

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 377**

51 Int. Cl.:

C08L 67/02 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.10.2012 PCT/EP2012/070981**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2013 WO13060685**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2012 E 12778101 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2017 EP 2771403**

54 Título: **Procedimiento para la preparación y la estabilización de composiciones de policarbonato modificadoras de resistencia al impacto usando soluciones diluidas de compuestos ácidos**

30 Prioridad:

26.10.2011 EP 11186663

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

13.10.2017

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Alfred-Nobel-Str., 10
40789 Monheim am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**SEIDEL, ANDREAS y
THIEM, HANS-JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 637 377 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

Procedimiento para la preparación y la estabilización de composiciones de policarbonato modificadoras de resistencia al impacto usando soluciones diluidas de compuestos ácidos

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar composiciones de policarbonato modificadoras de resistencia al impacto usando soluciones diluidas de compuestos ácidos así como a las mismas composiciones así preparadas.

10 El procedimiento de composición de acuerdo con la invención permite la preparación de composiciones de policarbonato modificadoras de resistencia al impacto con una combinación ventajosa de estabilidad hidrolítica y alta estabilidad de procesamiento medidas en formación de estrías, degradación del peso molecular del policarbonato, estabilidad del tono crudo y del grado de brillo así como resistencia al choque a bajas temperaturas, alargamiento de rotura y resistencia a la formación de fisuras por tensión por influencia del medio respectivamente considerado en componentes que se han fabricado a altas temperaturas de procesamiento.

15 En la elaboración de polímeros, se denominan composiciones la preparación de una masa de moldeo de plástico acabada, el compuesto, dado el caso, a partir de varias materias primas poliméricas añadiendo, dado el caso, aditivos poliméricos como, por ejemplo, cargas y sustancias y de refuerzo, agentes adhesivos, lubricantes, estabilizadores, etc. Predominantemente, la composición se realiza en amasadoras o extrusoras y comprende las operaciones de procedimiento transporte, fusión, dispersión, mezclado, desgasificación y acumulación de presión. Por regla general, a la composición sigue una solidificación del compuesto provocada por refrigeración así como su granulación.

20 Los polímeros de emulsión, que se utilizan en composiciones de policarbonato como modificador de resistencia al impacto, se procesan en el medio ácido generalmente con el fin de neutralizar sustancias auxiliares del proceso de polimerización que actúan básicamente como, por ejemplo, emulsionantes. Esto es necesario para garantizar una estabilidad térmica suficiente de las composiciones, puesto que los componentes básicos tienden, de manera conocida, a degradar térmicamente el policarbonato a temperaturas de procesamiento.

25 Con frecuencia, es necesario estabilizar adicionalmente composiciones de policarbonato que contienen polímeros de injerto de emulsión como modificador de resistencia al impacto mediante la adición de aditivos ácidos. Especialmente, este es el caso cuando se emplean tales polímeros de injerto de emulsión que se han procesado en el medio básico o insuficientemente ácido.

30 Por regla general, aunque tales composiciones conocidas por el estado de la técnica presentan una buena estabilidad de procesamiento, presentan una estabilidad defectuosa con respecto a la disociación hidrolítica del policarbonato en condiciones de aplicación (por ejemplo, a temperaturas < 100 °C y alta humedad atmosférica) y un tono crudo deficiente (amarillo).

35 El documento EP-A 900 827 describe composiciones de policarbonato modificadas en cuanto a la resistencia al impacto con estabilidad térmica mejorada que contienen polímeros de emulsión, que están fundamentalmente exentos de cualquier componente básico que degrada el policarbonato. De acuerdo con esta solicitud, tales composiciones de policarbonato, que están modificadas en cuanto a la resistencia al impacto con polímeros de emulsión, los cuales contienen impurezas básicas relacionadas con la preparación, muestran una estabilidad de procesamiento defectuosa.

40 Los documentos EP-A 576 950 A1 y WO-A 2007/065579 describen composiciones, que contienen impurezas básicas, que contienen policarbonato y polímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), que se estabilizan con ácidos carboxílicos orgánicos multifuncionales. Tales composiciones presentan una buena estabilidad térmica en cuanto a la integridad del peso molecular del componente de policarbonato a altas temperaturas de procesamiento, pero en el moldeo por inyección tienden a la formación de defectos superficiales (estrías) sobre las piezas moldeadas producidas a partir de los mismos.

45 El documento US2006/0287422 describe composiciones termoplásticas que contienen policarbonato, un modificador de resistencia al impacto, opcionalmente un copolímero de vinilo, una carga mineral y un ácido o una sal ácida, con propiedades mecánicas mejoradas y tendencia reducida a la degradación térmica. La solicitud también revela como ácidos preferentes compuestos a base de fósforo de Fórmula general $H_mP_tO_n$, en especial, entre otras cosas, también ácido fosfórico. La solicitud revela que las composiciones de acuerdo con la invención pueden prepararse con procedimientos descritos en el estado de la técnica.

55 En el documento WO-A 2010/063381 se describen composiciones de policarbonato modificadas en cuanto a la resistencia al impacto con una combinación mejorada de la estabilidad hidrolítica y de procesamiento que contienen policarbonato, un polímero de injerto de emulsión básicamente contaminado y un compuesto de fósforo ácido con al menos una funcionalidad P-OH. Como compuestos de fósforo ácidos se describen tanto compuestos de organofosfito cíclicos específicos como compuestos de fósforo orgánicos o inorgánicos como, por ejemplo, ácido fosfórico o éster del ácido fosfórico.

El documento EP 22 57 590 revela composiciones de policarbonato con una combinación mejorada del tono crudo, estabilidad hidrolítica y de procesamiento que contienen policarbonato, polímero de injerto modificado con caucho que contiene residuos relacionados con la preparación de un emulsionante de sal de ácido graso, presentando el polímero de injerto en dispersión acuosa un valor de pH mayor de 7, y un aditivo ácido. En esta solicitud, como aditivo ácido se revelan ácidos mono- y policarboxílicos hidroxifuncionalizados así como ácido fosfórico.

Mientras que por el estado de la técnica se conoce, por ejemplo, añadir compuestos ácidos como ácido cítrico o ácido fosfórico, el empleo de estos ácidos en composiciones de policarbonato que se han preparado según el procedimiento descrito en el estado de la técnica da como resultado frecuentemente, sin embargo, desventajas como formación de estrías en la superficie de componentes preparados a partir de estas composiciones o gran degradación del peso molecular así como propiedades mecánicas deficientes.

Ninguno de los puntos mencionados describe un procedimiento para la preparación de composiciones de policarbonato estabilizadas de acuerdo con la presente invención.

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención era poner a disposición un procedimiento para preparar composiciones de policarbonato estabilizadas modificadas en cuanto a la resistencia al impacto que no presenten las desventajas previamente mencionadas.

Sorprendentemente, se ha descubierto que las composiciones de policarbonato modificadas en cuanto a la resistencia al impacto preparadas según el procedimiento de acuerdo con la invención, que contienen

A de 10 a 98 partes en peso, preferentemente de 30 a 90 partes en peso, más preferentemente de 50 a 80 partes en peso, de manera especialmente preferente de 55 a 65 partes en peso, en cada caso con respecto a la suma de los componentes A+B+C+D+E, de al menos un polímero seleccionado del grupo de los policarbonatos aromáticos, carbonatos de poliéster aromáticos y poliésteres aromáticos así como mezclas de los mismos,

B de 0,5 a 50,0 partes en peso, preferentemente de 1 a 30 partes en peso, más preferentemente de 1,5 a 20,0 partes en peso, de manera especialmente preferente de 1,5 a 5,0 partes en peso, en cada caso con respecto a la suma de los componentes A+B+C+D+E, de al menos un (co)polímero de vinilo pulverulento modificado con caucho,

C de 0 a 80 partes en peso, preferentemente de 10 a 60 partes en peso, más preferentemente de 15 a 50 partes en peso, de manera especialmente preferente de 20 a 40 partes en peso, en cada caso con respecto a la suma de los componentes A+B+C+D+E, de al menos un componente seleccionado de (co)polímeros de vinilo modificados con caucho en forma de granulado y (co)polímeros de vinilo exentos de caucho,

D de 0,002 a 0,200 partes en peso, preferentemente de 0,005 a 0,100 partes en peso, más preferentemente de 0,005 a 0,050 partes en peso, y de manera especialmente preferente de 0,007 a 0,020 partes en peso, en cada caso con respecto a la suma de los componentes A+B+C+D+E, de al menos un ácido de Brønsted,

E de 0,1 a 40,0 partes en peso, preferentemente de 0,2 a 25,0 partes en peso, más preferentemente de 0,3 a 10,0 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,5 a 3,0 partes en peso, en cada caso con respecto a la suma de los componentes A+B+C+D+E, de aditivos a excepción de los ácidos añadidos habitualmente,

estando todas las indicaciones de partes en peso en la presente solicitud tan normalizadas que la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C+D+E en la composición da como resultado 100, presentando el perfil de propiedad deseado, en el que en el procedimiento de acuerdo con la invención

(i) en una primera etapa de procedimiento, se prepara una solución del compuesto D ácido con una concentración del 0,5 al 8 % en peso, especialmente del 1 al 6 % en peso,

(ii) en una segunda etapa de procedimiento, se mezcla físicamente la solución del compuesto D ácido de la con la cantidad total o una cantidad parcial del polvo de polímero de injerto de acuerdo con el componente B y opcionalmente la cantidad total o una cantidad parcial de uno o varios componentes pulverulentos adicionales de la composición de policarbonato-ABS, y

(iii) esta mezcla así preparada se funde, se mezcla y se dispersa entre sí con los otros componentes A, B, C, y E restantes de la composición, dado el caso asimismo premezclados, en una unidad de composición, en la que, en una zona de desgasificación de la unidad de composición, el disolvente, que se añadió a la composición por la solución del compuesto ácido, se vuelve a eliminar por aplicación de una presión negativa y a continuación la masa fundida polimérica así preparada se solidifica por refrigeración y se granula.

