición, muestra propiedades mecánicas mejoradas y otras características, y menos degradación que las composiciones termoplásticas con cargas sin organohidrosiloxanos. La composición comprende opcionalmente un ácido o una sal de ácido. Puede formarse un artículo moldeando, extrusionando, dando forma o conformando dicha composición para formar el artículo.

40 El documento US 2009/111943 A1 desvela una composición termoplástica que comprende, basándose en el peso total de la composición termoplástica, del 0,1 al 30% en peso de una composición de carga inorgánica que comprende un material compuesto de carga inorgánica-poliorganosiloxano; hasta 80% en peso de un policarbonato; y del 1 al 25% en peso de un modificador del impacto. Se describen procedimientos para preparar la composición y artículos que comprenden las composiciones.

45 El documento EP 0752448 A2 desvela que la resistencia al impacto de una composición para moldear termoplástica que contiene polímeros termoplásticos seleccionados del grupo que comprende policarbonato aromático, y (co)poliéster termoplástico, poliamida y copolímero, mejora tras la incorporación en su interior de un polvo de goma de silicona concreto. El polvo de goma de silicona, añadido a un nivel de aproximadamente 1 a 25, contiene una mezcla de (a) un polidiorganosiloxano, y (b) una carga de sílice finamente dividida.

50 El documento US 6664313 B2 se refiere a una composición de resina de policarbonato que comprende 100 partes en peso de una resina de policarbonato aromática (a), de 3 a 30 partes en peso de óxido de titanio (b), de 0,01 a 9 partes en peso de sílice (c1), de 0,01 a 9 partes en peso de un polímero de poliorganosiloxano (c2), y de 0,1 a 5

partes en peso de politetrafluoroetileno (d).

El documento US 2008/132618 A1 desvela una composición para moldear termoplástica que presenta buenas propiedades mecánicas, así como de procesabilidad. La composición, que contiene policarbonato aromático y/o poli(éster-carbonato) aromático, polímero de injerto modificado con caucho y una pluralidad de esferas cerámicas huecas, resulta adecuada para fabricar artículos moldeados que se caracterizan por un buen comportamiento ESC y puntuación de inflamabilidad.

Un objeto de la presente invención consiste en proporcionar una composición para moldear que se distingue por una combinación de propiedades de muy buenas propiedades mecánicas cuando se somete rápidamente a un impacto, tal como una elevada resiliencia, así como por una resistencia buena a productos químicos (comportamiento ESC) y de resistencia a la distorsión térmica, a la par que presenta una resistencia al rayado sistemáticamente elevada. Las composiciones para moldear preferentemente deben ser piroresistentes y deben cumplir los requisitos de UL94 con V-0 incluso en el caso de un espesor muy fino de la pared (concretamente, espesor de la pared de 1,5 mm).

La invención también proporciona procedimientos para la preparación de las composiciones para moldear, y el uso de las composiciones para moldear para la producción de artículos moldeados.

Las composiciones para moldear según la invención pueden emplearse en la producción de artículos moldeados de cualquier tipo. Los artículos moldeados pueden producirse por medio de procedimientos de moldeo por inyección, extrusión y moldeo por soplado. Otra forma de procesamiento es la producción de artículos moldeados mediante embutición profunda a partir de láminas o películas previamente producidas.

Los ejemplos de dichos artículos moldeados son películas, perfiles, partes para envolturas de cualquier tipo, por ejemplo, para aparatos domésticos, tales como licuadoras, cafeteras, mezcladores; para equipamiento de oficinas, tales como monitores, pantallas planas, libretas, impresoras, fotocopiadoras; láminas, tubos, conductos para instalaciones eléctricas, ventanas, puertas y otros perfiles para el sector de la construcción (accesorios para el interior y aplicaciones para el exterior), así como partes para ingeniería electrónica y eléctrica, tales como interruptores, enchufes y tomacorrientes, así como componentes de la carrocería e interiores de vehículos comerciales, en particular para el sector automotriz.

En particular, las composiciones para moldear según la invención también pueden usarse, por ejemplo, en la producción de los siguientes vaciados o artículos moldeados: partes para el acabado interior de trenes, barcos, aviones, autobuses y otros vehículos a motor, envolturas para dispositivos eléctricos que contienen transformadores pequeños, envolturas para dispositivos para el procesamiento y la transmisión de información, envolturas y cubiertas para dispositivos médicos, dispositivos de masaje y sus envolturas, vehículos de juguete para niños, paneles para paredes prefabricados, envolturas para dispositivos de seguridad, recipientes de transporte termoaislados, vaciados para accesorios para sanitarios y cuartos de baño, rejillas protectoras para aberturas de ventiladores, y envolturas para equipamiento de jardinería.

Se ha descubierto, de modo sorprendente, que el perfil de propiedades deseado lo ofrecen composiciones que comprenden:

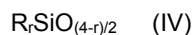
A) de 10 a 90 partes en peso, preferentemente de 50 a 85 partes en peso, en particular preferentemente de 60 a 75 partes en peso de un policarbonato aromático y/o poli(éster-carbonato) aromático,

B) de 0,5 a 30,0 partes en peso, preferentemente de 1,0 a 25,0 partes en peso, más preferentemente de 2,0 a 20,0 partes en peso, en particular preferentemente de 4,0 a 9,0 partes en peso de un polímero de injerto modificado con caucho,

C) de 0 a 40,0 partes en peso, preferentemente de 1,0 a 30,0 partes en peso, en particular preferentemente de 1,5 a 10,0 partes en peso de un (co)polímero de vinilo (C.1) y/o poli(tereftalato de alquileno) (C.2),

D) de 0,1 a 10,0 partes en peso, preferentemente de 0,3 a 8,0 partes en peso, más preferentemente de 0,5 a 6,0 partes en peso, aún más preferentemente de 1,0 a 6,0 partes en peso, y en particular preferentemente de 2,0 a 5,0 partes en peso de un granulado de poliorganosiloxano/carga, que comprende al menos un poliorganosiloxano (D.1) y de 1 a 200 partes en peso, basado en 100 partes en peso del poliorganosiloxano (D.1), de una carga de refuerzo (D.2),

que se caracteriza porque los poliorganosiloxanos (D.1) del componente (D) consisten en unidades con la fórmula general (IV)



en la que

- R se selecciona del grupo que comprende el radical vinilo, alilo, metililo, 1-propenilo, 1-butenilo, 1-

pentenilo, los radicales 5-hexenilo, butadienilo, hexadienilo, ciclopentenilo, ciclopentadienilo, ciclohexenilo, etinilo, propargilo, 1-propinilo, metilo, 3-cloropropilo, 3,3,3-trifluoropropilo, perfluorohexiletilo, p-clorofenilo y p-clorobencilo,

- r es 0, 1, 2 o 3, y

5 - el valor numérico promedio de r está dentro de un intervalo de 1,9 a 2,1,

que se caracteriza porque los poliorganosiloxanos del componente D tienen un peso molecular medio M_n de 200.000 g/mol a 800.000 g/mol,

que se caracteriza porque la carga de refuerzo (D.2) se selecciona del grupo que comprende sílices pirógenas y precipitadas que tienen una superficie específica BET de al menos 50 m²/g (según la norma DIN 66131/2),

10 E) de 0 a 20,0 partes en peso, preferentemente de 1,0 a 15,0 partes en peso, y en particular preferentemente de 30,0 a 12,0 partes en peso de un compuesto inorgánico que presenta una dureza Mohs de al menos 2,5 seleccionado del grupo que comprende silicatos, aluminosilicatos, carburos, nitruros, en particular nitruro de boro, carburo de silicio, carburo de wolframio, carburo de boro, y óxido de cerio, caolín y óxido de aluminio (corindón),

15 F) de 0 a 20,0 partes en peso, preferentemente de 1,0 a 18,0 partes en peso, más preferentemente de 2,0 a 16,0 partes en peso, en particular preferentemente de 3,0 a 15,0 partes en peso de al menos un agente ignífugo que contiene fósforo,

20 G) de 0 a 10,0 partes en peso, preferentemente de 0,5 a 8,0 partes en peso, en particular preferentemente de 1,0 a 6,0 partes en peso de al menos otro aditivo seleccionado del grupo que comprende sinérgicos ignífugos, agentes antigoteo, lubricantes y agentes de desprendimiento del molde, agentes nucleantes, estabilizantes, antiestáticos, colorantes y pigmentos,

estando todas las partes en peso de la presente solicitud normalizadas, de modo que la suma de las partes en peso de todos los componentes A+B+C+D+E+F+G en la composición es 100.

