

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 238**

51 Int. Cl.:

C08L 69/00 (2006.01)

C08L 55/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.04.2013 PCT/EP2013/056910**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.10.2013 WO13150011**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2013 E 13713209 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2017 EP 2834307**

54 Título: **Composiciones de policarbonato modificadas para el impacto para la fabricación simplificada de componentes resistentes a baja temperatura con secciones de componente de gran brillo y mates**

30 Prioridad:

05.04.2012 EP 12163441

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

25.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SEIDEL, ANDREAS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 639 238 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de policarbonato modificadas para el impacto para la fabricación simplificada de componentes resistentes a baja temperatura con secciones de componente de gran brillo y mates

5 La presente invención se refiere a composiciones de moldeo de policarbonato modificadas para el impacto que comprenden mezclas de polímeros de injerto preparadas en un procedimiento de polimerización en emulsión y en un procedimiento de polimerización en masa, solución o suspensión con distribución de tamaño de partícula de injerto definido, que son en primer lugar adecuadas en un amplio espectro de procesamiento (es decir, también a altas temperaturas de procesamiento) para la fabricación de componentes no barnizados con superficie de alto brillo y en segundo lugar son capaces de reproducir de forma precisa superficies de molde de grano fino o de superficie decajada. De este modo, es posible conseguir componentes con tanto secciones de componente de gran brillo como de mateado profundo en un molde con diferentes texturas de superficie en una etapa de moldeo por inyección única sin postratamiento de superficie adicional. Las masas de moldeo presentan elevada resistencia a deformación por calor y ductilidad a baja temperatura, así como una excelente resistencia al agrietamiento por influencia de agentes químicos, que es particularmente importante para componentes no barnizados.

15 La presente invención también se refiere al uso de las masas de moldeo de policarbonato de acuerdo con la invención para la fabricación de cuerpos conformados o piezas moldeadas, que se producen sin ninguna etapa adicional de postratamiento de superficie en una etapa de fabricación única en el procedimiento de moldeo por inyección y con tanto secciones de componente de gran brillo como de mateado profundo.

20 La presente invención se refiere además a cuerpos conformados o piezas moldeadas formadas a partir de las composiciones de acuerdo con la invención, que se producen sin ninguna etapa adicional de postratamiento de superficie en una etapa de producción única en el procedimiento de moldeo por inyección y con tanto secciones de componente de gran brillo como de mateado profundo.

Se conocen por la bibliografía composiciones de policarbonato modificadas para el impacto que comprenden mezclas de polímeros de injerto con tamaño de partícula definido.

25 El documento EP 1141123 B1 revela masas de moldeo termoplásticas muy resistentes al impacto que comprenden un polímero de injerto que se ha preparado en el procedimiento de polimerización en emulsión con distribución de tamaño de partícula de caucho trimodal, un polímero de injerto preparado en el procedimiento de polimerización en solución, en masa o en suspensión y un copolímero sin caucho de estireno y acrilonitrilo, que pueden contener también de forma opcional una resina adicional, que incluye también policarbonato o poliéstercarbonato aromáticos.

30 El documento EP 488930 B1 revela masas de moldeo de ABS con gran tenacidad, resistencia a la deformación por calor suficientemente alta, excelente procesabilidad termoplástica y bajo brillo de superficie controlable, que comprende una mezcla de tres co- o terpolímeros termoplásticos de diferente peso molecular, un polímero de injerto con un diámetro de partícula medio (D50) de 50 a 500 nm, que preferiblemente se ha preparado por polimerización en emulsión, un polímero de injerto adicional con un diámetro de partícula medio (D50) de 1000 a 5000 nm, que se ha preparado preferiblemente por solución de polimerización en masa, así como policarbonato aromático.

35 El documento WO 99/65991 A1 describe composiciones adecuadas para galvanización, que comprenden policarbonato, copolímero de estireno, un primer polímero de injerto, preparado preferiblemente en polimerización en emulsión, basado en una base de caucho con un diámetro de partícula medio (D50) de 50 a 500 nm, así como un segundo polímero de injerto, preferiblemente preparado en polimerización en masa, solución o suspensión, basado en una base de caucho con un diámetro de partícula medio (D50) de 600 a 20 000 nm.

40 El documento US 4.677.162 revela masas de moldeo con alta tenacidad a baja temperatura con bajo brillo, que comprenden policarbonato, ABS en masa con un tamaño de partícula de caucho medio de más de 750 nm y un polímero de injerto modificado para el impacto con un tamaño de partícula de caucho medio inferior a 750 nm.

45 El documento DE 4014419 A1 revela masas de moldeo termoplásticas con buenas características de fluencia, buena tenacidad a baja temperatura y alta estabilidad térmica, que comprenden policarbonato, un primer polímero de injerto preparado en el procedimiento en masa, solución o suspensión con un diámetro de partícula medio de las partículas de caucho injertadas de 500 a 5000 nm, así como un segundo polímero de injerto preparado en el procedimiento de polimerización en emulsión con una base de injerto con un diámetro de partícula medio (D50) de 50 a 2000 nm.

50 El documento EP 312929 A2 describe masas de moldeo termoplásticas con buena tenacidad, fluencia, gran brillo y buena resistencia a inclemencias meteorológicas, que comprenden policarbonato y una mezcla de dos polímeros de injerto, estando el primer polímero de injerto, preparado por polimerización en emulsión, basado en una base de injerto elastomérica con un diámetro de partícula medio (D50) de 50 a 500 nm, y presentando el segundo polímero de injerto, preparado por polimerización en masa, solución o suspensión, un diámetro de partícula medio de 800 a 55 5000 nm.

El documento EP 1960467 A1 revela composiciones con excelente ductilidad a baja temperatura y características de

procesamiento mejoradas, que comprenden policarbonato, dos polímeros de injerto, de forma opcional un (co)polímero, caracterizado porque el peso molecular medio ponderado del (co)polímero libre en el primer polímero de injerto difiere del peso molecular medio ponderado de la mezcla del (co)polímero libre en el segundo polímero de injerto y el (co)polímero añadido opcionalmente por separado en al menos 32 000 g/mol. En una forma de realización preferida, uno de los dos polímeros de injerto, en una forma de realización particularmente preferida ambos polímeros de injerto, son un polímero en masa, solución o suspensión.