En una forma de realización preferente, en la etapa (ii), además de la solución del componente D, también se mezclan otros estabilizadores del componente E con el componente B.

5 En una forma de realización especialmente preferente, en la etapa (ii), además del componente D y opcionalmente estabilizadores adicionales de acuerdo con el componente E, no se mezcla ningún componente polimérico adicional de la composición con el componente B.

En otra forma de realización preferente, en la etapa (ii), primero se mezclan los componentes B y la solución del compuesto ácido de la etapa de procedimiento (i) antes de que se añadan otros componentes pulverulentos.

10 En el caso de un porcentaje del componente B de más de 10 partes en peso, con respecto a la composición total, en la etapa (ii) se utiliza preferentemente solo una cantidad parcial de B, de manera especialmente preferente una cantidad parcial de 1,5 a 5,0 partes en peso.

Como disolvente en la etapa (i) pueden usarse tanto disolventes orgánicos como inorgánicos, siendo preferentes disolventes inorgánicos.

En una forma de realización especialmente preferente, el disolvente en la etapa (i) es agua.

15 En otra forma de realización preferente, la solución del componente D se utiliza en la mezcla preparada en la etapa (ii) en un porcentaje de, con respecto a la suma de los componentes B y D en esta mezcla, no más de 30 partes en peso, más preferentemente no más de 20 partes en peso, especialmente de 10 a 20 partes en peso. En una forma de realización preferente, la mezcla resultante de la etapa (ii) con las respectivas cantidades totales o cantidades parciales que quedan tras la etapa (ii) de los componentes A a E de la composición se calienta en una unidad de composición por el suministro de energía térmica y/o mecánica a una temperatura de 200 °C a 350 °C, preferentemente de 220 °C a 320 °C, más preferentemente de 240 °C a 300 °C y con ello se funde, se mezcla, se dispersa entre sí y a continuación se desgasifica en una zona de desgasificación de la unidad de composición,

- presentando la unidad de composición una zona de fusión y de mezcla o una zona de fusión y de mezcla combinada,
- 25 - pudiendo dosificarse la mezcla resultante de la etapa (ii) completamente o de manera opcional en cada caso parcialmente, junto con las cantidades residuales de los componentes A a D de la composición, hacia una zona denominada en lo sucesivo zona de entrada antes de la zona de fusión en la unidad de composición o, como alternativa, hacia una zona detrás de la zona de fusión directamente en la masa fundida premezclada de los componentes de la composición dosificados en la zona de entrada de la unidad de composición,
- 30 - ajustándose en la zona de entrada de la unidad de composición una presión absoluta p_{abs} de como máximo 800 mbar, preferentemente como máximo 500 mbar, de manera especialmente preferente como máximo 200 mbar,
- 35 - estando limitado el tiempo de permanencia medio en el que la masa fundida de la composición está en contacto con el disolvente que se introduce en el procedimiento a través de la mezcla preparada en la etapa de procedimiento (i) preferentemente como máximo a 90 s, más preferentemente como máximo a 60 s, de manera especialmente preferente como máximo a 30 s, y

volviéndose a solidificar por refrigeración la masa fundida resultante durante la salida de la unidad de composición.

40 En el sentido de la invención, por «polvo» o «pulverulento» se entiende un componente o una mezcla de varios componentes que está presente en el estado de agregación sólido y en el que las partículas presentan un tamaño de corpúsculo menor de 2 mm, preferentemente menor de 1 mm, especialmente menor de 0,5 mm.

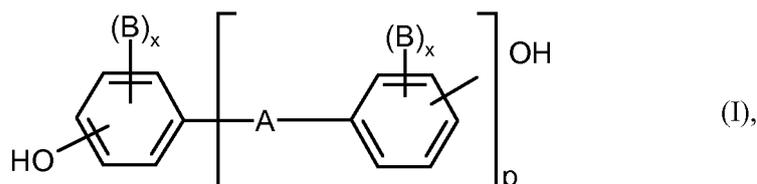
45 En el sentido de la invención, por «granulado» se entiende un componente o una mezcla de varios componentes que está presente en el estado de agregación sólido, presentando las partículas sólidas un tamaño de corpúsculo de al menos 2 mm y generalmente no más de 10 mm. Los gránulos pueden presentar cualquier forma, por ejemplo, forma lenticular, forma esférica o forma cilíndrica.

Componente A

50 De acuerdo con la invención, policarbonatos aromáticos adecuados de acuerdo con el componente A se conocen por las referencias o pueden prepararse según procedimientos conocidos por las referencias (para la preparación de policarbonatos aromáticos véase, por ejemplo, Schnell, «Chemistry and Physics of Polycarbonates», Interscience Publishers, 1964 así como los documentos DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; para la preparación de carbonatos de poliéster aromáticos, por ejemplo, el documento DE-A 3 077 934).

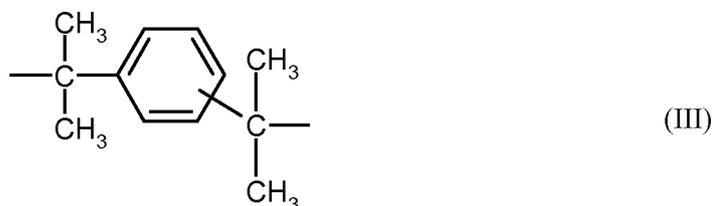
La preparación de policarbonatos aromáticos se realiza, por ejemplo, por reacción de difenoles con haluros de ácido carbónico, preferentemente fosgeno y/o con dihaluros de ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferentemente dihaluros de ácido bencenodicarboxílico, según el procedimiento de interfase, dado el caso usando interruptores de cadena, por ejemplo, monofenoles y, dado el caso, usando ramificaciones trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo, trifenoles o tetrafenoles. Igualmente, es posible una preparación a través de un procedimiento de polimerización en estado fundido por la reacción de difenoles con, por ejemplo, carbonato de difenilo.

Difenoles para la preparación de los policarbonatos aromáticos y/o carbonatos de poliéster aromáticos son preferentemente aquellos de Fórmula (I)



10 en la que

A es un enlace sencillo, alquileo C₁ a C₅, alquilideno C₂ a C₅, cicloalquilideno C₅ a C₆, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, arileno C₆ a C₁₂, al que pueden estar condensados anillos que contienen otros heteroátomos dado el caso aromáticos, o un resto de Fórmula (II) o (III)



15 B es respectivamente alquilo C₁ a C₁₂, preferentemente metilo, halógeno, preferentemente cloro y/o bromo,
 x es respectivamente independientemente entre sí 0, 1 o 2,
 p es 1 o 0, y
 R⁵ y R⁶ pueden seleccionarse individualmente para cada X¹, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C₁ a C₆, preferentemente hidrógeno, metilo o etilo,
 20 X¹ es carbono y
 m es un número entero de 4 a 7, representando preferentemente 4 o 5, con la condición de que en al menos un átomo X¹, R⁵ y R⁶ sean simultáneamente alquilo.

25 Los difenoles preferentes son hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenoles, bis-(hidroxifenil)-alcanos C₁-C₅, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos C₅-C₆, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas y α,α-bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos así como sus derivados de núcleo bromado y/o de núcleo clorado.

30 Difenoles especialmente preferentes son 4,4'-dihidroxidifenilo, bisfenol A, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, sulfuro de 4,4'-dihidroxidifenilo, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona así como sus derivados di- y tetrabromados o clorados como, por ejemplo, 2,2-bis(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano o 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano. Resulta especialmente preferente 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A).