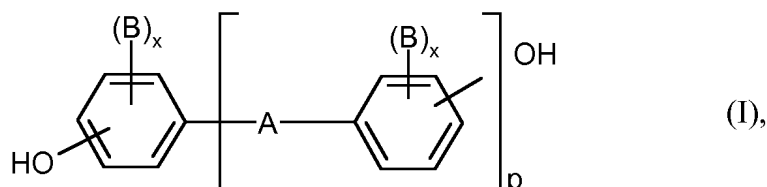
25 En una realización concreta, los compuestos inorgánicos, en particular los aluminosilicatos, están presentes en forma de esferas huecas.

Componente A

30 Los policarbonatos aromáticos y/o poli(éster-carbonato) aromáticos según el componente A que son adecuados según la invención son conocidos en la bibliografía o pueden prepararse mediante procedimientos conocidos en la bibliografía (para la preparación de policarbonatos aromáticos, véase, por ejemplo Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 y los documentos DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; para la preparación de poli(éster-carbonato) aromáticos véase, por ejemplo, el documento DE-A 3 007 934).

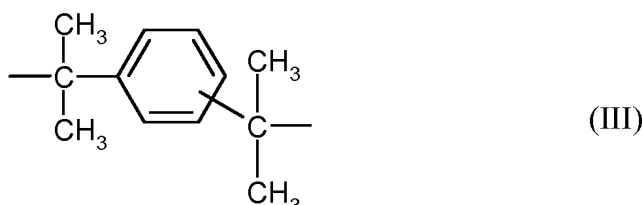
35 La preparación de policarbonatos aromáticos se realiza, por ejemplo, mediante la reacción de difenoles con haluros de ácidos carbónicos, preferentemente fosgeno y/o con dihaluros de ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferentemente dihaluros del ácido bencendicarboxílico, según el procedimiento interfacial, opcionalmente empleando terminadores de cadena, por ejemplo monofenoles, y opcionalmente empleando agentes de ramificación que tengan una funcionalidad de tres o más de tres, por ejemplo trifenoles o tetrafenoles. También es posible la preparación mediante un procedimiento de polimerización en estado fundido mediante la reacción con difenoles, por ejemplo carbonato de difenilo.

40 Los difenoles para la preparación de policarbonatos aromáticos y/o poli(éster-carbonato) aromáticos son preferentemente los que tienen la fórmula (I):



en la que

45 A es un enlace sencillo, alquilenos C₁ a C₅, alquilideno C₂ a C₅, cicloalquilideno C₅ a C₆, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, arileno C₆ a C₁₂, a los cuales pueden condensarse otros anillos aromáticos que opcionalmente contengan heteroátomos, o un radical de fórmula (II) o (III):



B	es, en cada caso, alquilo C ₁ a C ₁₂ , preferentemente metilo, halógeno, preferentemente cloro y/o bromo,
5	x es, independientemente entre sí, 0, 1 o 2,
p	es 1 o 0, y
R ⁵ y R ⁶	pueden seleccionarse individualmente para cada X ¹ y son, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C ₁ a C ₆ , preferentemente hidrógeno, metilo o etilo,
X ¹	es carbono y
10	m es un número entero de 4 a 7, preferentemente 4 o 5, con la condición de que, sobre al menos un átomo X ¹ , R ⁵ y R ⁶ son simultáneamente alquilo.

Los difenoles preferidos son hidroquinona, resorcinol, 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, y sus derivados bromados y/o clorados en el anillo.

Los difenoles particularmente preferidos son 4,4'-dihidroxidifenilo, bisfenol A, 2,4-bis(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenilo)-3,3,5-trimetilciclohexano, sulfuro de 4,4'-dihidroxifenilo, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona y sus derivados di- y tetrabromados o clorados, tales como, por ejemplo, 2,2-bis(3-cloro-4-dihidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-dihidroxifenil)-propano o 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-dihidroxifenil)-propano. Se prefiere en particular el 2,2-bis-(4-dihidroxifenil)-propano (bisfenol A). Los difenoles pueden utilizarse por sí solos o en forma de mezclas arbitrarias. Los difenoles son conocidos en la bibliografía o pueden obtenerse según procedimientos conocidos en la bibliografía.

Los terminadores de cadena adecuados para la preparación de policarbonatos aromáticos termoplásticos son, por ejemplo, fenol, p-clorofenol, p-terc-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, pero también alquilfenoles de cadena larga, tales como 4-[2-(2,4,4-trimetilfenil)]-fenol, 4-(1,3-tetrametilbutil)-fenol según el documento DE-A 2 842 005, o monoalquilfenol o dialquilfenoles que tienen un total de 8 a 20 átomos de carbono en los sustituyentes alquilo, tales como 3,5-di-terc-butilfenol, p-isooctilfenol, p-terc-octilfenol, p-dodecilfenol y 2-(3,5-dimetilheptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol. La cantidad de terminadores de cadena que se va a utilizar en general es de 0,5% molar a 10% molar, basado en la suma molar de los difenoles empleados en un caso concreto.

Los policarbonato aromáticos termoplásticos tienen unos pesos moleculares medios (promedio en peso M_w, medido mediante GPC (cromatografía de permeación en gel) con un patrón de policarbonato) de 10.000 a 200.000 g/mol, preferentemente de 15.000 a 80.000 g/mol, en particular preferentemente de 24.000 a 32.000 g/mol.

En una realización preferida, el componente A es una mezcla de un policarbonato lineal A1 a base de bisfenol A que tiene un peso molecular promedio en peso \bar{M}_w de 27.500 g/mol (determinado mediante una GPC en diclorometano con un patrón de policarbonato) y de un policarbonato lineal A2 a base de bisfenol A que tiene un peso molecular promedio en peso \bar{M}_w de 19.500 g/mol (determinado mediante una GPC en diclorometano con un patrón de policarbonato). Más preferentemente, la proporción de A1:A2 es de 1:3 a 3:1, en particular preferentemente de 1,0:1,5 a 1,5:1,0.

Los policarbonatos aromáticos termoplásticos pueden ramificarse de una manera conocida, preferentemente mediante la incorporación de 0,05 a 2,0% molar, basado en la suma de los difenoles utilizados, de compuestos que tienen una funcionalidad de tres o más de tres, por ejemplo, los que tienen tres o más grupos fenólicos. Se

prefiere el uso de policarbonatos lineales, más preferentemente a base de bisfenol A.

Son adecuados los homopolicarbonatos y los copolicarbonatos. Para la preparación de los copolicarbonatos del componente A según la invención, también es posible utilizar del 1 al 25% en peso, preferentemente del 2,5 al 25% en peso, basado en la cantidad total de difenoles que se van a utilizar, de polidiorganosiloxanos que tienen grupos hidroxiariloxi terminales. Estos son conocidos (documento US 3 419 634) y pueden prepararse según procedimientos conocidos en la bibliografía. También son adecuados los copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxanos; la preparación de copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxanos se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 3 334 782.

Los policarbonatos preferidos, además de los homopolicarbonatos de bisfenol A, son los copolicarbonatos de bisfenol A con hasta 15% molar, basándose en las sumas molares de los difenoles, de difenoles distintos de los mencionados como preferidos o particularmente preferidos, en concreto 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.

Los dihaluros de ácidos dicarboxílicos aromáticos para la preparación de poli(éster-carbonato) aromáticos son preferentemente los dicloruros de diácido del ácido isoftálico, ácido tereftálico, difenil éter del ácido 4,4'-dicarboxílico y ácido naftalen-2,6-dicarboxílico. Se prefieren particularmente las mezclas de dicloruros de diácido del ácido isoftálico y ácido tereftálico en una proporción de 1:20 a 20:1. En la preparación de los poli(éster-carbonato), también se emplea un haluro de ácido carbónico, preferentemente fosgeno, de modo concomitante, como derivado de ácido bifuncional.

Los terminadores de cadena adecuados para la preparación de los poli(éster-carbonato) aromáticos, además de los monofenoles ya mencionados, son también sus ésteres de ácido clorocarbónico y los cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos aromáticos, que pueden estar opcionalmente sustituidos con grupos alquilo C₁ a C₂₂ o con átomos de halógeno, así como los cloruros de ácidos monocarboxílicos C₂ a C₂₂ alifáticos.