El documento WO0056816 A1 revela composiciones poliméricas que contienen de 60 a 80 partes en peso de policarbonato aromático y de 20 a 40 partes en peso de una mezcla que contiene un polímero de injerto preparado en el procedimiento de polimerización en emulsión, así como un polímero de injerto preparado en el procedimiento en masa. El objetivo de la presente invención consistía en proporcionar masas de moldeo de policarbonato que presentaran buenas características de procesamiento, alta resistencia a deformación por calor, así como excelente ductilidad a baja temperatura y resistencia al agrietamiento por influencia de agentes químicos, que en primer lugar dan lugar a superficies de gran brillo con moldes muy pulidos en un amplio espectro de procesamiento a temperatura, y en segundo lugar pueden reproducir de forma precisa superficies de molde de grano fino o de superficie decapada.

Las composiciones descritas en la técnica anterior cumplen este objetivo solo de forma insatisfactoria.

Se ha encontrado ahora, de forma sorprendente, que este objetivo se cumple con composiciones de polímero modificadas para el impacto que comprenden

A) de 45 a 95 partes en peso, preferiblemente de 50 a 80 partes en peso, especialmente de 55 a 75 partes en peso, basado en la suma total de A y B, donde las partes en peso de A y B suman hasta 100, de policarbonato y/o poliestercarbonato aromático con un peso molecular medio ponderado (medido por cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés) en cloruro de metileno a 25° C usando patrón de policarbonato) de 26 000 a 31 000 g/mol,

B) de 5 a 55 partes en peso, preferiblemente de 20 a 50 partes en peso, especialmente de 25 a 45 partes en peso, basado en la suma total de A y B, de una mezcla que comprende

B1) al menos un polímero de injerto preparado en un procedimiento de polimerización en emulsión,

B2) al menos un polímero de injerto preparado en un procedimiento de polimerización en masa, suspensión o solución con un tamaño de partícula medio (valor D50) de 0,3 a 0,6 µm,

B3) de forma opcional un (co)polímero de vinilo sin caucho y

C) de 0 a 30 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 20 partes en peso, especialmente de 0,3 a 7 partes en peso, basado en la suma total de A y B, de al menos un aditivo de polímero comercial,

caracterizadas porque la composición contiene un total de menos del 2,0% en peso de partículas de injerto constituidas por los componentes B1 y B2 con un diámetro de partícula de injerto correspondiente que supera 800 nm, y

contiene un total de menos del 2,0% en peso de partículas de injerto constituidas por los componentes B1 y B2 con un diámetro de partícula de injerto correspondiente por debajo de 100 nm, y

caracterizadas porque el polímero de injerto de acuerdo con el componente B1 se prepara mediante injerto de una mezcla (B1.1) de compuestos vinílicos sobre una base de injerto elastomérica particulada (B1.2), iniciándose esta reacción de injerto usando un compuesto de persulfato inorgánico como iniciador de polimerización, y

estando la composición preferiblemente libre de polímeros de injerto preparados en el procedimiento de polimerización en emulsión que se hayan preparado usando sistemas de iniciador de polimerización de base redox, y

en la que el contenido total de butadieno de las bases de injerto B1.1 y B2.2, con respecto a la composición total, asciende del 5 al 12 % en peso.

La distribución de tamaño de partícula de injerto y valores derivados de la misma están, a menos que se manifieste explícitamente de otra forma en la presente solicitud, determinados por medio de medición ultracentrífuga (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. y Z. Polymere 250 (1972), 782-1796).

La proporción en porcentaje en peso de las partículas de injerto de B1 y B2, basado en la composición global, presenta un diámetro de partícula de injerto correspondiente que supera 800 nm ($A_{>800\text{ nm}}$), o menos de 100 nm ($A_{<100\text{ nm}}$), se calcula a partir de los contenidos en gel G_{B1} y G_{B2} determinados individualmente para los componentes B1 y B2, las proporciones en masa de partículas de injerto con un diámetro de partícula de injerto que supera 800 nm ($A_{B1,>800\text{ nm}}$ y $A_{B2,>800\text{ nm}}$) o menos de 100 nm ($A_{B1,<100\text{ nm}}$ y $A_{B2,<100\text{ nm}}$) determinadas individualmente para los componentes B1 y B2, así como las proporciones porcentuales en peso de B1 y B2 en la composición global [B1] y [B2].

Este cálculo se efectúa según las siguientes fórmulas:

$$A_{<100\text{ nm}} = [B1] \cdot G_{B1} \cdot A_{B1,<100\text{ nm}} + [B2] \cdot G_{B2} \cdot A_{B2,<100\text{ nm}}$$

y

$$A_{>800 \text{ nm}} = [B1] \cdot G_{B1} \cdot A_{B1,>800 \text{ nm}} + [B2] \cdot G_{B2} \cdot A_{B2,>800 \text{ nm}}$$

De forma alternativa, la proporción porcentual en peso de las partículas de injerto de B1 y B2, basado en la suma total de A a C, con un diámetro de partícula de injerto correspondiente que supera 800 nm o inferior a 100 nm, se puede determinar directamente en la composición constituida por ultracentrifugación en una suspensión de la composición en un medio adecuado, preferiblemente en carbonato de propileno. Para este fin, la fracción de policarbonato y de poliester carbonato de la composición se puede hidrolizar por completo opcionalmente con anterioridad.

El polímero de injerto B2 se usa en las composiciones de acuerdo con la invención en una concentración preferiblemente de 2 a 90 partes en peso, más preferiblemente de 5 a 65 partes en peso, lo más preferiblemente de 10 a 45 partes en peso, basado en la suma de B1 y B2.