Los difenoles pueden usarse individualmente o como cualquier mezcla. Los difenoles se conocen por las referencias o pueden obtenerse según procedimientos conocidos por las referencias.

- Interruptores 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 como 4-[2-(2,4,4-trimetilpentil)]-fenol, 4-(1,3-tetrametilbutil)]-fenol de acuerdo con el documento DE-A 2 842 005 o monoalquilfenol o dialquilfenoles con en conjunto de 8 a 20 átomos de carbono en los sustituyentes alquilo, como
- 5 3,5-di-terc.-butilfenol, p-iso-octilfenol, p-terc.-octilfenol, p-dodecilfenol y 2-(3,5-dimetilheptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol. Las cantidades de interruptores de cadena que van a usarse ascienden generalmente a entre el 0,5 % en moles y el 10 % en moles, con respecto a la suma molar de los difenoles respectivamente usados.
- Los policarbonatos aromáticos termoplásticos tienen pesos moleculares promedio en peso (M_w , medido, por ejemplo, por CPG, ultracentrifugadora o medición de luz dispersa) de 10 000 a 200 000 g/mol, preferentemente de
- 10 15 000 a 80 000 g/mol, más preferentemente de 24 000 a 32 000 g/mol.
- Los policarbonatos aromáticos termoplásticos pueden ramificarse de manera conocida, a saber, preferentemente por la incorporación del 0,05 al 2,0 % en moles, con respecto a la suma de los difenoles usados, de compuestos trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo, aquellos con tres y más grupos fenólicos.
- Son adecuados tanto homopolicarbonatos como copolicarbonatos. Para la preparación de copolicarbonatos de acuerdo con la invención de acuerdo con el componente A también pueden usarse del 1 al 25 % en peso, preferentemente del 2,5 al 25 % en peso, con respecto a la cantidad total de los difenoles que van a usarse, de polidiorganosiloxanos con grupos terminales hidroxiariloxi. Estos se conocen (documento US 3 419 634) o pueden prepararse según procedimientos conocidos por las referencias. La preparación de copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxano está descrita, por ejemplo, en el documento DE-A 3 334 782.
- 15 Son policarbonatos preferentes, además de los homopolicarbonatos de bisfenol A, los copolicarbonatos de bisfenol-A con hasta el 15 % en moles, con respecto a la suma molar de difenoles, de otros difenoles mencionados como preferentes o especialmente preferentes, especialmente 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.
- Dihalogenuros de ácido dicarboxílico aromáticos para la preparación de carbonatos de poliéster aromáticos son preferentemente los dicloruros de diácido del ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difenileter-4,4'-dicarboxílico y del ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico.
- 25 Resultan especialmente preferentes mezclas de dicloruros de diácido del ácido isoftálico y del ácido tereftálico en la relación entre 1:20 y 20:1.
- En la preparación de carbonatos de poliéster se usa conjuntamente de manera adicional un halogenuro de ácido carbónico, preferentemente fosgeno, como derivado ácido bifuncional.
- 30 Como interruptor de cadena para la preparación de carbonatos de poliéster aromáticos se consideran, aparte de los monofenoles ya mencionados, sus ésteres de ácido clorocarbónico así como los cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos aromáticos, que pueden estar sustituidos, dado el caso, por grupos alquilo C_1 a C_{22} o por átomos de halógeno, así como cloruros de ácido monocarboxílico alifático C_2 a C_{22} .
- La cantidad de interruptores de cadena asciende respectivamente del 0,1 al 10 % en moles, referida, en el caso de interruptores de cadena fenólicos, a moles de difenol y, en el caso de interruptores de cadena de cloruro de ácido monocarboxílico, a moles de dicloruro de ácido dicarboxílico.
- 35 Los carbonatos de poliéster aromáticos también pueden contener incorporados ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos.
- Los carbonatos de poliéster aromáticos pueden ser tanto lineales como estar ramificados de manera conocida (véanse para ello los documentos DE-A 2 940 024 y DE-A 3 007 934).
- 40 Como agentes de ramificación pueden usarse, por ejemplo, cloruros de ácido carboxílico tri- o multifuncionales, como tricloruro del ácido trimesínico, tricloruro del ácido cianúrico, tetracloruro del ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico, tetracloruro del ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico o tetracloruro del ácido piromelítico, en cantidades del 0,01 al 1,0 % en moles (con respecto al dicloruro del ácido dicarboxílico usado) o fenoles tri- o multifuncionales, como floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hept-2-eno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis[4,4-bis(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, 2,6-bis(2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxifenilisopropil]-fenoxi)-metano, 1,4-bis[4,4'-dihidroxitriifenil]-metil]-benceno, en cantidades del 0,01 al
- 45 1,0 % en moles con respecto a los difenoles usados. Los agentes de ramificación fenólicos pueden presentarse con los difenoles, los agentes de ramificación de cloruro de ácido pueden introducirse junto con los dicloruros de ácido.
- 50 En los carbonatos de poliéster aromáticos termoplásticos, el porcentaje de unidades estructurales de carbonato puede variar a voluntad. Preferentemente, el porcentaje de grupos carbonato asciende hasta el 100 % en moles, especialmente hasta el 80 % en moles, más preferentemente hasta el 50 % en moles, con respecto a la suma de grupos éster y grupos carbonato. Tanto el porcentaje de éster como el de carbonato de los carbonatos de poliéster
- 55

aromáticos puede estar presente en forma de bloques o distribuida estadísticamente en el policondensado.

La viscosidad en solución relativa (η_{rel}) de los policarbonatos y carbonatos de poliéster aromáticos se encuentra en el intervalo de 1,18 a 1,4, preferentemente de 1,20 a 1,32 (medido en soluciones de 0,5 g de policarbonato o carbonato de poliéster en 100 ml de solución de cloruro de metileno a 25 °C).

5 En la forma de realización preferente, los poliésteres aromáticos que se consideran como componente A de acuerdo con la invención son productos de reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados reactivos, como ésteres de dimetilo o anhídridos, y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos así como mezclas de estos productos de reacción.

10 Más preferentemente, los poliésteres aromáticos contienen al menos el 80 % en peso, preferentemente al menos el 90 % en peso, con respecto al componente de ácido dicarboxílico, de restos de ácido tereftálico y al menos el 80 % en peso, preferentemente al menos el 90 % en moles, con respecto al componente diol, de restos de etilenglicol y/o de butanodiol-1,4.

15 Los poliésteres aromáticos preferentes pueden contener, además de ésteres de ácido tereftálico, hasta el 20 % en moles, preferentemente hasta el 10 % en moles, de restos de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos o cicloalifáticos con 8 a 14 átomos de C o ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 12 átomos de C como, por ejemplo, restos de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido ciclohexanodiacético.

20 Los poliésteres aromáticos preferentes pueden contener, además de restos de etilenglicol o de butanodiol-1,4, hasta el 20 % en moles, preferentemente hasta el 10 % en moles, de otros dioles alifáticos con 3 a 12 átomos de C o dioles cicloalifáticos con 6 a 21 átomos de C, por ejemplo, restos de propanodiol-1,3, 2-etilpropanodiol-1,3, neopentilglicol, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, ciclohexandimetanol-1,4, 3-etilpentanodiol-2,4, 2-metilpentanodiol-2,4, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3, 2-etilhexanodiol-1,3, 2,2-dietilpropanodiol-1,3, hexanodiol-2,5, 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 -hidroxiethoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (documentos DE-A 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

25 Los poliésteres aromáticos pueden ramificarse por incorporación de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes tri- o tetravalentes o de ácidos carboxílicos tri- o tetrabásicos, por ejemplo, de acuerdo con los documentos DE-A 1 900 270 y US-PS 3 692 744. Ejemplos de agentes de ramificación preferentes son ácido trimésico, ácido trimelítico, trimetiloetano y trimetilolpropano y pentaeritrol.

30 Resultan especialmente preferentes poliésteres aromáticos que se han preparado solo a partir de ácido tereftálico y sus derivados reactivos (por ejemplo, sus ésteres de dialquilo) y etilenglicol y/o butanodiol-1,4, y mezclas de estos tereftalatos de polialquileno.

35 Las mezclas de tereftalatos de polialquileno contienen del 1 a 50 % en peso, preferentemente del 1 al 30 % en peso, de tereftalato de polietileno y del 50 al 99 % en peso, preferentemente del 70 al 99 % en peso, de tereftalato de polibutileno.

Los poliésteres aromáticos usados preferentemente poseen generalmente una viscosidad límite de 0,4 a 1,5 dl/g, preferentemente de 0,5 a 1,2 dl/g, medida en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25 °C en viscosímetro Ubbelohde.