La cantidad de terminadores de cadena es, en cada caso, del 0,1 al 10% molar, basado, en el caso de los terminadores de cadena fenólicos, en los moles de difenol, y, en el caso de los terminadores de cadena de cloruro de ácido monocarboxílico, en los moles de dicloruro de ácido dicarboxílico.

También pueden usarse uno o más ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos en la preparación de los poli(éster-carbonato) aromáticos.

Los poli(éster-carbonato) aromáticos pueden ser lineales y estar ramificados de una manera conocida (véanse, a este respecto, los documentos DE-A 2 940 024 y DE-A 3 007 934), y se prefieren los poli(éster-carbonato) lineales.

Como agentes de ramificación pueden utilizarse, por ejemplo, cloruros de ácido carboxílico que tengan una funcionalidad de tres o más, tales como tricloruro del ácido trimésico, tricloruro del ácido cianúrico, tetracloruro del ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico, tetracloruro del ácido 1,4,5,8-naftalentetracarboxílico o tetracloruro del ácido piromelítico, en cantidades del 0,01 al 1,0% molar (basado en los dicloruros de ácido dicarboxílico utilizados), o fenoles que tengan una funcionalidad de tres o más, tales como floroglucinol, 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-hidroxifenilisopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, 2,6-bis(2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxifenilisopropil]-fenoxi)-metano, 1,4-bis[4,4'-dihidroxitritenil]-metil]-benceno, en cantidades del 0,01 al 10% molar, basados en los difenoles utilizados. Los agentes de ramificación fenólicos pueden introducirse en un recipiente con los difenoles; los agentes de ramificación de cloruro de ácido pueden introducirse junto con los dicloruros de ácido.

El contenido en unidades estructurales de carbonato en los poli(éster-carbonato) aromáticos termoplásticos puede variarse según se desee. El contenido en grupos carbonato es preferentemente hasta 100% molar, en particular hasta 80% molar, en particular preferentemente hasta 50% molar, basado en la suma de los grupos éster y los grupos carbonato. Tanto los ésteres como los carbonatos contenidos en los poli(éster-carbonato) aromáticos pueden estar presentes en el producto de la policondensación en forma de bloques o distribuidos al azar.

Los policarbonatos aromáticos y poli(éster-carbonato) termoplásticos pueden emplearse por sí solos o en forma de una mezcla arbitraria.

Componente B

El componente B comprende uno o más polímeros injertados de

B.1 del 5 al 95% en peso, preferentemente del 20 al 90% en peso, en particular preferentemente del 30 al 60% en peso de al menos un monómero de vinilo sobre

B.2 del 95 al 5% en peso, preferentemente del 80 al 10% en peso, en particular preferentemente del 70 al 40% en peso de una o más bases de injerto que tienen unas temperaturas de transición vítrea $< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, en particular preferentemente $< -20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5 La base de injerto B.2 en general presenta un tamaño promedio de partícula (valor d_{50}) de 0,05 a 10,00 μm , preferentemente de 0,10 a 5,00 μm , más preferentemente de 0,20 a 1,00 μm , y en particular preferentemente de 0,25 a 0,50 μm .

Los monómeros B.1 son preferentemente mezclas de

10 B.1.1 de 50 a 99 partes en peso de compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el anillo (tales como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres de alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_8$) del ácido (met)acrílico (tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo) y

B.1.2 de 1 a 50 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados, tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo) y/o ésteres de alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_8$) del ácido (met)acrílico, tales como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo y/o derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo, anhídrido maleico.

15 Los monómeros B.1.1 preferidos se seleccionan de al menos uno de los monómeros estireno, α -metilestireno y metacrilato de metilo; los monómeros B.1.2 preferidos se seleccionan de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido maleico y metacrilato de metilo. Los monómeros particularmente preferidos son B.1.1 estireno y B.1.2 acrilonitrilo.

20 Las bases de injerto B.2 adecuadas para los polímeros injertados B son, por ejemplo, cauchos de dieno, cauchos de EP(D)M, es decir, los que tienen una base de etileno/propileno y, opcionalmente, dieno, acrilato, poliuretano, silicona, cloropreno y cauchos de etileno/acetato de vinilo.

25 Las bases de injerto B.2 preferidas son cauchos de dieno, por ejemplo, a base de butadieno e isopreno, o mezclas de cauchos de dieno o copolímeros de cauchos de dieno o sus mezclas con otros monómeros copolimerizables (por ejemplo, según B.1.1 y B.1.2), con la condición de que la temperatura de transición vítrea del componente B.2 sea $< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, en particular preferentemente $< -10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se prefiere en particular la goma de polibutadieno pura. La temperatura de transición vítrea se determina mediante una calorimetría diferencial dinámica (DSC) según la norma DIN EN 61006 con una velocidad de calentamiento de 10 K/min con la determinación de la T_g como una determinación de punto medio (procedimiento de tangente).

30 Los polímeros B particularmente preferidos son, por ejemplo, polímeros de ABS (ABS en emulsión, masa y suspensión), según se describe, por ejemplo, en el documento DE-OS 2 035 390 (= US-PS 3 644 574) o en el documento DE-OS 2 248 242 (= GB-PS 1 409 275) o en Ullmanns, Enzyklopädie der Technischen Chemie, vol. 19 (1980), p. 280 y siguientes. El contenido en gel de la base de injerto B.2 es de al menos 30% en peso, preferentemente al menos 40% en peso (medido en tolueno).

35 Los copolímeros injertados B se preparan mediante polimerización de radicales, por ejemplo, mediante polimerización en emulsión, suspensión, disolución o masa, preferentemente mediante polimerización en emulsión o masa.

Los cauchos de injerto particularmente adecuados también son polímeros de ABS preparados mediante el procedimiento de polimerización en emulsión por medio de iniciación redox con un sistema iniciador que comprende hidroperóxido orgánico y ácido ascórbico, según el documento US-P 4 937 285.

40 Debido a que se sabe que los monómeros de injerto no se injertan necesariamente sobre la base de injerto completamente durante la reacción de injerto, se entiende también que los polímeros injertados B según la invención son los productos que se obtienen mediante la (co)polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto y que se forman concomitantemente durante el tratamiento.

45 Los cauchos de acrilato adecuados según B.2 de los polímeros B son preferentemente polímeros de ésteres de alquilo del ácido acrílico, opcionalmente con hasta 40% en peso, basado en B.2, de otros monómeros polimerizables etilénicamente insaturados. Los ésteres de ácido acrílico polimerizables preferidos incluyen ésteres de alquilo C_1 a C_8 , por ejemplo, ésteres de metilo, etilo, butilo, n-octilo y 2-etilhexilo; ésteres de haloalquilo, preferentemente ésteres de halo-(alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$), tales como acrilato de cloroetilo, así como las mezclas de estos monómeros.

50 Para la reticulación, pueden copolimerizarse monómeros con más de un doble enlace polimerizable. Los ejemplos preferidos de monómeros reticulantes son ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados que tienen de 3 a 8 átomos de carbono y alcoholes monohidroxílicos insaturados que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, o polioles

5 saturados que tienen de 2 a 4 grupos OH y de 2 a 20 átomos de carbono, tales como dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo; compuestos heterocíclicos poliinsaturados, tales como cianurato de trivinilo y trialilo; compuestos de vinilo polifuncionales, tales como di- y trivinilbencenos; pero también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo. Los monómeros reticulantes preferidos son metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que contienen al menos tres grupos etilénicamente insaturados. Los monómeros reticulantes particularmente preferidos son los monómeros cíclicos cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacriloilhexahidro-s-triazina, trialilbencenos. La cantidad de monómeros reticulantes es preferentemente del 0,02 al 5,00% en peso, en particular del 0,05 al 2,00% en peso, basado en la base de injerto B.2. En el caso de los monómeros reticulantes cíclicos que tienen al menos tres grupos etilénicamente insaturados, resulta ventajoso limitar la cantidad a menos de 1% en peso de la base de injerto B.2.

10 "Otros" monómeros polimerizables etilénicamente insaturados preferidos que pueden emplearse opcionalmente además de los ésteres del ácido acrílico para preparar la base de injerto B.2 son, por ejemplo, acrilonitrilo, estireno, α -metilestireno, acrilamidas, (alquil C₁-C₆) éteres de vinilo, metacrilato de metilo, butadieno. Los cauchos de acrilato preferidos como base de injerto B.2 son polímeros en emulsión que tienen un contenido en gel de al menos 60% en peso.