En una forma de realización preferida, en las composiciones de acuerdo con la invención, la suma de las proporciones de componentes B1 y B2, basado en el componente B, es de 35 a 100 partes en peso, preferiblemente además de 35 a 85 partes en peso, más preferiblemente de 40 a 80 partes en peso.

En una forma de realización preferida, en las composiciones de acuerdo con la invención, la proporción del (co)polímero de vinilo sin caucho de acuerdo con el componente B3, basado en el componente B, es de 0 a 65 partes en peso, preferiblemente además de 15 a 65 partes en peso, más preferiblemente de 20 a 60 partes en peso.

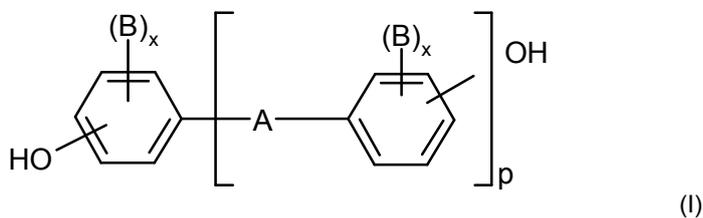
En una forma de realización preferida, los polímeros de injerto B1 y B2 se basan ambos en bases de injerto elastoméricas que contienen B1.2 y B2.2. El contenido total en butadieno de las bases de injerto B1.2 y B2.2, basado en la composición total, asciende del 5 al 12% en peso, más preferiblemente del 6 al 10% en peso.

Componente A

Se conocen por la bibliografía policarbonatos aromáticos y/o poliester carbonatos aromáticos de acuerdo con el componente A que son adecuados de acuerdo con la invención o se pueden preparar mediante procedimientos conocidos según la bibliografía (para la preparación de policarbonatos aromáticos véase, por ejemplo, Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964, y también los documentos DE-B 1495626, DE-A 2232877, DE-A 2703376, DE-A 2714544, DE-A 3000610, DE-A 3832396; para la preparación de poliester carbonatos aromáticos, por ejemplo, el documento DE-A 3077934).

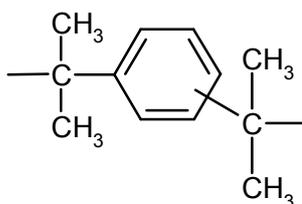
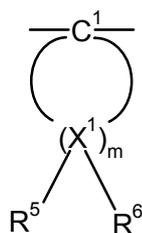
La preparación de policarbonatos aromáticos se realiza, por ejemplo, mediante reacción de difenoles con haluros carbónicos, preferiblemente fosgeno, y/o con dihaluros de dicarbonilo aromáticos, preferiblemente dihaluros de bencenodicarbonilo, mediante el procedimiento de la interfase, usando de forma opcional terminadores de cadena, por ejemplo, monofenoles, y usando de forma opcional agentes de ramificación trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo, trifenoles o tetrafenoles. La preparación es posible igualmente mediante un procedimiento de polimerización en fase fundida por reacción de difenoles con, por ejemplo, carbonato de difenilo.

Difenoles para la preparación de policarbonatos aromáticos y/o poliester carbonatos aromáticos son preferiblemente aquellos de fórmula (I)



en la que

A es un enlace simple, alquileo C1 a C5, alquilideno C2 a C5, cicloalquilideno C5 a C6, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, arileno C6 a C12, al que se pueden estar condensados anillos aromáticos adicionales que contienen opcionalmente heteroátomos, o un radical de fórmula (II) o (III)



B en cada caso es alquilo C1 a C12, preferiblemente metilo, halógeno, preferiblemente cloro y/o bromo,

X en cada caso es independientemente 0, 1 o 2,

5 p es 1 o 0, y

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

X¹ es carbono y

10 m es un número entero de 4 a 7, preferiblemente 4 o 5, con la condición de que R⁵ y R⁶ en al menos un átomo de X¹ sean simultáneamente alquilo.

Difenoles preferidos son hidroquinona, resorcinol, dihidroxidifenoles, bis(hidroxifenil)-alcanos C1-C5, bis(hidroxifenil)-cicloalcanos C5-C6, bis(hidroxifenil)éteres, sulfóxidos de bis(hidroxifenilo), bis(hidroxifenil)cetonas, bis(hidroxifenil)sulfonas y α,α -bis(hidroxifenil)diisopropilbencenos, así como los derivados bromados en el anillo y/o clorados en el anillo de los mismos.

15 Son difenoles particularmente preferidos 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 y los derivados di- y tetraclorados o guión clorados de los mismos 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. Es especialmente preferido 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A).

20 Es posible usar los difenoles individualmente o en cualquier mezcla deseada. Los difenoles son conocidos por la bibliografía o se pueden obtener mediante procedimientos conocidos de la bibliografía.

25 Ejemplos de terminadores de cadena adecuados para la preparación de los policarbonatos aromáticos termoplásticos son, por ejemplo, fenol, p-clorofenol, p-terc-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, pero también alquifenoles de cadena larga como 4-[2-(2,4,4-trimetilpentil)]fenol, 4-(1,3-tetrametilbutil)fenol de acuerdo con el documento DE-A 2 842 005 o monoalquifenoles o dialquifenoles con un total de 8 a 20 átomos de carbono en los sustituyentes alquilo, como 3,5-di-terc-butilfenol, p-isooctilfenol, p-terc-octilfenol, p-dodecilfenol y 2-(3,5-dimetilheptil)fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)fenol. La cantidad de terminadores de cadena que se va a usar asciende por lo general entre el 0,5 % en moles y el 10 % en moles, basado en la suma molar de los difenoles usados en cada caso.

30 Los policarbonatos aromáticos termoplásticos tienen pesos moleculares medios ponderados (Mw, medido por cromatografía de permeación en gel en cloruro de metileno a 25°C con policarbonato como patrón) de 26 000 a 31 000 g/mol.

Los policarbonatos aromáticos termoplásticos pueden estar ramificados de una forma conocida, a saber, preferiblemente mediante la incorporación del 0,05 al 2,0 % en moles, basado en la suma de los difenoles usados, de compuestos trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo, aquellos con tres o más grupos fenólicos.