40 Los poliésteres aromáticos se pueden preparar según procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, Kunststoff-Handbuch, volumen VIII, p. 695 y ss., editorial Carl-Hanser, Múnich, 1973).

El componente A se puede utilizar como polvo y/o granulado.

Componente B

45 En el caso del componente B, se trata de un polímero de injerto pulverulento o de una mezcla de varios polímeros de injerto pulverulentos. Preferentemente, los polímeros de injerto que se emplean como componente B comprenden uno o varios polímeros de injerto de

B.1 del 5 al 95, preferentemente del 20 al 90, especialmente del 25 al 50 % en peso, con respecto al componente B, de al menos un monómero de vinilo

50 B.2 del 95 al 5, preferentemente del 80 al 10, especialmente del 75 al 50 % en peso, con respecto al componente B, de una o varias bases de injerto a modo de caucho, siendo las temperaturas de transición vítrea de las bases de injerto preferentemente de < 10 °C, más preferentemente de < 0 °C, de manera especialmente preferente de < -20 °C.

Las temperaturas de transición vítrea se determinan mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus

siglas en inglés) de acuerdo con la norma DIN EN 61006 a una velocidad de calentamiento de 10 K/min con definición de la T_g como temperatura del punto medio (procedimiento de tangentes).

La base de injerto B.2 tiene generalmente un tamaño de partícula medio (valor d₅₀) de 0,05 a 10 µm, preferentemente de 0,1 a 2 µm, más preferentemente de 0,15 a 0,6 µm.

- 5 El tamaño de partícula medio d₅₀ es el diámetro por encima y por debajo del cual se encuentran respectivamente el 50 % en peso de los corpúsculos. Puede determinarse mediante medición ultracentrífuga (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. y Z. Polymere 250 (1972), 782-1796).

Los monómeros B.1 son preferentemente mezclas de

- 10 B.1.1 de 50 a 99, preferentemente de 60 a 80, especialmente de 70 a 80 partes en peso, con respecto a B.1, de compuestos vinilaromáticos y/o compuestos vinilaromáticos de núcleo sustituido (como estireno, α-metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres de alquilo-(C₁-C₈) del ácido metacrílico, como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, y

- 15 B.1.2 de 1 a 50, preferentemente de 20 a 40, especialmente de 20 a 30 partes en peso, con respecto a B.1, de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo) y/o ésteres de alquilo-(C₁-C₈) del ácido (met)acrílico, como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, y/o derivados (como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo, anhídrido de ácido maleico y N-fenilmaleinimida.

- 20 Los monómeros B.1.1 preferentes están seleccionados de al menos uno de los monómeros estireno, α-metilestireno y metacrilato de metilo, los monómeros B.1.2 preferentes están seleccionados de al menos uno de los monómeros estireno, anhídrido de ácido maleico y metacrilato de metilo. Los monómeros más preferentes son B.1.1 estireno y B.1.2 acrilonitrilo.

Bases de injerto B.2 adecuadas para los polímeros de injerto B son, por ejemplo, cauchos de dieno, cauchos de EP(D)M, así, aquellos basados en etileno/propileno y, dado el caso, dieno, cauchos de acrilato, de poliuretano, de silicona, de cloropreno y de etileno/acetato de vinilo así como cauchos compuestos de silicona/acrilato.

- 25 Bases de injerto B2 preferentes 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, de acuerdo con B.1.1 y B.1.2).

Resulta especialmente preferente el caucho de polibutadieno puro.

- 30 Polímeros B especialmente preferentes son, por ejemplo, polímeros ABS o MBS (ABS en emulsión, en masa y en suspensión) como, por ejemplo, los que están descritos 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 ss.

Los polímeros de injerto B se prepararan por polimerización radical, por ejemplo, por polimerización en emulsión, en suspensión, en solución o en masa, preferentemente por polimerización en emulsión.

- 35 Los polímeros de injerto especialmente adecuados poseen una estructura de núcleo-envoltura.

En el caso de polímeros de injerto preparados por polimerización en emulsión, el porcentaje de gel de la base de injerto B.2 asciende al menos al 30 % en peso, preferentemente al menos al 40 % en peso (medido en tolueno).

- 40 El contenido de gel de la base de injerto B.2 o de los polímeros de injerto B se determina a 25 °C en un disolvente adecuado como porcentaje no disuelto en estos disolventes (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, editorial Georg Thieme, Stuttgart 1977).

Cauchos de injerto especialmente adecuados también son polímeros de ABS, que se prepararan por iniciación redox con un sistema iniciador de hidroperóxido orgánico y ácido ascórbico de acuerdo con el documento US-P 4 937 285.

- 45 Puesto que durante la reacción de injerto los monómeros de injerto, como es sabido, no se injertan necesariamente por completo en la base de injerto, de acuerdo con la invención, por polímeros de injerto B también se entienden aquellos productos que se obtienen por (co)polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto y se producen durante el procesamiento. Por consiguiente, estos productos también pueden contener (co)polímero libre, es decir, no unido químicamente al caucho, de los monómeros de injerto.

- 50 Cauchos de acrilato adecuados de acuerdo con B.2 son preferentemente polímeros de ésteres de alquilo del ácido acrílico, dado el caso con hasta el 40 % en peso, con respecto a B.2, de otros monómeros polimerizables etilénicamente insaturados. A los ésteres de ácido acrílico polimerizables preferentes pertenecen ésteres de alquilo C₁ a C₈, por ejemplo, éster metílico, etílico, butílico, n-octílico y éster 2-etilhexílico; éster de halogenalquilo, preferentemente de halogen-alquilo C₁-C₈, como acrilato de cloroetilo así como mezclas de estos monómeros.

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

«Otros» monómeros polimerizables etilénicamente insaturados preferentes que, además de los ésteres de ácido acrílico, pueden servir dado el caso para preparar la base de injerto B.2, son, por ejemplo, acrilonitrilo, estireno, α -metilestireno, acrilamidas, éter de vinil-alquilo C₁-C₆, metacrilato de metilo, butadieno. Cauchos de acrilato preferentes como base de injerto B.2 son polímeros de emulsión que presentan un contenido de gel de al menos el 60 % en peso.

Otras bases de injerto adecuadas de acuerdo con B.2 son cauchos de silicona con lugares activos de injerto, como los que se describen en los documentos DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 y DE-OS 3 631 539.

Componente C

En el caso de los (co)polímeros exentos de caucho de acuerdo con el componente C.1, se trata de homo- y copolímeros exentos de caucho de al menos un monómero del grupo de los compuestos vinilaromáticos, cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), ésteres de alquilo-(C₁ a C₈) del ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados así como derivados (como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados.

Especialmente, son adecuados (co)polímeros C.1 de

C.1.1 del 50 al 99 % en peso, preferentemente de 60 al 80, especialmente del 70 al 80 % en peso, en cada caso con respecto al (co)polímero C.1, de al menos un monómero seleccionado del grupo de los compuestos vinilaromáticos (como, por ejemplo, estireno, α -metilestireno), compuestos vinilaromáticos de núcleo sustituido (como, por ejemplo, p-metilestireno, p-cloroestireno) y ésteres de alquilo-(C₁-C₈) del ácido (met)acrílico (como, por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc.-butilo) y

C.1.2 del 1 al 50 % en peso, preferentemente de 20 al 40, especialmente del 20 al 30 % en peso, en cada caso con respecto al (co)polímero C.1, de al menos un monómero seleccionado del grupo de los cianuros de vinilo (como, por ejemplo nitrilos insaturados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo), ésteres de alquilo-(C₁-C₈) del ácido (met)acrílico (como, por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc.-butilo), ácidos carboxílicos insaturados y derivados de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo, anhídrido de ácido maleico y N-fenilmaleinimida).

Estos (co)polímeros C.1 son resinosos, termoplásticos y exentos de caucho. Resulta especialmente preferente el copolímero de C.1.1 estireno y C.1.2 acrilonitrilo.

Los (co)polímeros C.1 de este tipo son conocidos y se pueden preparar por polimerización radical, especialmente por polimerización en emulsión, en suspensión, en solución o en masa. Los (co)polímeros poseen preferentemente pesos moleculares medios M_w (peso promedio, determinado por CPG) entre 15 000 y 250 000 g/mol.

Los (co)polímeros C.1 exentos de caucho pueden utilizarse como polvo y/o como granulado.

Los (co)polímeros de vinilo modificados con caucho de acuerdo con el componente C.2 están seleccionados de al menos un polímero del grupo que consta de

C.2.1 polímeros de injerto presentes en forma de granulado y

C.2.2 precompuestos presentes en forma de granulado de al menos dos componentes seleccionados del grupo de los polímeros de injerto C.2.2.1 y (co)polímeros de vinilo exentos de caucho de acuerdo con el componente C.1.