Otras bases de injerto adecuadas según B.2 son cauchos de silicona que tienen sitios activos de injerto, tal como se describe en los documentos DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 y DE-OS 3 631 539.

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

20 El tamaño promedio de partícula d₅₀ es el diámetro por encima y por debajo del cual, en cada caso, se encuentran 50% en peso de las partículas. Puede determinarse por medio de una medición con ultracentrífuga (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796).

Componente C

25 El componente C comprende uno o más (co)polímeros de vinilo termoplásticos C.1 y/o poli(tereftalatos de alquileo) C.2.

Los (co)polímeros de vinilo C.1 adecuados son polímeros de al menos un monómero del grupo de los compuestos de vinilo aromáticos, cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), ésteres de alquilo (C₁-C₈) del ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados y derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados. Son particularmente adecuados los (co)polímeros de

- 30 C.1.1 de 50 a 99 partes en peso, preferentemente de 60 a 80 partes en peso de compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el anillo (tales como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres de alquilo (C₁-C₈) del ácido (met)acrílico (tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo), y
- 35 C.1.2 de 1 a 50 partes en peso, preferentemente de 20 a 40 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados, tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo) y/o ésteres de alquilo (C₁-C₈) del ácido (met)acrílico, tales como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-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 maleico y N-fenilmaleimida).

40 Los (co)polímeros de vinilo C.1 son similares a resinas, termoplásticos y libre de caucho. Se prefiere en particular el copolímero de C.1.1 estireno y C.1.2 acrilonitrilo.

Los (co)polímeros según C.1 son conocidos y pueden prepararse mediante polimerización de radicales, en particular mediante polimerización en emulsión, suspensión, disolución o masa. Los (co)polímeros preferentemente tienen unos pesos moleculares medios M_w (medio ponderado, determinado mediante dispersión de luz o sedimentación) de 15.000 a 200.000 g/mol, en particular preferentemente de 100.000 a 150.000 g/mol.

45 En una realización particularmente preferida, C.1 es un copolímero de estireno al 77% en peso y acrilonitrilo al 23% en peso que tiene un peso molecular promedio en peso M_w de 130.000 g/mol.

Los poli(tereftalatos de alquileo) del componente C.2 son productos de la reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados reactivos, tales como los ésteres de dimetilo o anhídridos, y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos, así como las mezclas de dichos productos de reacción.

50 Los poli(tereftalatos de alquileo) preferidos contienen al menos 80% en peso, preferentemente al menos 90% en peso, basado en el componente de ácido dicarboxílico, de radicales ácido tereftálico, y al menos 80% en peso, preferentemente al menos 90% molar, basado en el componente de diol, de radicales etilenglicol y/o 1,4-butandiol.

Los poli(tereftalatos de alquileo) preferidos, además de contener radicales ácido tereftálico, pueden contener hasta 20% molar, preferentemente hasta 10% molar de radicales de otros ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos o aromáticos que tienen de 8 a 14 átomos de carbono, o de ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen de 4 a 12 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, radicales ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido ciclohexandiácético.

Los poli(tereftalatos de alquileo) preferidos, además de contener radicales etilenglicol o 1,4-butandiol, pueden contener hasta 20% molar, preferentemente hasta 10% molar de otros dioles alifáticos que tienen de 3 a 12 átomos de carbono, o dioles cicloalifáticos que tienen de 6 a 21 átomos de carbono, por ejemplo, radicales 1,3-propandiol, 2-etil-1,3-propandiol, neopentilglicol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, ciclohexan-1,4-dimetanol, 3-etil-2,4-pentandiol, 2-metil-2,4-pentandiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol, 2-etil-1,6-hexandiol, 2,2-dietil-1,3-propandiol, 2,5-hexandiol, 1,4-di-(β-hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis-(4-β-hidroxietoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (documentos DE-A 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

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

Se prefieren en particular los poli(tereftalatos de alquileo) que se han preparado únicamente a partir del ácido tereftálico y sus derivados reactivos (por ejemplo, sus ésteres de dialquilo) y etilenglicol y/o 1,4-butandiol, y las mezclas de dichos poli(tereftalatos de alquileo).

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

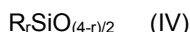
Los poli(tereftalatos de alquileo) que se emplean preferentemente tienen, en general, una viscosidad limitante de 0,4 a 1,5 dl/g, preferentemente de 0,5 a 1,2 dl/g, medida en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25 °C en un viscosímetro Ubbelohde.

Los poli(tereftalatos de alquileo) pueden prepararse por medio de procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, Kunststoff-Handbuch, volumen VIII, p. 695 y siguientes, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1973).

30 Componente D

El componente D según la invención es un granulado de organopolisiloxano que comprende

(D.1) al menos un poliorganosiloxano que comprende unidades de fórmula general (IV):



en la que R representa, independientemente de cualquier otro, miembros seleccionados del radical vinilo, alilo, metalilo, 1-propenilo, 1-butenilo, 1-pentenilo, los radicales 5-hexenilo, butadienilo, hexadienilo, ciclopentenilo, ciclopentadienilo, ciclohexenilo, etinilo, propargilo, 1-propinilo, metilo, 3-cloropropilo, 3,3,3-trifluoropropilo, perfluorohexiletilo, p-clorofenilo y p-clorobencilo, y r representa 0, 1, 2 o 3, con la condición de que el valor numérico promedio de r está dentro de un intervalo de 1,9 a 2,1,

(D.2) de 1 a 200 partes en peso, basado en 100 partes en peso del poliorganosiloxano (D.1), de una carga de refuerzo seleccionada del grupo que comprende sílices pirógenas y precipitadas que tienen una superficie específica BET de al menos 50 m²/g (según la norma DIN 66131/2),

(D.3) opcionalmente de 0 a 20 partes en peso, basado en 100 partes en peso del poliorganosiloxano (D.1), de al menos un aditivo para preparar un granulado, y

(D.4) opcionalmente otras sustancias auxiliares seleccionadas del grupo que contiene adyuvantes del procesamiento, plastificantes, pigmentos y estabilizantes.

Preferentemente, los radicales alquilo, en particular los radicales metilo, están unidos al menos a 70% molar de los átomos de Si presentes en el poliorganosiloxano D.1 que comprende unidades de fórmula (IV).

Si además de contener radicales metilo o 3,3,3-trifluoropropilo, así como una combinación de ambos, unidos al silicio, los poliorganosiloxanos contienen también radicales vinilo, unidos al silicio, entonces los últimos están preferentemente en cantidades del 0,001 al 30% molar.

Los poliorganosiloxanos D.1 preferentemente consisten predominantemente en unidades de diorganosiloxano. Los

grupos terminales de los poliorganosiloxanos pueden ser grupos trialkilsiloxi, en particular el radical trimetilsiloxi o el radical dimetilvinilsiloxi; sin embargo, uno o más de estos grupos alquilo también pueden reemplazarse por grupos hidroxilo o grupos alcoxi, tales como radicales metoxi o etoxi.

5 Los poliorganosiloxanos (D.1) pueden ser líquidos o sustancias altamente viscosas. Los poliorganosiloxanos (D.1) tienen un peso molecular medio M_w de 200.000 g/mol a 800.000 g/mol, preferentemente de 300.000 g/mol a 700.000 g/mol, en particular preferentemente de 400.000 g/mol a 600.000 g/mol.

Es posible emplear un poliorganosiloxano (D.1) o una mezcla de al menos dos poliorganosiloxanos (D.1) diferentes.

10 Sin embargo, para algunas aplicaciones puede resultar ventajoso emplear reticulantes, por ejemplo, cuando se desea la unión del organopolisiloxano al termoplástico. En este caso, se añaden a los granulados de poliorganosiloxano según la invención como reticulantes, preferentemente peróxidos, tales como peróxido de dibenzoilo, peróxido de bis(2,4-diclorobenzoilo), peróxido de dicumilo, peróxido de bis-4-metilbenzoilo, peróxido de 2,5-dimetilhexan-2,5-di-terc-butilo o 2,5-bis-(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano y sus mezclas.

15 El organopolisiloxano es preferentemente un organopolisiloxano lineal, tal como dimetilpolisiloxano, fenilmetilpolisiloxano, vinilmetilpolisiloxano y trifluoropropilpolisiloxano.