35 Son adecuados tanto homopolicarbonatos como copolicarbonatos. Para la preparación de copolicarbonatos de acuerdo con la invención de acuerdo con el componente A también es posible usar del 1 al 25% en peso, preferiblemente del 2,5 al 25% en peso, basado en la cantidad total de difenoles que se van a usar, de polidiorganosiloxanos con grupos terminales de hidroxiariloxi. Estos son conocidos (documento US 3 419 634) y se pueden preparar mediante procedimientos conocidos de la bibliografía. La preparación de copolicarbonatos que
40 contienen polidiorganosiloxano se describe en el documento DE-A 3 334 782.

Policarbonatos preferidos son, además de los homopolicarbonatos de bisfenol A, los copolicarbonatos de bisfenol A

con hasta el 15 % en moles, basado en las sumas molares de difenoles, de otros difenoles especificados como preferidos o particularmente preferidos, especialmente 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano.

5 Dihaluros de dicarbonilo aromáticos para la preparación de poliéstercarbonatos aromáticos son preferiblemente los dicloruros de diácido del ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difeniléter 4,4'-dicarboxílico y ácido naftalen-2,6-dicarboxílico.

Se da preferencia particular a mezclas de los dicloruros de diácido del ácido isoftálico y del ácido tereftálico en la relación entre 1:20 y 20:1.

En la preparación de poliéstercarbonatos se usa también como un derivado de ácido bifuncional un haluro de ácido carbónico, preferiblemente fosgeno.

10 Como terminadores de cadena para la preparación de los poliéstercarbonatos aromáticos incluyen, aparte de los monofenoles ya citados, los ésteres clorocarbónicos de los mismos así como los cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos aromáticos, que pueden estar sustituidos de forma opcional con grupos alquilo C1 a C22 o con átomos de halógeno, así como cloruros de monocarbonilo C2 a C22 alifáticos.

15 La cantidad de terminadores de cadena en cada caso asciende del 0,1 al 10 % en moles, basado en los moles de difenol en el caso de los terminadores de cadena fenólica y a los moles de dicloruro de dicarbonilo en el caso de terminadores de cadena de cloruro de monocarbonilo.

Los poliéstercarbonatos aromáticos también pueden contener incorporados ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos.

Los poliéstercarbonatos aromáticos pueden ser tanto lineales como ramificados de una forma conocida (véanse los documentos DE-A 2 940 024 y DE-A 3 007 934).

20 Como agentes de ramificación pueden usarse, por ejemplo, cloruros de carbonilo tri- o multifuncionales, como tricloruro de trimesilo, tricloruro cianúrico, tetracloruro de 3,3',4,4'-benzofenonetetracarbonilo, tetracloruro de 1,4,5,8-naftalentetracarbonilo o tetracloruro piromelítico, en cantidades del 0,01 al 1,0 % en moles (basado en dicloruros de dicarbonilo usados), o fenoles tri- o multifuncionales, 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)benzeno, 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'-dihidroxitri(4-hidroxifenil)metil]benzeno, en cantidades del 0,01 al 1,0 % en moles, basado en difenoles usados. Los agentes de ramificación fenólicos se pueden cargar inicialmente junto con los difenoles; se pueden introducir agentes de ramificación de cloruro de ácido junto con los dicloruros de ácido.

25

30

La proporción de unidades estructurales de carbonato en los poliéstercarbonatos aromáticos termoplásticos puede variar según se desee. Preferiblemente, la proporción de grupos carbonatos es hasta el 100 % en moles, especialmente hasta el 80 % en moles, más preferiblemente hasta el 50 % en moles, basado en la suma total de grupos éster y grupos carbonato. Tanto la fracción de éster como la fracción de carbonato de los poliéstercarbonatos aromáticos puede estar presentes en forma de bloques o en distribución aleatoria en el policondensado.

35

Los policarbonatos aromáticos y poliéstercarbonatos termoplásticos y aromáticos se pueden usar solos o en cualquier mezcla deseada.

Componente B1

40 En el caso del componente B1, se trata de polímeros de injerto preparados en el procedimiento de polimerización en emulsión de, en una forma de realización preferida,

B1.1) del 5 al 95 % en peso, preferiblemente del 10 al 70 % en peso, más preferiblemente del 20 al 60 % en peso, basado en el componente B1, de una mezcla de

45 B1.1.1) del 65 al 85 % en peso, preferiblemente del 70 al 80 % en peso, basado en B1.1, de al menos un monómero seleccionado del grupo de compuestos vinilaromáticos (por ejemplo, estireno, α -metilestireno), compuestos vinilaromáticos sustituidos en el núcleo (por ejemplo, p-metilestireno, p-cloroestireno) y metacrilatos de éster de alquilo (C1-C8) (por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo) y

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

sobre

B1.2) del 95 al 5 % en peso, preferiblemente del 90 al 30 % en peso, más preferiblemente del 80 al 40 % en peso, basado en el componente B1, de al menos una base de injerto elastomérica.

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

5 Las temperaturas de transición vítrea, a menos que se indique de otra forma en la presente invención, están determinadas por medio de 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 la tangente) y nitrógeno como gas protector.

10 Las partículas de injerto en el componente B1 presentan preferiblemente un tamaño de partícula medio (valor D50) de 0,1 a 0,8 μm , preferiblemente de 0,15 a 0,6 μm , más preferiblemente de 0,2 a 0,5 μm .

El tamaño de partícula medio D50 es el diámetro con el 50 % en peso de las partículas por encima del mismo y el 50 % en peso por debajo del mismo.

15 En una forma de realización preferida, el polímero de injerto de emulsión de acuerdo con el componente B1 contiene menos del 15 % en peso, más preferiblemente menos del 10 % en peso, lo más preferiblemente menos del 5 % en peso, basado en el contenido de gel del polímero, de partículas de injerto con un diámetro de partícula que supera 800 nm y, en una forma de realización preferida adicional, menos del 30 % en peso, más preferiblemente menos del 20 % en peso, especialmente menos del 15 %, basado en el contenido de gel del polímero, de partículas de injerto con un diámetro por debajo de 100 nm.