A este respecto, en el caso de los polímeros de injerto de acuerdo con los componentes C.2.1 y C.2.2.1, se trata respectivamente de polímeros de injerto que corresponden, en cuanto a la estructura química y a la preparación, a la

descripción del componente B, diferenciándose sin embargo los componentes C.2.1 y C.2.2.1 de la descripción del componente B porque en el caso de C.2.1 se trata de polímeros de injerto que están presentes en forma de granulado, y en el caso de C.2.2.1 se trata de aquellos polímeros de injerto que pueden estar presentes o bien en forma de granulado o bien en forma de polvo.

- 5 En el sentido de la invención, por «precompuesto» deben entenderse aquellas mezclas de polímeros de injerto C.2.2.1 y (co)polímeros de vinilo C.1 exentos de caucho que en una unidad de composición, por ejemplo, un reactor de amasamiento o una extrusora de doble husillo se han calentado por suministro de energía térmica y/o mecánica a una temperatura de 180 °C a 300 °C, preferentemente de 200 °C a 280 °C, manera especialmente preferente de 220 °C a 260 °C y con ello se han fundido, mezclado y dispersado entre sí, y después se han vuelto a refrigerar y se han granulado. A este respecto, en una forma de realización preferente, el polímero de injerto C.2.2.1 se emplea en estado húmedo (es decir, en presencia de agua) de acuerdo con los procedimientos que están descritos en los documentos EP 0 768 157 A1 y EP 0 867 463 A1.

- 15 Los precompuestos de acuerdo con el componente C.2.2 contienen preferentemente de 10 a 70 partes en peso, más preferentemente de 20 a 60 partes en peso, de manera especialmente preferente de 25 a 55 partes en peso (en cada caso con respecto al precompuesto) de polímero de injerto C.2.2.1 y preferentemente de 30 a 90 partes en peso, más preferentemente de 40 a 80 partes en peso, de manera especialmente preferente de 45 a 75 partes en peso (en cada caso con respecto al precompuesto) de (co)polímero de vinilo C.1 exento de caucho.

Componente D

Como componente D se emplea al menos un compuesto de ácido de Brønsted cualquiera.

- 20 Resulta preferente como compuesto de ácido de Brønsted un ácido inorgánico, más preferentemente un compuesto de ácido fosfórico, es decir, un compuesto con al menos una funcionalidad POH.

Ejemplos de tales compuestos son

- ácido ortofosfórico $P(O)(OH)_3$,
- ácido fosforoso $HP(O)(OH)_2$,
- 25 - ácido hipofosforoso $H_2P(O)(OH)$,
- compuestos organofosforados del ácido fosforoso e hipofosforoso con la Fórmula general $RP(O)(OH)_2$, $R(H)P(O)(OH)$ y $R(R')P(O)(OH)$, en los que R y R', independientemente entre sí, representan cualquier resto alquilo, arilo o alquilarilo dado el caso sustituido, así como compuestos oligoméricos o poliméricos cíclicos o lineales, sales ácidas así como ésteres parciales ácidos de los compuestos anteriormente mencionados. De manera especialmente preferente, R y R' están seleccionados, independientemente entre sí, del grupo que comprende restos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, y terc-butilo.

- 30 En una forma de realización preferente, se trata de un compuesto de fósforo de ácido de Brønsted en los que el fósforo posee el estado de oxidación +3 o +5. Más preferentemente, el estado de oxidación es +5.

- 35 Como compuestos de fósforo de ácido de Brønsted especialmente preferentes son apropiados, por ejemplo, ácido ortofosfórico, ácido metafosfórico, ácido oligo- y polifosfórico, ácido fosforoso, ácido metilfosfónico $CH_3P(O)(OH)_2$, sales ácidas de los compuestos anteriormente mencionados con cationes metálicos mono- y/o divalentes como, por ejemplo, NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , $Mg_0,5H_2PO_4$, $MgHPO_4$, $Ca_0,5H_2PO_4$, $CaHPO_4$, $Zn_0,5H_2PO_4$, $ZnHPO_4$, NaH_2PO_3 , KH_2PO_3 , $Mg_0,5H_2PO_3$, $Ca_0,5H_2PO_3$, $Zn_0,5H_2PO_3$ así como ésteres parciales de los compuestos anteriormente mencionados como, por ejemplo, $P(O)(OH)(OR)(OR')$, $P(O)(OH)_2(OR)$, $HP(O)(OH)(OR)$ y $CH_3P(O)(OH)(OR)$, en los que R, R' son como se ha definido anteriormente.

- 40 En una forma de realización preferente, en el caso del compuesto de fósforo de ácido de Brønsted, se trata de ácido ortofosfórico o ácido fosforoso; en una forma de realización especialmente preferente, se trata de ácido ortofosfórico.

Componente E

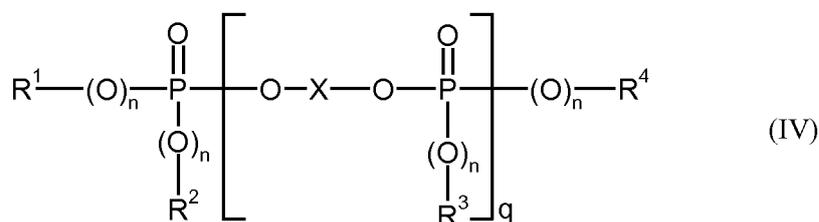
La composición puede contener como componente E aditivos poliméricos de uso comercial.

- 45 Como aditivos poliméricos de uso comercial de acuerdo con el componente E se consideran aditivos como, por ejemplo, agentes ignífugos (por ejemplo, compuestos de fósforo o de halógeno), sinergistas de agentes ignífugos (por ejemplo, óxidos metálicos a nanoescala), aditivos supresores de humo (por ejemplo, ácido bórico o boratos), agentes antigoteo (por ejemplo, compuestos de las clases de sustancias de las poliolefinas fluoradas, de las siliconas así como fibras de aramida), agentes lubricantes y desmoldantes internos y externos (por ejemplo, tetraestearato de pentartritrito, cera de montana o cera de polietileno), agentes auxiliares de flujo (por ejemplo, (co)polímeros de vinilo de bajo peso molecular), agentes antiestáticos (por ejemplo, copolímeros en bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, otros poliésteres o polihidroxiéteres, polieteramidas, poliesteramidas o sales de ácido sulfónico), aditivos de conductividad (por ejemplo, negro de humo conductor o nanotubos de carbono), estabilizadores (por ejemplo, estabilizadores de UV o de la luz), termoestabilizadores, antioxidantes, inhibidores de la transesterificación, agentes protectores contra la hidrólisis), aditivos antibacterianos (por ejemplo, plata o sales de

5 plata), aditivos que mejoran la resistencia al rayado (por ejemplo, aceites de silicona o cargas duras como esferas (huecas) de cerámica), absorbentes de IR, blanqueantes ópticos, aditivos fluorescentes, cargas y sustancias y de refuerzo (por ejemplo, talco, fibras de vidrio o de carbono opcionalmente molidas, esferas (huecas) de cerámica o de vidrio, mica, caolín, CaCO₃ y escamas de vidrio) así como colorantes y pigmentos (por ejemplo, negro de humo, dióxido de titanio u óxido de hierro), o por el contrario mezclas de varios de los aditivos mencionados.

10 Como agentes ignífugos de acuerdo con el componente E se utilizan preferentemente compuestos que contienen fósforo. Estos están seleccionados preferentemente de los grupos de los ésteres de ácido fosfórico y fosfónico monoméricos y oligoméricos, fosfonataminas y fosfacenos, pudiendo emplearse también como agentes ignífugos mezclas de varios componentes seleccionados de uno o más de estos grupos. También pueden usarse otros compuestos de fósforo exentos de halógeno no mencionados especialmente aquí solos o en cualquier combinación con otros compuestos de fósforo exentos de halógeno.