En una forma preferida de la composición de los granulados de poliorganosiloxano, el organopolisiloxano está presente en cantidades preferentemente del 30 al 90% en peso, en particular preferentemente del 40 al 80% en peso, y en particular lo más preferentemente del 60 al 70% en peso.

Los granulados de poliorganosiloxano según la invención pueden contener además cargas de refuerzo (D.2).

20 Las cargas de refuerzo (D.2) son sílices pirógenas o precipitadas que tienen una superficie específica BET de al menos 50 m²/g (según la norma DIN 66131/2).

25 Las cargas de sílice mencionadas pueden tener una naturaleza hidrófila o pueden hacerse hidrófobas mediante procedimientos conocidos. A este respecto, se remite, por ejemplo al documento alemán Offenlegungsschrift DE 38 39 900 A1, cuya memoria descriptiva pertinente forma parte de la presente solicitud. En general, la hidrofobización se realiza con hexametildisilazano o diviniltetrametildisilazano del 1 al 20% en peso, o una mezcla de ambos, y agua del 0,5 al 5% en peso, en cada caso basado en el peso total del poliorganosiloxano (D.1), y los reactivos se añaden, de modo ventajoso, al poliorganosiloxano (D.1) en un dispositivo de mezclado adecuado, tal como, por ejemplo un amasador o mezclador íntimo, en el que el polidiorganosiloxano (D.1) ya ha sido introducido, antes de incorporar gradualmente la sílice hidrófila a la mezcla.

30 Los granulados de organopolisiloxano según la invención contienen cargas (D.2) en cantidades de 1 a 200 partes en peso, preferentemente de 30 a 100 partes en peso, en cada caso basado en 100 partes en peso del poliorganosiloxano (D.1).

35 Los granulados de organopolisiloxano según la invención contienen opcionalmente además al menos un aditivo (D.3) para la preparación de un granulado de organopolisiloxano. Se describen aditivos (D.3) adecuados en el documento EP 1 028 140 A1, cuya memoria descriptiva pertinente forma parte de la presente solicitud (párrafos [0006] a [0012]).

El aditivo D.3 contiene preferentemente

40 D.3.1. al menos un poliorganosiloxano, y el poliorganosiloxano preferentemente es un poliorganosiloxano lineal, tal como dimetilpolisiloxano, fenilmetilpolisiloxano, trifluoropropilpolisiloxano, etilpropilpolisiloxano. El poliorganosiloxano D.3.1. tiene una viscosidad de 10.000 mPa.s a 9×10^6 mPa.s, preferentemente de 100.000 mPa.s a 8×10^6 mPa.s y en particular preferentemente de 6×10^6 mPa.s a 8×10^6 mPa.s. Los poliorganosiloxanos D.3.1. están presentes en el aditivo D.3 en cantidades preferentemente del 30 al 90% en peso, en particular preferentemente del 40 al 80% en peso, y en particular lo más preferentemente del 60 al 70% en peso.

45 D.3.2. ácido bórico, que está presente en el componente D en cantidades preferentemente del 2 al 20% en peso, en particular preferentemente del 3 al 14% en peso, y en particular lo más preferentemente del 8 al 9% en peso.

50 D.3.3. sales de ácidos grasos, siendo las sales de ácidos grasos preferentemente las sales de los metales Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr, Zn con ácidos grasos superiores (> 12 átomos de carbono), de resinas o ácidos naftalénicos, tales como estearatos, palmitatos, oleatos, linoleatos, resinatos, lauratos, octanoatos, ricinoleatos, 12-hidroxiestearatos, naftenatos, talatos y similares. Se prefieren los ácidos grasos que tienen más de 12 átomos de carbono a 30 átomos de carbono; en particular se prefieren los ácidos grasos que tienen más de 16 átomos de carbono a 26 átomos de carbono, prefiriéndose especialmente los estearatos, en particular el estearato de calcio.

Las sales de ácidos grasos están presentes en la composición en cantidades preferentemente del 1 al 10% en peso, en particular preferentemente del 2 al 6% en peso, y en particular lo más preferentemente del 3 al 4% en peso.

5 D.3.4. dióxido de silicio pirogénico, producido en la fase gaseosa, que tiene una superficie específica de 150 a 300 g/m², o se añade opcionalmente sílice precipitada en una cantidad preferentemente del 8 al 60% en peso, preferentemente del 15 al 50% en peso, y en particular lo más preferentemente del 25 al 40% en peso.

El componente D.3 está presente en el granulado de organopolisiloxano preferentemente en cantidades de 0,1 al 4,0% en peso, en particular preferentemente del 0,4 al 2,0% en peso, y en particular lo más preferentemente del 0,8 al 1,2% en peso.

10 Según la solicitud concreta, pueden añadirse aditivos (D.4), por ejemplo, adyuvantes del procesamiento, tales como, por ejemplo, plastificantes, pigmentos y estabilizantes, tales como, por ejemplo, termoestabilizantes.

Los ejemplos de plastificantes que pueden emplearse como aditivos (D.4) son dipoliorganosiloxanos terminados con grupos trimetilsiloxi o grupos hidroxilo y que tienen una viscosidad no mayor que 5000 mm²/s a 25 °C o, como alternativa, difenilsilandiol.

15 Los dipoliorganosiloxanos están preferentemente compuestos de unidades de dimetilsiloxano y/o vinilmetilsiloxano.

Los ejemplos de termoestabilizantes que pueden emplearse como aditivos (D.4) son sales de ácidos grasos de metales de transición, ácidos grasos, de resinas y naftalénicos, tales como estearatos, palmitatos, oleatos, linoleatos, resinatos, laureatos, octanoatos, ricinoleatos, 12-hidroxiestearatos, naftenatos, talatos y similares. Se prefieren los ácidos grasos con más de 12 átomos de carbono a 30 átomos de carbono; en particular se prefieren los ácidos grasos que tienen más de 16 átomos de carbono a 26 átomos de carbono, prefiriéndose especialmente los estearatos, en particular el estearato de calcio, tales como octoato de hierro o cerio, butilato de titanio, silanolatos de metales de transición, tales como silanolato de hierro, compuestos de cerio(IV), negros de carbono, u óxidos metálicos o hidratos de óxidos metálicos, tales como, por ejemplo óxido de hierro o titanio, y sus mezclas.

20

Componente E

25 El componente E según la invención es al menos un compuesto inorgánico que presenta una dureza Mohs de al menos 2,5 seleccionado del grupo que comprende silicatos, aluminosilicatos, carburos, nitruros, en particular nitruro de boro, carburo de silicio, carburo de wolframio, carburo de boro, y óxido de cerio, caolín y óxido de aluminio (corindón). Las composiciones para moldear según la invención contienen preferentemente, como componente E, esferas cerámicas huecas, y en particular preferentemente esferas cerámicas de silicio-aluminio huecas.

30

Las esferas cerámicas huecas preferidas tienen un contenido en Al₂O₃ del 5 al 25% en peso, preferentemente del 7,5 al 2,0% en peso, y en particular lo más preferentemente del 10 al 15% en peso.

En una realización preferida, las esferas cerámicas huecas tienen una densidad específica de 2,0 a 3,0 g/cm³, preferentemente de 2,2 a 2,6 g/cm³. Las esferas cerámicas huecas particularmente preferidas tienen una resistencia a la compresión de 50 a 700 MPa, preferentemente de 200 a 500 MPa. La resistencia a la compresión indicada es la resistencia comparada con una presión isostática a la cual 80% de las esferas no aparecen dañadas cuando se exponen a la mencionada presión en una columna de líquido.

35

Las esferas cerámicas huecas preferentemente presentan un tamaño promedio de partícula (d₅₀) de 0,1 a 100 μm, preferentemente de 0,5 a 50,0 μm, más preferentemente de 1,0 a 30,0 μm, y en particular preferentemente de 2,0 a 10,0 μm. El diámetro de partícula promedio (valor d₅₀) se determina mediante sedimentación en un medio acuoso empleando un Sedigraph 5100, Micrometrics Instruments Corporation, Norcross, Georgia, EEUU.