20 Monómeros B1.1.1 preferidos se seleccionan de al menos uno de los monómeros estireno, α -metilestireno y metacrilato de metilo; monómeros B1.1.2 preferidos se seleccionan de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido de ácido maleico y metacrilato de metilo.

Monómeros particularmente preferidos son B1.1.1 estireno y B1.1.2 acrilonitrilo.

25 Bases de injerto B1.2 adecuadas para los polímeros de injerto B1 son, por ejemplo, caucho de dieno, cauchos de copolímeros de bloques de dieno-vinilo, cauchos de EP(D)M, es decir, aquellos basados en etileno/propileno y opcionalmente dieno, caucho acrilato, cauchos de poliuretano, cauchos de silicona, cauchos de cloropreno y cauchos de acetato etileno/vinilo, así como mezclas de tales cauchos o cauchos compuestos de silicona-acrilato en los que la silicona y los componentes de acrilato se unen químicamente uno con otro (por ejemplo, por injerto).

30 Bases de injerto B1.2 preferidas son cauchos de dieno (por ejemplo, basados en butadieno o isopreno), cauchos de copolímeros de bloques de dieno-vinilo (por ejemplo, basados en bloques de butadieno y estireno), copolímeros de cauchos de dieno con monómeros copolimerizables adicionales (por ejemplo, de acuerdo con B1.1.1 y B1.1.2) y mezclas de los tipos de caucho anteriormente citados. Se da preferencia particular a caucho de polibutadieno puro y caucho de copolímero de bloques de estireno-butadieno.

En una forma de realización particularmente preferida, el polímero de injerto en emulsión de acuerdo con el componente B1 se basa en una base de caucho B1.2 no preparada por aglomeración.

35 Más preferiblemente, las composiciones de policarbonato de acuerdo con la invención se encuentran libres de polímeros de injerto en emulsión que contienen bases de caucho preparadas por aglomeración.

El contenido de gel de los polímeros de injerto es de al menos el 15 % en peso, preferiblemente al menos el 60 % en peso, más preferiblemente al menos el 75 % en peso (medido en acetona).

40 El contenido de gel de los polímeros de injerto se determina, a menos que se indique de otra forma en la presente invención, a 25°C como fracción insoluble en acetona como disolvente (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, editorial Georg Thieme, Stuttgart 1977).

Los polímeros de injerto B1 se preparan por polimerización de radicales libres, siendo esencial en el contexto de la presente invención que la reacción de injerto con radicales libres se inicie usando un peroxosulfato como, por ejemplo, y preferiblemente, peroxodisulfato de sodio o de potasio, como formador de radicales libres.

45 El polímero de injerto B1 generalmente comprende, como consecuencia de la preparación, copolímero libre, es decir, copolímero no unido químicamente a la base de injerto de caucho, de B1.1.1 y B1.1.2, que es soluble en disolventes adecuados (por ejemplo, acetona).

50 Preferiblemente, el componente B1 contiene un copolímero libre de B1.1.1 y B1.1.2 con un peso molecular medio ponderado (M_w), determinado por cromatografía de permeación en gel con poliestireno como patrón, de preferiblemente 30 000 a 150 000 g/mol, más preferiblemente de 40 000 a 12 000 g/mol.

Componente B2

En el caso del componente B2, se trata de polímeros de injerto preparados en un procedimiento de polimerización en masa, solución o suspensión, en una forma de realización preferida.

5 B2.1) del 5 al 95 % en peso, preferiblemente del 80 al 93 % en peso, más preferiblemente del 85 al 92 % en peso, lo más preferiblemente del 87 al 93 % en peso, basado en el componente B2, de una mezcla de

B2.1.1) del 65 al 85 % en peso, preferiblemente del 70 al 80 % en peso, basado en la mezcla de B2.1, de al menos un monómero seleccionado del grupo de compuestos vinilaromáticos (por ejemplo, estireno, α -metilestireno), compuestos vinilaromáticos sustituidos en el núcleo (por ejemplo, p-metilestireno, p-cloroestireno) y metacrilatos de alquilo (C1-C8) (por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo) y

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

15 sobre

B2.2) del 95 al 5 % en peso, preferiblemente del 20 al 7 % en peso, más preferiblemente del 15 al 8 % en peso, lo más preferiblemente del 13 al 7 % en peso, basado en el componente B2, de al menos una base de injerto.

La base de injerto tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea de < 0 °C, preferiblemente < -20 °C, más preferiblemente < -60 °C.

20 Las partículas de injerto en el componente B2 presentan un tamaño de partícula medio (valor D50) de 0,3 a 0,6 μm .

En una forma de realización preferida, el polímero de injerto de acuerdo con el componente B2 contiene menos del 40 % en peso, más preferiblemente menos del 30 % en peso, especialmente menos del 20 % en peso, basado en el contenido de gel del polímero de injerto, de partículas de injerto con un diámetro de partícula que supera 800 nm y, en una forma de realización particularmente preferida, menos del 10 % en peso, lo más preferiblemente menos del 2 % en peso, basado en el contenido de gel del polímero de injerto, de partículas de injerto con un diámetro de partícula inferior a 100 nm. Monómeros B2.1.1 preferidos se seleccionan de al menos uno de los monómeros de estireno, α -metilestireno y metacrilato de metilo; monómeros B2.1.2 preferidos se seleccionan de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido maleico y metacrilato de metilo. Monómeros particularmente preferidos son B2.1.1 estireno y B2.1.2 acrilonitrilo.

30 Bases de injerto B2.2 adecuadas para los polímeros de injerto B2 son, por ejemplo, cauchos de dieno, cauchos de copolímero de bloques de dieno-vinilo, cauchos EP(D)M, es decir, aquellos basados en etileno/propileno y opcionalmente cauchos de dieno, cauchos de acrilato, cauchos de poliuretano, cauchos de silicona, cauchos de cloropreno y cauchos de etileno/acetato de vinilo, así como mezclas de tales cauchos o cauchos compuestos de silicona-acrilato en los que los componentes de silicona y de acrilato están químicamente unidos (por ejemplo, por injerto) unos con otros.