Ésteres de ácido fosfórico o fosfónico monoméricos y oligoméricos preferentes son compuestos de fósforo de Fórmula general (IV)



15 en la que

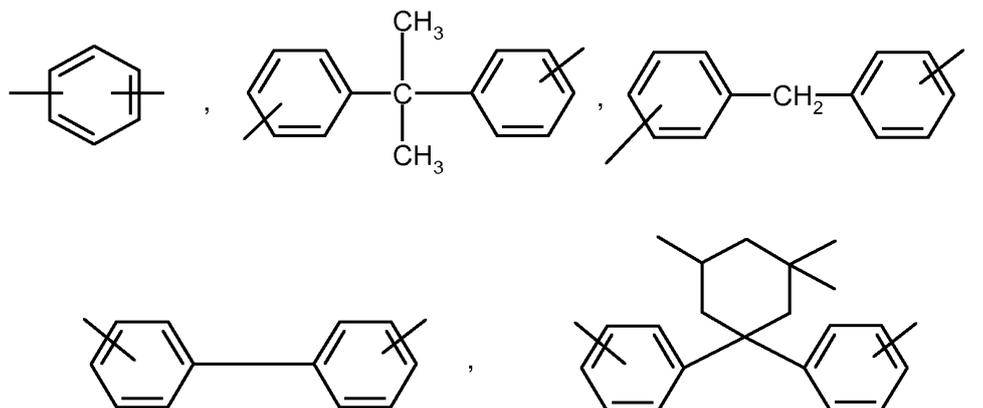
R¹, R², R³ y R⁴, independientemente entre sí, significan alquilo C₁ a C₈ respectivamente dado el caso halogenado, cicloalquilo C₅ a C₆, arilo C₆ a C₂₀, arilo C₆ a C₂₀ o aralquilo C₇ a C₁₂, sustituidos respectivamente dado el caso por alquilo, preferentemente alquilo C₁ a C₄, y/o halógeno, preferentemente cromo o bromo,
 20 n independientemente entre sí, significa 0 o 1,
 q significa 0 a 30 y
 X significa un resto aromático mononuclear o polinuclear con 6 a 30 átomos de C, o un resto alifático lineal o ramificado con 2 a 30 átomos de C, que puede estar sustituido con OH y contener hasta 8 enlaces de éter.

25 Preferentemente, R¹, R², R³ y R⁴, independientemente entre sí, representan alquilo C₁ a C₄, fenilo, naftilo o fenilalquilo C₁-C₄. Los grupos aromáticos R¹, R², R³ y R⁴ pueden estar sustituidos, por su parte, con grupos halógeno y/o grupos alquilo, preferentemente cloro, bromo y/o alquilo C₁ a C₄. Restos arilo especialmente preferentes son cresilo, fenilo, xilenilo, propilfenilo o butilfenilo así como los correspondientes derivados bromados y clorados de los mismos.

30 X en la Fórmula (IV) significa preferentemente un resto aromático mononuclear o polinuclear con 6 a 30 átomos de C. Este se deriva preferentemente de difenoles de Fórmula (I).

n en la Fórmula (IV) puede ser, independientemente entre sí, 0 o 1, preferentemente n es igual a 1.
 q representa valores de 0 a 30, preferentemente del 0,3 al 20, más preferentemente de 0,5 a 10, especialmente de 0,5 a 6, de manera incluso más preferentemente de 1,1 a 1,6.

35 X representa más preferentemente

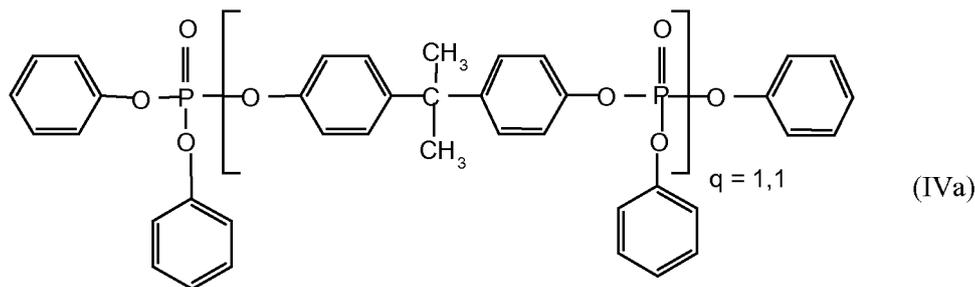


o sus derivados clorados o bromados, especialmente X se deriva de resorcina, hidroquinona, bisfenol A o difenilfenol. Más preferentemente, X se deriva de bisfenol A.

Como componente E de acuerdo con la invención también pueden utilizarse mezclas de distintos fosfatos.

- 5 Compuestos de fósforo de Fórmula (IV) son especialmente fosfato de tributilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de difeniloctilo, fosfato de difenil-2-etilcresilo, fosfato de tri-(isopropilfenilo), oligofosfato con puente de resorcina y oligofosfato con puente de bisfenol A. El empleo de ésteres de ácido fosfórico oligoméricos de Fórmula (IV) que se derivan de bisfenol A no resulta especialmente preferente.

Lo más preferente como componente E es oligofosfato a base de bisfenol A de acuerdo con la Fórmula (IVa).



- 10 Se conocen los compuestos de fósforo de acuerdo el componente E (véanse, por ejemplo, los documentos EP-A 0 363 608, EP-A 0 640 655) o se pueden preparar de manera análoga según procedimientos conocidos (por ejemplo, «Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie», vol. 18, p. 301 y ss., 1979; Houben-Weyl, «Methoden der organischen Chemie», vol. 12/1, p. 43; Beilstein vol. 6, p. 177).

- 15 Cuando se utilizan mezclas de distintos compuestos de fósforo y en el caso de compuestos de fósforo oligoméricos, se trata, en el caso del valor q indicado, del valor q medio. El valor de q medio puede determinarse determinándose mediante procedimientos adecuados (cromatografía de gases (GC), cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), cromatografía de permeación en gel (GPC)) la composición del compuesto de fósforo (distribución del peso molecular) y calculándose de ello los valores medios de q.

- 20 Además, pueden utilizarse fosfonataminas y fosfacenos, como se describen en los documentos WO 00/00541 y WO 01/18105, como agentes ignífugos.

Los agentes ignífugos pueden usarse solos o en cualquier mezcla entre sí o mezclados con otros agentes ignífugos.

En una forma de realización preferente, los agentes ignífugos se utilizan en combinación con politetrafluoroetileno (PTFE) como agente antigoteo.

- 25 Aparte de eso, la presente invención se refiere al uso de ácidos de Brønsted del componente D montados sobre el componente B para estabilizar mezclas poliméricas básicamente contaminadas que contienen al menos un polímero preparado por policondensación durante la composición y conformación térmica.

Ejemplos

Componente A-1

- 30 Policarbonato lineal a base de bisfenol A con un peso molecular promedio en peso M_w de 28 000 g/mol (determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC) en cloruro de metilo como disolvente y con policarbonato como estándar).

Componente B1

- 35 Polímero de injerto de ABS pulverulento con estructura de núcleo-envoltura preparados por polimerización en emulsión que consta del 40 % en peso de copolímero de estireno-acrilonitrilo con una relación de estireno respecto a acrilonitrilo de 72: 28 % en peso como envoltura sobre el 60 % de una base de injerto en forma de partículas como caucho de polibutadieno puro con un tamaño de partícula medio d_{50} de 0,3 μm como núcleo.

Componente B2 (comparación)

- 40 Polvo de policarbonato preparado por molienda mecánica de un policarbonato lineal a base de bisfenol A con un peso molecular promedio en peso M_w de 31 000 g/mol (determinado por GPC en cloruro de metilo como disolvente y con policarbonato como estándar).

Componente C1

Mezcla de ABS con una relación de acrilonitrilo: butadieno: estireno de 21: 15: 64 % en peso que contiene un polímero de ABS procesado en medio básico, preparado en polimerización en emulsión, un polímero de ABS preparado en polimerización en masa y un polímero de SAN.

5 **Componente C2**

Mezcla de 35,62 partes en peso del componente C1 y 2,97 partes en peso del componente B1, habiéndose procesado el componente B1 completamente en la relación en peso 1:1 con la parte correspondiente del polímero de SAN del componente C1 para dar lugar a un precompuesto en forma de granulado y empleándose como tal en el componente C2.

10 **Componente D1**

Solución de ácido fosfórico acuosa con una concentración de H_3PO_4 del 0,2 % en peso.

Componente D2

Solución de ácido fosfórico acuosa con una concentración de H_3PO_4 del 2 % en peso.

Componente D3

15 Solución de ácido fosfórico acuosa con una concentración de H_3PO_4 del 5 % en peso.

Componente D4

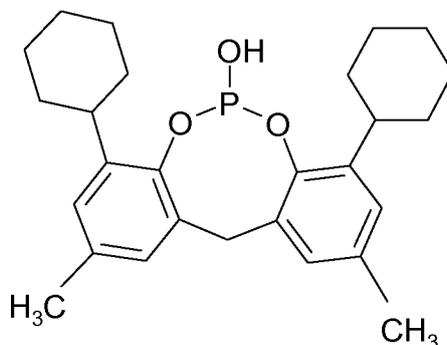
Solución de ácido fosfórico acuosa con una concentración de H_3PO_4 del 10 % en peso.

Componente D5

Solución de ácido fosfórico concentrada con una concentración de H_3PO_4 del 85 % en peso.