40

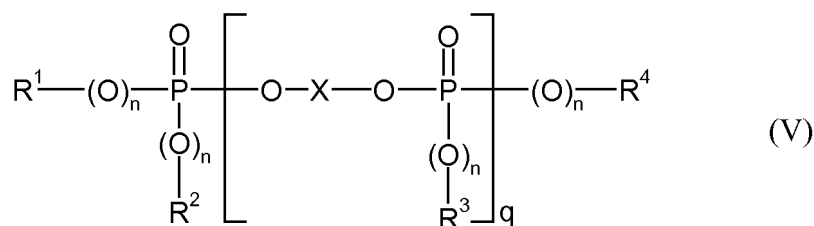
Componente F

Los agentes ignífugos que contienen fósforo F dentro del ámbito de la invención se seleccionan preferentemente de los grupos del ácido fosfórico y ésteres del ácido fosfónico monoméricos y oligoméricos, fosfonato aminas y fosfacenos, y también es posible emplear, como agentes ignífugos, mezclas de varios componentes seleccionados de uno o varios de estos grupos. Otros compuestos de fósforo sin halógenos que no se mencionan específicamente en la presente también pueden emplearse por sí mismos o en cualquier combinación deseada con otros compuestos de fósforo sin halógenos.

45

Ésteres de ácido fosfórico o fosfónico monoméricos y oligoméricos preferidos son compuestos del fósforo de fórmula general (V)

50



en la que

R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , independientemente entre sí, representan, en cada caso, alquilo C_1 a C_8 opcionalmente halogenado, o cicloalquilo C_5 a C_6 , arilo C_6 a C_{20} , o aralquilo C_7 a C_{12} , en cada caso opcionalmente sustituidos con alquilo, preferentemente alquilo C_1 a C_4 y/o halógeno, preferentemente cloro, bromo,

cada uno de los sustituyentes n , independientemente de los otros, representa 0 o 1,

q representa de 0 a 30 y

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

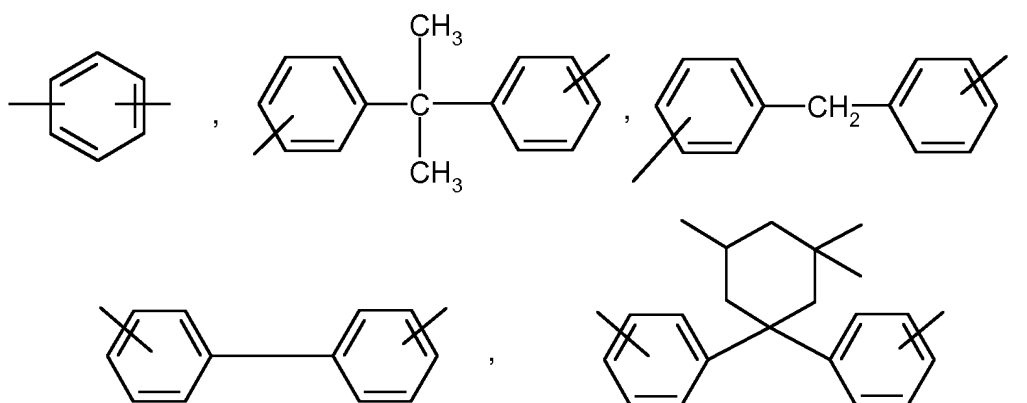
R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , independientemente entre sí, representan preferentemente alquilo C_1 a C_4 , fenilo, naftilo o fenil(alquilo C_1 - C_4). Los grupos aromáticos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , a su vez, pueden estar sustituidos con halógeno y/o grupos alquilo, preferentemente cloro, bromo y/o alquilo C_1 a C_4 . Los radicales arilo particularmente preferidos son cresilo, fenilo, xilenilo, propilfenilo o butilfenilo, y sus correspondientes derivados bromados y clorados.

X en la fórmula (V) preferentemente representa un radical aromático mono- o polinuclear que tiene de 6 a 30 átomos de carbono. Este radical se deriva preferentemente de los difenoles de fórmula (I).

Los sustituyentes n en la fórmula (V), independientemente entre sí, pueden ser 0 o 1; n es preferentemente 1.

q representa valores integrales de 0 a 30, preferentemente de 0 a 20, en particular preferentemente de 0 a 10, en el caso de mezclas, unos valores promedio de 0,8 a 5,0, preferentemente de 1,0 a 3,0, más preferentemente de 1,05 a 2,00, y en particular preferentemente de 1,08 a 1,60.

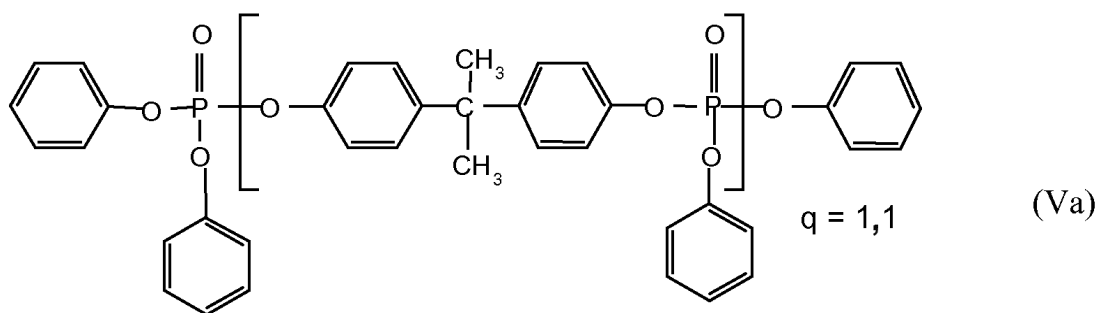
X en particular preferentemente representa



o sus derivados clorados o bromados. X se deriva, en particular, de resorcinol, hidroquinona, bisfenol A o difenilfenol. X , en particular, preferentemente se deriva del bisfenol A.

Los compuestos de fósforo de fórmula (V) 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 resorcinol y oligofosfato con puente de bisfenol A. Se prefiere en particular el uso de ésteres del ácido fosfórico oligoméricos de fórmula (V) que se derivan del bisfenol A.

El componente F más preferido es oligofosfato con base de bisfenol A según la fórmula (Va):



5 Los compuestos de fósforo según el componente F son conocidos (véanse, por ejemplo, los documentos EP-A 0 363 608, EP-A 0 640 655) o pueden prepararse por procedimientos conocidos de una manera análoga (por ejemplo, Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, vol. 18, p. 301 y siguientes. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. 12/1, p. 43; Beilstein, vol. 6, p. 177).

También es posible emplear, como componente F según la invención, mezclas de fosfatos que tengan diferentes estructuras químicas y/o que tengan la misma estructura química y diferentes pesos moleculares.

10 Preferentemente, se emplean mezclas que tienen la misma estructura y una longitud de cadena diferente, siendo el valor q indicado el valor promedio de q. El valor promedio de q puede determinarse determinando la composición del compuesto de fósforo (distribución de peso molecular) por medio de un procedimiento adecuado (cromatografía de gases (CG), cromatografía líquida de alta presión (HPLC), cromatografía de permeación en gel (GPC)) y calculando los valores promedio para q a partir de este.

También pueden emplearse fosfonato aminas y fosfacenos, según se describe en los documentos WO 00/00541 y WO 01/18105, como agentes ignífugos.

15 Los agentes ignífugos pueden emplearse por sí solos o en una mezcla arbitraria entre sí o mezclados con otros agentes ignífugos.

Otros aditivos G

20 La composición puede comprender otros aditivos poliméricos convencionales, tales como sinérgicos ignífugos, agentes antigoteo (por ejemplo, compuestos de las clases de sustancias de las poliolefinas fluoradas, de las fibras de siliconas y aramida), lubricantes y agentes de desprendimiento del molde (por ejemplo, tetraestearato de pentaeritritol), agentes nucleantes, estabilizantes, antiestáticos (por ejemplo, negros conductores, fibras de carbono, nanotubos de carbono y también antiestáticos orgánicos, tales como poli(éteres de alquileo), sulfonatos de alquilo o polímeros que contienen poliamida), así como colorantes y pigmentos.

25 Se emplea, como agente antigoteo, en particular, politetrafluoroetileno (PTFE) o composiciones que contienen PTFE, tales como, por ejemplo, lotes maestros de PTFE con polímeros o copolímeros que contienen estireno o metacrilato de metilo. Se emplean preferentemente como estabilizantes fosfitos y fenoles estéricamente impedidas, o sus mezclas, tales como, por ejemplo, Irganox® B900 (Ciba Speciality Chemicals). Preferentemente se emplea el estearato de pentaeritritol como agente de desprendimiento del molde.