35 Bases de injerto B2.2 preferidas son cauchos de dieno (por ejemplo, basadas en butadieno o isopreno), cauchos de copolímero de bloques de dieno-vinilo (por ejemplo, basadas en bloques de butadieno y estireno), copolímeros de cauchos de dieno con monómeros copolimerizables adicionales (por ejemplo, de acuerdo con B2.1.1 y B2.1.2) y mezclas de los tipos de caucho anteriormente citados. Bases de injerto B2.2 particularmente preferidas son cauchos de copolímeros de bloques de estireno-butadieno y mezclas de cauchos de copolímeros de bloques de estireno-butadieno con caucho de polibutadieno puro.

El contenido de gel de los polímeros de injerto B2 es preferiblemente del 10 al 35 % en peso, más preferiblemente del 15 al 30 % en peso, lo más preferiblemente del 17 al 23 % en peso (medido en acetona).

45 Polímeros B2 particularmente preferidos son, por ejemplo, polímeros de ABS preparados por polimerización de radicales libres que, en una forma de realización preferida, contienen hasta el 10 % en peso, más preferiblemente hasta el 5 % en peso, más preferiblemente del 2 al 5 % en peso, en base en cada caso al polímero de injerto B2, de acrilato de n-butilo.

50 El polímero de injerto B2 comprende por lo general, como consecuencia de la preparación, copolímero libre, es decir, copolímero no unido químicamente a la base de injerto, de B2.1.1 y B2.1.2, que se caracteriza porque puede disolverse en disolventes adecuados (por ejemplo, acetona).

Preferiblemente, el componente B2 contiene copolímero libre de B2.1.1 y de B2.1.2 con un peso molecular medio (Mw), determinado por cromatografía de permeación en gel con poliestireno como patrón, de preferiblemente 50 000 a 150 000 g/mol, más preferiblemente de 70 000 a 130 000 g/mol, más preferiblemente de 80 000 a 120 000 g/mol.

Componente B3

La composición puede comprender, como un componente B3 adicional, (co)polímeros de al menos un monómero del grupo de los compuestos vinilaromáticos, cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), (met)acrilatos de éster de alquilo (C1 a C8), ácidos carboxílicos insaturados así como derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados.

Son especialmente adecuados como componentes B3 (co)polímeros de

B3.1 del 50 al 99 % en peso, preferiblemente del 65 al 85 % en peso, más preferiblemente del 70 al 80 % en peso, basado en el (co)polímero B3, de al menos un monómero seleccionado del grupo de los compuestos vinilaromáticos (por ejemplo, estireno, α -metilestireno), compuestos vinilaromáticos sustituidos en el núcleo (por ejemplo, p-metilestireno, p-cloroestireno) y (met)acrilatos de éster de alquilo (C1-C8) (por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo) y

B3.2 del 1 al 50 % en peso, preferiblemente del 15 al 35 % en peso, más preferiblemente del 20 al 30 % en peso, basado en el (co)polímero B3, de al menos un monómero seleccionado del grupo de cianuros de vinilo (por ejemplo, nitrilos insaturados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo), (met)acrilatos de éster de alquilo (C1-C8) (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 maleico y N-fenilmaleimida).

Estos (co)polímeros B3 son resinosos, termoplásticos y sin caucho. Se da preferencia particular al copolímero de B3.1 estireno y B3.2 acrilonitrilo.

(Co)polímeros B3 de este tipo son conocidos y se pueden preparar mediante polimerización por radicales libres, especialmente por polimerización en emulsión, suspensión, solución o en masa.

Los (co)polímeros B3 poseen un peso molecular medio ponderado (M_w), determinado por cromatografía de permeación en gel con poliestireno como patrón, de preferiblemente 50 000 a 150 000 g/mol, más preferiblemente de 70 000 a 130 000 g/mol, más preferiblemente de 80 000 a 120 000 g/mol.

Componente C

La composición puede comprender aditivos poliméricos comerciales como componente C.

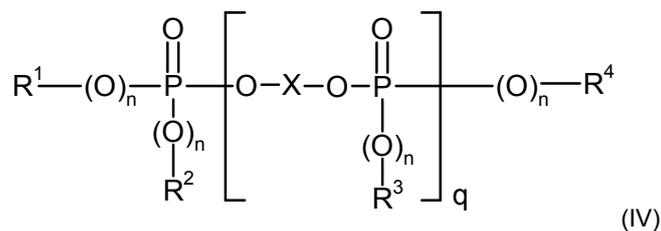
Aditivos poliméricos comerciales útiles de acuerdo con el componente C incluyen aditivos como, por ejemplo, agentes ignífugos (por ejemplo, compuestos de fósforo o de halógeno), sinergistas de agentes ignífugos (por ejemplo, óxidos de metal a escala nanométrica), aditivos de inhibición del humo (por ejemplo, ácido bórico y boratos), agentes antigoteo (por ejemplo, compuestos de las clases de sustancia de las poliolefinas fluoradas, las siliconas así como fibras de aramida), lubricantes internos y externos y agentes de desmoldeo (por ejemplo, tetraestearato de pentaeritritol, cera montana o cera de polietileno), adyuvantes de fluidez (por ejemplo, (co)polímeros de vinilo de peso molecular bajo), antiestáticos (por ejemplo, copolímeros de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno, otros poliéteres o polihidroxiéteres, polieteramidas, poliesteramidas o sales sulfónicas), aditivos de conductividad (por ejemplo, negro de humo conductivo o nanotubos de carbono), estabilizadores (por ejemplo, estabilizadores frente a radiación UV/luz, estabilizadores térmicos, antioxidantes, inhibidores de transesterificación, estabilizadores frente a hidrólisis), aditivos antibacterianos (por ejemplo, plata o sales de plata), aditivos de mejora de la resistencia al rayado (por ejemplo, aceites de silicona o cargas duras como esferas cerámicas (huecas) o polvo de cuarzo), absorbentes de radiación IR, abrillantadores ópticos, aditivos de fluorescencia, cargas o agentes reforzantes (por ejemplo, talco, vidrio molido o fibras de carbono, esferas de vidrio o de cerámica (huecas), mica, caolín, CaCO_3 y escamas de vidrio), ácidos así como colorantes y pigmentos (por ejemplo, negro de humo, dióxido de titanio u óxido de hierro), o incluso mezclas de varios de los aditivos citados.