20 **Componente D6**

Éster del ácido fosfórico de bis-(2-hidroxi-3-ciclohexil-5-metil-fenil)-metano de la Fórmula



Componente E1

Tetraestearato de pentareritrita como agente lubricante/desmoldante

25 **Componente E2**

Termoestabilizador, Irganox® B900 (mezcla del 80 % de Irgafos® 168 y el 20 % de Irganox® 1076; empresa BASF AG; Ludwigshafen / Irgafos® 168 (tris(2,4-di-terc-butil-fenil)-fosfito) / Irganox® 1076 (2,6-di-terc-butil-4-(octadecanoxicarboniletil)-fenol) (Ludwigshafen, Alemania)

Componente E3

30 Termoestabilizador, Irganox 1076 (2,6-di-terc-butil-4-(octadecanoxicarboniletil)-fenol), empresa BASF (Ludwigshafen, Alemania)

Preparación de las masas de moldeo

En la primera etapa de procedimiento (i), usando un mezclador con recipiente de laboratorio LAB CM 3-12-MB de la

empresa Mixaco Dr. Herfeld GmbH & Co. KG Maschinenfabrik (Neuenrade, Alemania), se preparó una mezcla física constituida por los componentes B y D. A esa mezcla se añadieron los componentes E1 a E3 de la respectiva composición y se mezclaron otra vez usando el mezclador de Mixaco.

5 En la segunda etapa de procedimiento (ii), la mezcla en polvo vertible resultante de la etapa de procedimiento (i) se introdujo a través de una tolva de dosificación separada junto con los componentes A y C dosificados asimismo a través de una tolva de dosificación separada en la zona de entrada de una extrusora de doble husillo ZSK25 de la empresa Coperion GmbH (Stuttgart, Alemania). La mezcla resultante se llevó en la zona de fusión y de amasado de la extrusora a una temperatura de 260 °C y con ello se fundió, se amasó a esta temperatura y con ello los componentes plastificados se dispersaron entre sí. La mezcla así compuesta se desgasificó en la siguiente zona de desgasificado de la extrusora por aplicación de una presión negativa de 100 mbar (absoluta) a la masa fundida y con ello el agua introducida en la mezcla a través del componente D se volvió a eliminar de la aleación polimérica. A este respecto, el vapor de agua funcionó simultáneamente también como gas portador para eliminar compuestos orgánicos volátiles (COV) como, por ejemplo, monómeros residuales y disolventes residuales de las materias primas poliméricas utilizadas (componentes A, B y C). La masa fundida desgasificada se descargó después de la extrusora a través de una tobera, se hizo pasar el cordón de masa fundida resultante para la refrigeración por un baño de agua atemperada a aproximadamente 30 °C y el cordón polimérico solidificado se granuló a continuación mediante un granulador de cordones.

Preparación de las probetas y prueba

20 Los granulados resultantes de la respectiva composición se procesaron en una máquina de moldeo por inyección (empresa Arburg) a temperaturas de fusión de 260 °C o 300 °C y una temperatura de molde de 80 °C para dar lugar a probetas de la dimensión 80 mm x 10 mm x 4 mm o 60 mm x 40 mm x 2 mm.

25 El **iMVR** sirve como medida para la degradación del peso molecular del policarbonato que se espera a temperaturas de procesamiento elevadas y, por lo tanto, la **estabilidad térmica** de la composición, y se determina según la norma ISO1133 a una temperatura de fusión de 300 °C con una carga de pistón de 5 kg tras un tiempo de mantenimiento a esta temperatura de 300 °C de 15 min.

El **tono crudo/color natural** se mide en flexión de acuerdo con la norma DIN 6174 en plaquitas de la dimensión 60 mm x 40 mm x 2 mm, que se prepararon por moldeo por inyección a una temperatura de fusión de 260 °C o 300 °C. El índice de amarilleamiento (YI, por sus siglas en inglés) se calcula según la norma ASTM E313.

30 El **grado de brillo** se calcula en plaquitas de la dimensión 60 mm x 40 mm x 2 mm, que se prepararon por moldeo por inyección a una temperatura de fusión de 260 °C o 300 °C. La medición se realiza en reflexión con un ángulo de medición de 20° y 60° de acuerdo con la norma DIN 67530.

Como medida para la estabilidad de procesamiento sirve la modificación relativa de los grados de brillo medidos con el ángulo de medición de 20° o 60° con un aumento de la temperatura de fusión en el moldeo por inyección de 260 °C a 300 °C, que se calcula de acuerdo con:

35
$$\text{modificación del grado de brillo (260 °C} \rightarrow \text{300 °C)} = 100\% \cdot \frac{(\text{grado de brillo a 300 °C} - \text{grado de brillo a 260 °C})}{\text{grado de brillo a 260 °C}}$$

La modificación del grado de brillo se calcula por separado para los dos ángulos de medición.

40 La tendencia a la formación de estrías de procesamiento como medida para la estabilidad térmica se determina visualmente asimismo en estas plaquitas de la dimensión 60 mm x 40 mm x 2 mm, que se prepararon por moldeo por inyección a una temperatura de fusión 300 °C.

La determinación del **valor de resiliencia** (a_k) se realiza de acuerdo con la norma ISO 180/1A por una determinación de 10 veces sobre barras de ensayo de la dimensión 80 mm x 10 mm x 4 mm, que se prepararon por moldeo por inyección a una temperatura de fusión de 300 °C para la simulación de un procesamiento a elevadas temperaturas de procesamiento. La medición se realiza a temperaturas de 23 °C, 10 °C, 0 °C, -10 °C, -20 °C y -30 °C.

45 La **temperatura de transición dúctil-frágil** a_k se determina a partir de los datos de medición obtenidos como aquella temperatura a la que respectivamente el 50 % de las mediciones individuales presentan un valor de medición para el valor de resiliencia mayor o menor de 30 kJ/m².

50 El **alargamiento de rotura** se determina siguiendo el ejemplo de la norma ISO 527-1,-2 sobre barras con resalte de la dimensión 170 mm x 10 mm x 4 mm, que se prepararon por moldeo por inyección a una temperatura de fusión de 300 °C para la simulación de un procesamiento a elevadas temperaturas de procesamiento.

Como medida para la **resistencia a la hidrólisis** de las composiciones sirve la modificación del MVR medido de acuerdo con la norma ISO 1133 a 260 °C con una carga de pistón de 5 kg tras un almacenamiento con calor y humedad (almacenamiento FWL, por sus siglas en alemán) durante 7 días del granulado a 95 °C y el 100 % de humedad atmosférica relativa. A este respecto, la subida relativa del valor de MVR con respecto al valor de MVR

antes del almacenamiento correspondiente se calcula como $\Delta MVR(\text{hydr.})$, que se define por la siguiente Fórmula:

$$\Delta MVR(\text{hydr.}) = \frac{\text{MVR (tras FWL - almacenamiento)} - \text{MVR (antes del almacenamiento)}}{\text{MVR (antes del almacenamiento)}} \cdot 100\%$$

La **resistencia a la formación de fisuras por tensión** por influencia del medio (*Environmental Stress Cracking = ESC*) se determina siguiendo el ejemplo de la norma ISO 4599 en barras de ensayo de la dimensión 80 mm x 10 mm x 4 mm, que se prepararon por moldeo por inyección a una temperatura de fusión de 300 °C para la simulación de un procesamiento a elevadas temperaturas de procesamiento. A este respecto, como medida para la resistencia a la formación de fisuras por tensión sirve el tiempo hasta el fallo por rotura de las probetas, que se sometieron mediante un patrón de tensión con un alargamiento de fibra marginal del 2,4 % y se sumergieron completamente en aceite de colza como medio.