Preparación y ensayo de las composiciones para moldear

30 En un extrusor de doble husillo (ZSK-25) (Werner und Pfleiderer), se mezclan las sustancias listadas en la tabla 1 y se granulan a una velocidad de 225 rpm y una capacidad de procesamiento de 20 kg/h, a una temperatura de la máquina de 260 °C. Los gránulos terminados se procesan en una máquina de moldeado por inyección para producir los correspondientes especímenes de ensayo (temperatura de fusión 240 °C, temperatura de la herramienta 80 °C, velocidad de flujo frontal 240 mm/s).

35 Se emplearon los siguientes procedimientos para caracterizar las propiedades de los especímenes de ensayo:

La **resiliencia** se midió según ISO 180/1A en una varilla de ensayo que medía 80 x 10 x 4 mm moldeada por inyección desde un lado.

La **resistencia al impacto** se midió según ISO 179/1eU en una varilla de ensayo que medía 80 x 10 x 4 mm moldeada por inyección desde un lado.

40 La **resistencia a la distorsión térmica** se midió según la norma DIN ISO 306 (temperatura de ablandamiento Vicat, procedimiento B con una carga de 50 N y una velocidad de calentamiento de 120 K/h) en una varilla de ensayo que medía 80 x 10 x 4 mm moldeada por inyección desde un lado.

La **resistencia al rayado** se determinó según ASTM D-3363 (peso de 750 g) como la dureza medida con lápiz.

Unos lápices de dureza 3H, 2H, H, F, HB, B, 2B y 3B (dureza decreciente) fueron trasladados sobre la superficie a una presión concreta. La dureza medida con lápiz indica el lápiz más duro con el cual no se producen rasguños discernibles sobre la superficie.

- 5 Las **propiedades de formación de grietas por tensión** (propiedades ESC) se investigan en barras con dimensiones de 80 x 10 x 4 mm. El medio de ensayo concreto utilizado se muestra en la tabla 1. Los especímenes de ensayo se preextienden por medio de una plantilla de arco (preextensión $e_x = 2,4\%$) y se mantienen en el medio de ensayo a temperatura ambiente. Las propiedades de formación de grietas por tensión se evalúan mediante la observación de la formación de grietas ("FG") o la no formación de grietas ("NFG") o fracturas ("FR").

El **comportamiento en ignición** se mide según UL 94V en varillas que medían 127 x 12,7 x 1,5 mm.

- 10 Los siguientes ejemplos sirven para explicar más a fondo la invención.

Ejemplos

Componente A1

Un policarbonato lineal a base de bisfenol A, que tiene un peso molecular promedio en peso \overline{M}_w de 27.500 g/mol (determinado mediante una GPC en diclorometano con un patrón de policarbonato).

5 **Componente A2**

Un policarbonato lineal a base de bisfenol A, que tiene un peso molecular promedio en peso \overline{M}_w de 19.500 g/mol (determinado mediante una GPC en diclorometano con un patrón de policarbonato).

Componente B1

10 Un polímero de ABS, preparado mediante una polimerización en emulsión de 43% en peso (basado en el polímero de ABS) de una mezcla de 27% en peso de acrilonitrilo y 73% en peso de estireno en presencia de 57% en peso (basado en el polímero de ABS) de un caucho de polibutadieno reticulado en partículas (diámetro de partícula promedio $d_{50} = 0,35 \mu\text{m}$).

Componente B2

15 Un polímero de ABS, preparado mediante una polimerización en masa de 82% en peso, basado en el polímero de ABS, de una mezcla de 24% en peso de acrilonitrilo y 76% en peso de estireno en presencia de 18% en peso, basado en el polímero de ABS, de un caucho de copolímero en bloque de polibutadieno-estireno que tiene un contenido en estireno de 26% en peso. El peso molecular promedio en peso M_w del componente de copolímero SAN libre en el polímero de ABS es de 80.000 g/mol (medido mediante GPC en THF con un patrón de poliestireno). El contenido en gel del polímero de ABS es del 24% en peso (medido en acetona).

20 **Componente C**

Un copolímero de 77% en peso de estireno y 23% en peso de acrilonitrilo, que tiene un peso molecular promedio en peso M_w de 130.000 g/mol (determinado mediante una GPC en THF con un patrón de poliestireno), preparado mediante el procedimiento en masa.

Componente D1

25 Una composición de polisiloxano que contiene 65% de poldimetilsiloxano lineal (D.1) que tiene un peso molecular de 500.000 g/mol, y 35% en peso de dióxido de silicio pirógeno (D.2) que tiene un promedio de superficie específica BET de 250 m²/g.

Componente D2

30 Un poldimetilsiloxano, con un peso molecular de 160.000 g/mol, lineal, con una viscosidad de 500.000 mm²/s medida a 25 °C.

Componente E1

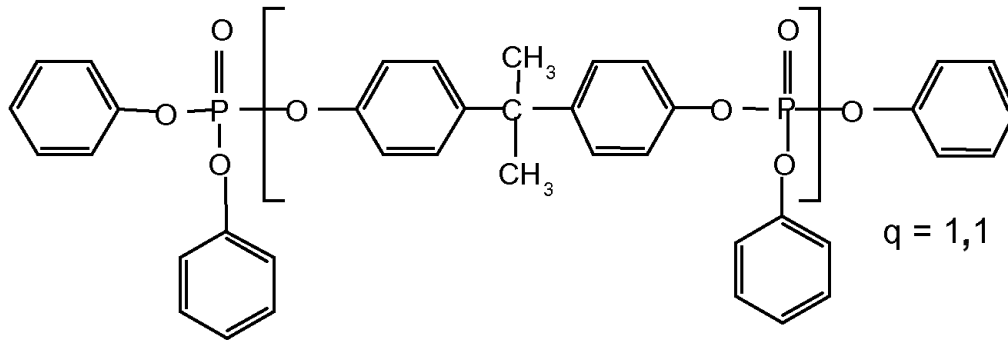
Caolín calcinado (aluminosilicato) sin tratamiento de la superficie, que contiene 52,4% en peso de dióxido de silicio (SiO₂), 44,3% en peso de óxido de aluminio (Al₂O₃), 0,5% en peso de óxido de hierro (Fe₂O₃), 2,5% en peso de TiO₂ (siendo el resto agua), que tiene un $d_{(50)}$ (según Sedigraph 5100) de 1,5 μm .

35 **Componente E2**

Esferas de cerámica huecas que consisten en una cerámica de silicio-aluminio que tiene un contenido en Al₂O₃ de 12%. Las esferas de cerámica huecas tienen una densidad específica de 2,5 g/cm³ y poseen una resistencia a la compresión isostática de 420 MPa. Las esferas tienen un diámetro promedio de 4 μm .

Componente F

40 Oligofosfato a base de bisfenol A (Reofoss BAPP)



Componente G

G1: Polvo de politetrafluoroetileno, CFP 6000 N, Du Pont

G2: Tetraestearato de pentaeritritol como agente lubricante/de desprendimiento del molde

5 **G3:** Estabilizante de fosfito, Irganox® B 900, Ciba Speciality Chemicals

Tabla 1: Composición y propiedades de las composiciones para moldear de PC/ABS que contienen siloxanos específicos

Composición [% en peso]	1 (comp.)	2	3	4	5 (comp.)	6 (comp.)	7(comp.)
A1	38,5	38,5	38,5	38,5	38,5	38,5	38,5
A2	33,4	33,4	33,4	33,4	33,4	33,4	33,4
B1	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9
B2	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6
C	7,1	6,1	4,1	2,1	6,1	4,1	2,1
D1	-	1,0	3,0	5,0	-	-	-
D2	-	-	-	-	1,0	3,0	5,0
F	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7	9,7
G1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
G2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
G3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
UL 94 V 1,5 mm Tiempos después de ignición [s]	108	99	79	34	95	90	83
ak Resiliencia [kJ/m²]	10	12	13	15	11	12	13
Vicat B 120 [°C]	109	110	109	108	107	105	102
Resistencia al rayado (750 g) según ASTM D-3363	2B	B	F	F	B	B	F
Resistencia a la formación de grietas por tensión:							
1) Aceite de motor [h:min]	normal	normal	normal	normal	normal	normal	normal
2,4%/max 168 h	17:26	21:09	79:04	168:00	13:16	28:26	46:18
3) Tolueno/isopropanol	FR	FR	FR	normal	FR	FR	FR
5 min, rotura en la tensión de las fibras externas [%]	2,0	2,2	2,4	2,4	2,2	2,2	2,4

A partir de la tabla 1, resulta evidente que las composiciones 2 a 4 según la invención que contienen la preparación de polisiloxano específica conducen a las mejoras deseadas en las propiedades. Comparado con las composiciones que contienen poldimetilsiloxano (5 a 6), las composiciones para moldear según la invención muestran ventajas en términos de la piroresistencia, la resiliencia, y la resistencia a la formación de grietas por tensión.