En una forma de realización preferida, las composiciones de acuerdo con la invención comprenden, como componente C, al menos un componente seleccionado del grupo de los agentes de desmoldeo, estabilizantes y pigmentos. En una forma de realización particularmente preferida, el agente de desmoldeo usado es tetraestearato de pentaeritritol. En una forma de realización particularmente preferida, el estabilizador usado es al menos un compuesto seleccionado del grupo de los fenoles estéricamente impedidos, los fosfitos orgánicos y los compuestos ácidos de Brondsted. En una forma de realización particularmente preferida, el pigmento usado es negro de humo.

Como componente C, las composiciones de acuerdo con la invención pueden comprender también especialmente agentes ignífugos, por ejemplo, compuestos orgánicos halogenados o agentes ignífugos que contienen fósforo. Estos últimos se usan preferentemente.

Agentes ignífugos que contienen fósforo en el sentido de acuerdo con la invención se seleccionan preferiblemente de los grupos de ésteres fosfóricos y fosfónicos mono- y oligoméricos, aminas de fosfonato y fosfacenos, pudiendo usarse también mezclas de varios compuestos seleccionados de uno de estos grupos o varios grupos como agentes ignífugos. Es también posible usar otros compuestos de fósforo sin halógenos que no se han citado aquí de forma específica, solos o en cualquier combinación deseada con otros compuestos de fósforo sin halógenos.

Ésteres fosfóricos y fosfónicos mono- y oligoméricos preferidos son compuestos de fósforo de fórmula general (IV)



en la que

5 R1, R2, R3 y R4 son cada uno independientemente entre sí alquilo C1 a C8 opcionalmente halogenado, cicloalquilo C5 a C6, arilo C5 a C6 o aralquilo C7 a C12 en cada caso opcionalmente sustituidos con alquilo, preferiblemente sustituidos con alquilo C1 a C4, y/o sustituidos con halógeno, preferiblemente sustituidos con cloro, bromo,

n es independientemente 0 o 1

q es 0 a 30 y

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

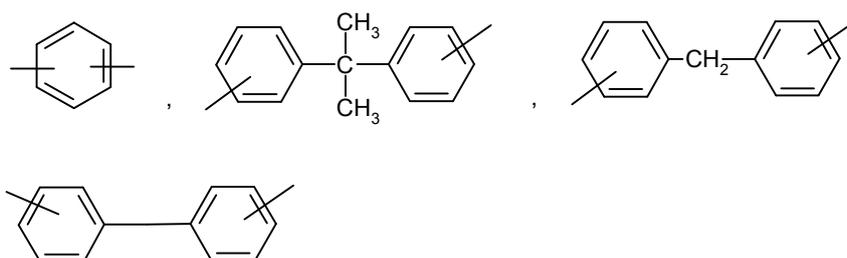
15 Preferiblemente, R1, R2, R3 y R4 son cada uno independientemente entre sí alquilo C1 a C4, fenilo, naftilo o fenilalquilo C1-C4. Los grupos R1, R2, R3 y R4 aromáticos pueden a su vez estar sustituidos con halógeno y/o grupos alquilo, preferiblemente cloro, bromo y/o alquilo C1 a C4. Radicales arilo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

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

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

20 q representa valores de 0 a 30. Cuando se usan mezclas de diferentes componentes de fórmula (IV), es posible usar con preferencia mezclas con valores q con media numérica de 0,3 a 10, más preferiblemente de 0,5 a 10, especialmente de 1,05 a 1,4.

X representa más preferiblemente



25 o los derivados clorados o bromados de los mismos; más particularmente, X deriva de resorcinol, hidroquinona, bisfenol A o difenilfenol. Más preferiblemente, X deriva de bisfenol A.

30 El uso de ésteres fosfóricos oligoméricos de fórmula (IV) que derivan de bisfenol A es particularmente ventajoso debido a que composiciones modificadas con este compuesto de fósforo presentan una resistencia al agrietamiento por estrés e hidrólisis particularmente alta, así como una tendencia particularmente baja a formar depósitos en el curso del procesamiento por moldeo por inyección. Además, es posible con estos agentes ignífugos alcanzar una resistencia a la deformación por calor particularmente alta.

Como compuestos C de acuerdo con la invención pueden usarse monofosfatos (q = 0), oligofosfatos (q = 1-30) o mezclas de mono- y oligofosfatos.

35 Compuestos de monofósforo de fórmula (IV) son especialmente fosfato de tributilo, fosfato de tris(2-cloroetilo), fosfato de tris(2,3-dibromopropilo), fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de difeniloctilo, fosfato de difenil-2-etilcresilo, fosfato de tri(isopropilfenilo), fosfatos de arilo sustituidos con halógeno,

dimetiléster del ácido metilfosfónico, difeniléster del ácido metilfosfónico, dietiléster del ácido fenilfosfónico, óxido de trifenilfosfina u óxido de tricresilfosfina.

5 Los compuestos de fósforo de acuerdo con la fórmula (IV) son conocidos (véase, por ejemplo, los documentos EP-A 363 608, EP-A 640 655) o se pueden preparar de forma análoga mediante procedimientos conocidos (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).