Tabla 1

	V1	V2	1	V3	2	3	4	V4	V5
Materia prima	Parte s	Partes	Parte s						
A1	60,35	60,35	60,35	57,38	60,35	60,35	60,35	60,35	60,35
C1	35,62	35,62	35,62		35,62	35,62	35,62	35,62	35,62
C2				38,59					
B1	2,97	2,97	2,97		2,97	2,97	2,97	2,97	2,97
B2				2,97					
E1	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74
D6	0,12								
E2		0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
E3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
D1									0,5
D2			0,5	0,5					
D3					0,2				
D4						0,1			
D5							0,012	0,5	
calculado:									
contenido de H3PO4 efectivo	-	0	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,425	0,001
Prueba									
iMVR (300 °C/15 min) [ml/10 min]	64	120	58	56	56	57	59	>>200*	75
Índice de amarilleamiento (260 °C)	22	11	17	20	16	16	17	31	14
Índice de amarilleamiento (300 °C)	26	16	22	23	20	21	21	33	18
Nivel de brillo (20°/260 °C)	86	95	95	81	96	92	94	83	92
Nivel de brillo (20°/300 °C)	72	66	65	64	69	62	67	35	80
Nivel de brillo (60°/260 °C)	97	101	101	97	102	100	100	97	100
Nivel de brillo (60°/300 °C)	92	92	93	93	94	89	92	71	96
Estabilidad térmica (300 °C) - estrías	sí	sí	no	no	no	no	no	mucho	no
ak (23 °C) [kJ/m2]	43	33	45	44	44	43	44	39	43
ak (-30 °C) [kJ/m2]	18	11	18	18	19	18	19	14	17
Temperatura de transición dúctil-frágil ak [°C]	-15	10	-15	-15	-15	-15	-15	-5	-15
Alargamiento de rotura [%]	106	83	126	125	110	101	124	106	117
delta MVR(hydr.)	83%	10%	63%	50%	57%	63%	62%	344%	54%
ESC (aceite de colza, 2,4 %)	3:18	0:23	3:26	3:53	3,05	3,05	1:34	0:30	1:40
*no apreciable, debido a una viscosidad demasiado baja									

Los datos en la Tabla 1 muestran que los Ejemplos 1 y 2 de acuerdo con la invención así como los ejemplos 3 y 4 que se encuentran fuera del marco reclamado, en los cuales el compuesto de fósforo ácido se aplica en una concentración efectiva del 0,01 % en peso (100 ppm) en forma de una solución acuosa sobre el polímero de injerto B, presentan una combinación ventajosa de estabilidad de procesamiento medida en formación de estrías, degradación del peso molecular del policarbonato así como estabilidad del tono crudo y del grado de brillo a altas temperaturas de procesamiento, propiedades mecánicas medidas en el valor de resiliencia como función de la temperatura y el alargamiento de rotura, resistencia hidrolítica y a la formación de fisuras por tensión. Si se utiliza una concentración efectiva demasiado reducida del compuesto de fósforo ácido o se prescinde completamente del compuesto de fósforo ácido (compárese el Ejemplo 1 con los Ejemplos comparativos V2 y V5), entonces resulta un tono crudo solo ligeramente mejor, sufriendo considerablemente, sin embargo, la estabilidad de procesamiento

especialmente con respecto a la degradación del PC observada a altas temperaturas de procesamiento así como la resistencia a la formación de fisuras por tensión. Si se prescinde completamente del compuesto de fósforo ácido (compárese el Ejemplo 1 con el Ejemplo comparativo V2), entonces, aparte de eso, también afecta a los datos característicos mecánicos como valor de resiliencia, temperatura de transición dúctil-frágil y alargamiento de rotura.

5 A la inversa, el empleo de una concentración efectiva demasiado elevada del compuesto de fósforo ácido (compárese el Ejemplo 1 con el Ejemplo comparativo 4) da como resultado asimismo un empeoramiento de la estabilidad de procesamiento con respecto a la degradación del PC observada a altas temperaturas de procesamiento, la formación de estrías de procesamiento así como el fallo de la resistencia a la formación de fisuras por tensión, pero, aparte de eso, también una merma considerable del tono crudo, la estabilidad hidrolítica, el valor
10 de resiliencia y el grado de brillo así como su estabilidad frente a la temperatura de procesamiento. Si se utiliza el compuesto de fósforo ácido en forma de una sustancia sólida dosificable (Ejemplo comparativo 1), entonces son necesarias concentraciones de principio activo comparativamente elevadas para obtener una estabilidad de procesamiento suficiente. Esto da como resultado una merma especialmente del tono crudo y de la estabilidad hidrolítica. Si se utiliza el compuesto de fósforo ácido en forma de una solución acuosa en la concentración de ácido
15 efectiva ventajosa del 0,01 % en peso, pero no aplicado sobre el polímero de injerto B sino sobre un material molido de policarbonato pulverulento como componente portador (compárese el Ejemplo 1 con el Ejemplo comparativo V3), entonces resulta especialmente un tono crudo desventajoso y un menor grado de brillo a temperaturas de procesamiento moderadas.

Los datos en la Tabla 1 muestran, aparte de eso, que resulta especialmente ventajoso introducir en la composición
20 el compuesto de fósforo ácido en forma de una solución acuosa muy diluida aplicado sobre el polímero de injerto B (compárese el Ejemplo 1 y 2 con 3 y 4). Si se utiliza una solución concentrada del compuesto de fósforo ácido (Ejemplo 4), entonces sufre considerablemente la resistencia a la formación de fisuras por tensión; por el contrario, el intervalo de concentración medio (Ejemplo 3) afecta al alargamiento de rotura. Por eso, en una forma de realización especialmente preferente, el compuesto de fósforo ácido en el procedimiento de acuerdo con la invención
25 se emplea en forma de una solución acuosa con una concentración de principio activo menor del 10 % en peso.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de composiciones poliméricas modificadoras de la resistencia al impacto que contienen

- 5 A) de 10 a 98 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A+B+C+D+E, de al menos un polímero seleccionado del grupo de los policarbonatos aromáticos, carbonatos de poliéster aromáticos y poliésteres aromáticos así como mezclas de los mismos,
 B) de 0,5 a 50,0 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A+B+C+D+E, de al menos un (co)polímero de vinilo pulverulento modificado con caucho,
 10 C) de 0 a 80 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A+B+C+D+E, de al menos un componente seleccionado de (co)polímeros de vinilo modificados con caucho en forma de granulado y (co)polímeros de vinilo exentos de caucho,
 D) de 0,002 a 0,200 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A+B+C+D+E, de al menos un ácido de Brønsted,
 15 E) de 0,1 a 40,0 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A+B+C+D+E, de aditivos a excepción de los ácidos de acuerdo con el componente D añadidos habitualmente,

dando como resultado 100 la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C+D+E en la composición, que comprende las etapas:

- 20 (i) preparar una solución del compuesto ácido de acuerdo con D con una concentración del 0,5 al 8 % en peso,
 (ii) mezclar físicamente la solución del compuesto D ácido de la etapa (i) con la cantidad total o una cantidad parcial del polvo de polímero de injerto de acuerdo con el componente B y opcionalmente la cantidad total o una cantidad parcial de uno o varios componentes pulverulentos adicionales de la composición de policarbonato-ABS,
 25 (iii) fundir, mezclar y dispersar entre sí la mezcla de la etapa (ii) con los otros componentes A, B, C, y E restantes de la composición, dado el caso asimismo premezclados, en una unidad de composición, en donde, en una zona de desgasificación de la unidad de composición, el disolvente, que se añadió a la composición disolviendo el compuesto ácido, se vuelve a eliminar aplicando una presión negativa y a continuación la masa fundida polimérica así preparada se solidifica por refrigeración y a continuación se granula.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la etapa (ii), además de la solución del componente D, también se mezclan con B otros estabilizadores del componente E.

- 30 3. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la etapa (ii), primero se mezclan los componentes B y la solución (i) antes de que se añadan otros componentes pulverulentos.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el porcentaje del componente B en la etapa (ii) asciende como máximo a 10 partes en peso, con respecto a la composición total.

- 35 5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el porcentaje del componente B en la etapa (ii) asciende a de 1,5 a 5,0 partes en peso, con respecto a la composición total.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la solución del componente D se usa en la mezcla preparada en la etapa (ii) en un porcentaje, con respecto a la suma de los componentes B y D en esta mezcla, de no más de 30 partes en peso.

- 40 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la solución del componente D se usa en la mezcla preparada en la etapa (ii) en un porcentaje, con respecto a la suma de los componentes B y D en esta mezcla, de no más de 20 partes en peso.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el disolvente en (i) es un disolvente inorgánico.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el disolvente en (i) es agua.

- 45 10. Procedimiento según la reivindicación 1 para la preparación de composiciones poliméricas con resistencia al impacto modificada que contienen

- 50 de 55 a 65 partes en peso del componente A,
 de 1,5 a 5,0 partes en peso del componente B,
 de 20 a 40 partes en peso del componente C,
 de 0,007 a 0,020 partes en peso del componente D,
 de 0,5 a 3,0 partes en peso de aditivos, a excepción de los ácidos del componente E añadidos habitualmente, y

dando como resultado 100 la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C+D+E en la composición.

11. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la etapa (i), la solución del compuesto D

ácido se prepara con una concentración del 1 al 6 % en peso.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el componente D está seleccionado del grupo que comprende compuestos de fósforo de ácido de Brønsted, en los que el fósforo posee el estado de oxidación +3 o +5.

5 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el componente D es ácido ortofosfórico.

10 14. Uso de ácidos de Brønsted de acuerdo con el componente D montados sobre al menos un (co)polímero de vinilo pulverulento modificado con caucho de acuerdo con el componente B para estabilizar mezclas poliméricas contaminadas con bases que contienen al menos un polímero preparado por policondensación durante la composición y la conformación térmica.

15. Composiciones que se prepararon según uno de los procedimientos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 13, así como cuerpos de moldeo preparados de los mismos.