5

Tabla 2: Composición y propiedades de las composiciones para moldear de PC/ABS que contienen siloxanos específicos y constituyentes inorgánicos duros

Composición [% en peso]	8	9	10 (comp.)	11 (comp.)	12	13	14 (comp.)	15 (comp.)
A1	68,1	68,1	68,1	68,1	64,6	64,6	64,6	64,6
B1	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
C	5,0	5,0	5,0	5,0	2,5	2,5	2,5	2,5
D1	1,0	1,0	-	-	2,0	2,0	-	-
D2	-	-	1,0	1,0	-	-	2,0	2,0
E1	5,0	-	5,0	-	10,0	-	10,0	-
E2	-	5,0	-	5,0	-	10,0	-	10,0
F	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
G1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
G2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
G3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
an Línea de juntura [kJ/m²]	8,5	9,7	8,4	8,7	9,1	9,1	9,6	8,6
ak Resiliencia [kJ/m²]	13,6	11,4	12,2	10,9	10,4	10,4	14,2	9,7
an Resistencia al impacto [kJ/m²]	284	243	278	197	208	208	258	118
Resistencia al rayado (750 g) según ASTM D-3363	F	H	F	H	F	2H	F	2H
Resistencia a la formación de grietas por tensión:								
1) Aceite de colza [h:min]	FR	FR	FR	FR	FR	FR	FR	FR
2,4%/max 168 h	1:39	1:22	1:20	0:58	1:54	1:39	1:30	1:22
3) Loción para manos [h:min]	NFG	NFG	NFG	NFG	NFG	NFG	NFG	NFG
2,4%/max 168 h	168:00	129:21	124:41	120:05	168:00	119:25	148:06	113:40

Las ventajas de las composiciones para moldear de PC/ABS que contiene polisiloxanos específicas son evidentes incluso cuando están presentes constituyentes inorgánicos duros en la mezcla de PC/ABS como componente adicional. Estos aditivos son particularmente importantes cuando se requiere un aumento en la resistencia al rayado. En esta combinación, además, las composiciones según la invención conducen a mejoras en el campo de las propiedades mecánicas (resistencia al impacto, resiliencia, resistencia en la línea de juntura) y resistencia a la formación de grietas por tensión.

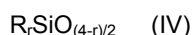
10

15

REIVINDICACIONES

1. Composiciones que comprenden

- A) de 10 a 90 partes en peso de un policarbonato aromático y/o poli(éster-carbonato) aromático,
 B) de 0,5 a 30 partes en peso de un polímero de injerto modificado con caucho,
 C) de 0 a 40 partes en peso de un (co)polímero de vinilo similar a una resina, termoplástico y libre de caucho (C.1) y/o poli(tereftalato de alquileo) (C.2),
 D) de 0,1 a 10,0 partes en peso de un granulado de poliorganosiloxano/carga, que comprende al menos un poliorganosiloxano (D.1) y de 1 a 200 partes en peso, basado en 100 partes en peso del poliorganosiloxano (D.1), de una carga de refuerzo (D.2),
caracterizadas porque los poliorganosiloxanos (D.1) del componente (D) consisten en unidades con la fórmula general (IV)



en la que

- R se selecciona del grupo que comprende el radical vinilo, alilo, metalilo, 1-propenilo, 1-butenilo, 1-pentenilo, los radicales 5-hexenilo, butadienilo, hexadienilo, ciclopentenilo, ciclopentadienilo, ciclohexenilo, etinilo, propargilo, 1-propinilo, metilo, 3-cloropropilo, 3,3,3-trifluoropropilo, perfluorohexiletilo, p-clorofenilo y p-clorobencilo,
- r es 0, 1, 2 o 3, y
- el valor numérico promedio de r está dentro de un intervalo de 1,9 a 2,1,

caracterizadas porque los poliorganosiloxanos del componente D tienen un peso molecular medio M_n de 200.000 g/mol a 800.000 g/mol,

caracterizadas porque la carga de refuerzo (D.2) se selecciona del grupo que comprende sílices pirógenas y precipitadas que tienen áreas superficiales BET de al menos 50 m²/g (según la norma DIN 66131/2),

E) de 0 a 20,0 partes en peso de un compuesto inorgánico que presenta una dureza Mohs de al menos 2,5 seleccionado del grupo que comprende silicatos, aluminosilicatos, carburos, nitruros, en particular nitruro de boro, carburo de silicio, carburo de wolframio, carburo de boro, y óxido de cerio, caolín y óxido de aluminio (corindón),

F) de 0 a 20 partes en peso de al menos un agente ignífugo que contiene fósforo,

G) de 0 a 10 partes en peso de al menos otro aditivo seleccionado del grupo que comprende sinérgicos ignífugos, agentes antigoteo, lubricantes y agentes de desprendimiento del molde, agentes nucleantes, estabilizantes, antiestáticos, colorantes y pigmentos,

estando todas las partes en peso normalizadas, de modo que la suma de las partes en peso de todos los componentes A+B+C+D+E+F+G en la composición es 100.

2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el componente A es una mezcla de un policarbonato lineal A1 a base de bisfenol A que tiene un peso molecular promedio en peso \overline{M}_w de 27.500 g/mol y un policarbonato lineal A2 a base de bisfenol A que tiene un peso molecular promedio en peso \overline{M}_w de 19.500 g/mol.

3. Composiciones según la reivindicación 1, **caracterizadas porque** el componente E comprende esferas cerámicas huecas que tienen un contenido en Al₂O₃ del 5 al 25% en peso.

4. Composiciones según la reivindicación 3, **caracterizadas porque** las esferas cerámicas huecas tienen una resistencia a la compresión de 50 a 700 MPa.

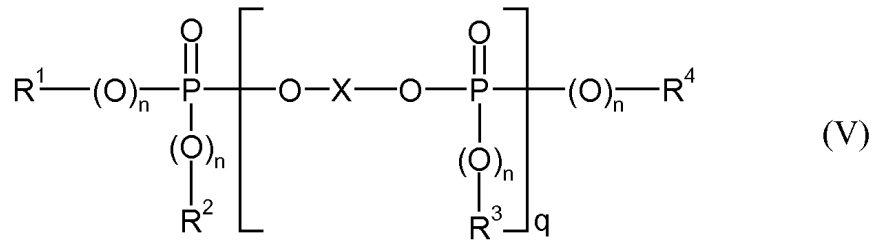
5. Composiciones según la reivindicación 1, **caracterizadas porque** la base de injerto del componente B tiene un tamaño de partícula medio (valor d₅₀) de 0,05 a 10,00 μm.

6. Las composiciones según la reivindicación 1, **caracterizadas porque** la base de injerto del componente B se selecciona del grupo que comprende cauchos de dieno, cauchos de EP(D)M, acrilato, poliuretano, silicona, cloropreno y cauchos de etileno/acetato de vinilo.

7. Composiciones según la reivindicación 1, **caracterizadas porque** el polímero de injerto (B) está compuesto de

- B.1) 43% en peso de un polímero en emulsión de 27% en peso de acrilonitrilo y 73% en peso de estireno sobre
- B.2) 57% en peso de un caucho de polibutadieno reticulado en partículas que tiene un tamaño de partícula medio d₅₀ de 0,35 μm.

8. Composiciones según la reivindicación 1, **caracterizadas porque** el agente ignífugo que contiene fósforo (D) es un agente ignífugo de fórmula general (V):



en la que

- 5 R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , independientemente entre sí, representan, en cada caso, alquilo C_1 a C_8 opcionalmente halogenado, o cicloalquilo C_5 a C_6 , arilo C_6 a C_{20} , o aralquilo C_7 a C_{12} , en cada caso opcionalmente sustituidos con alquilo, preferentemente alquilo C_1 a C_4 y/o halógeno, preferentemente cloro, bromo,

cada uno de los sustituyentes n, independientemente de los otros, representa 0 o 1,

q representa de 0,80 a 5,00 y

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

9. Uso de las composiciones según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en la producción de artículos moldeados.