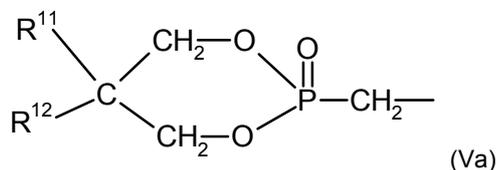
10 Los valores q medios se pueden determinar usando un procedimiento adecuado (cromatografía de gases (CG), cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), cromatografía de permeación en gel (GPC)) para determinar la composición de la mezcla de fosfato (distribución del peso molecular) y usando esto para calcular los valores medios de q.

Las fosfonatoaminas son preferiblemente compuestos de fórmula (V)



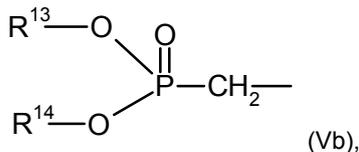
en la que

A es un radical de fórmula (Va)



15

o (Vb)



20

R11 y R12 representan cada uno independientemente entre sí alquilo C1-C10 no sustituido o sustituido o arilo C6 a C10 no sustituido o sustituido,

R13 y R14 representan cada uno independientemente entre sí alquilo C1-C10 no sustituido o sustituido o arilo C6 a C10 sustituido o sustituido o

R13 y R14 representan juntos son alquileno C3 a C10 no sustituido o sustituido,

y significa los valores numéricos 0, 1 o 2 y

25

B1 representa independientemente hidrógeno, alquilo C2 a C8 opcionalmente halogenado, arilo C6 a C10 no sustituido o sustituido.

B1 representa preferiblemente independientemente hidrógeno, etilo, n- o isopropilo, que pueden estar sustituidos con halógeno, arilo C6 a C10 no sustituido o sustituido con alquilo C1 a C4 y/o sustituido con halógeno, especialmente fenilo o naftilo.

30

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

Alquilo sustituido en R11, R12, R13 y R14 representa preferiblemente alquilo C1 a C10 sustituido con halógeno independientemente, especialmente un metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-, iso-, sec- o terc-butilo, pentilo o hexilo mono- o disustituido.

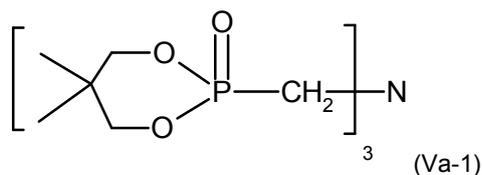
35

Arilo C6 a C10 en R11, R12, R13 y R14 representa preferiblemente independientemente fenilo, naftilo o binaftilo, especialmente o-fenilo, o-naftilo, o-binaftilo, que pueden estar sustituidos con halógeno (en general mono-, di- o trisustituidos).

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

40

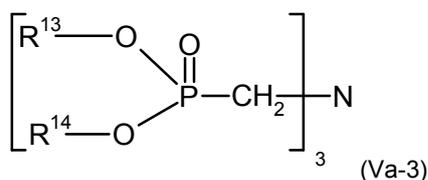
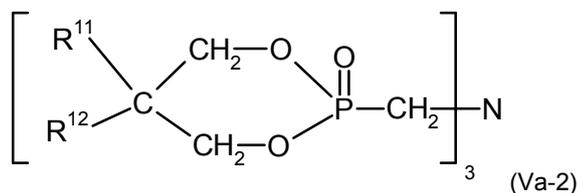
Ejemplos preferidos incluyen: 2,2',2"-trióxido de 5,5',5',5'',5'''-hexametiltris(1,3,2-dioxafosforinometano)amino de fórmula (Va-1)



1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, P,2-dióxido de N-butil-N[(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)metil]-5,5-dimetilo; 1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, P,2-dióxido de N-[[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)metil]-5,5-dimetil-N-fenilo; 1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, 2-óxido de N,N-dibutil-5,5-dimetilo, 1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, P,2-dióxido de N-[(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)metil]-N-ethyl-5,5-dimetilo, 1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, P,2-dióxido de N-butil-N-[(5,5-diclorometil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)-metil]-5,5-diclorometilo, 1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, P,2-dióxido de N-[(5,5-diclorometil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)metil]-5,5-diclorometil-N-fenilo; 1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, 2-óxido de N,N-di(4-clorobutil)-5,5-dimetilo; 1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, P,2-dióxido de N-[(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)metil]-N-(2-cloroetil)-5,5-di(clorometilo).

Se da preferencia adicional a:

compuestos de fórmulas (Va-2) o (Va-3)

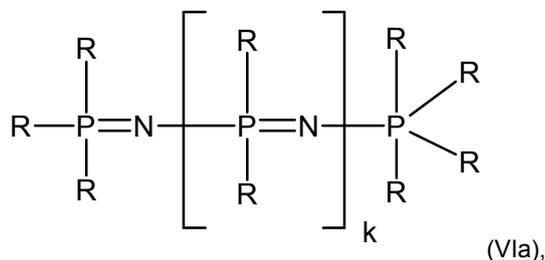


15 en las que

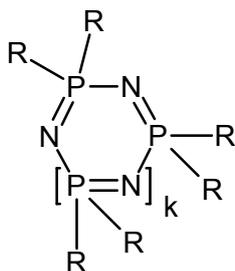
R11, R12, R13 y R14 son cada uno como se definieron anteriormente.

Se da preferencia particular a compuestos de fórmulas (Va-2) y (Va-1). La preparación de las fosfonatoaminas se describe, por ejemplo, en el documento US-A 5844028.

Los fosfacenos son compuestos de fórmulas (VIa) y (VIb)



20



(VIb),

en las que

5 R es igual o diferente en cada caso y representa amino, alquilo C1 a C8, o alcoxi C1 a C8, en cada caso opcionalmente halogenado, preferiblemente fluorado cicloalquilo C5 a C6, arilo C6 a C20, preferiblemente fenilo o naftilo, aril C6 a C20-oxi, preferiblemente fenoxi, naftiloxi o aralquilo C7 a C12, preferiblemente fenilalquilo C1-C4, en cada caso sustituidos con alquilo, preferiblemente sustituidos con alquilo C1 a C4 y/o sustituidos con halógeno, preferiblemente sustituidos con cloro y/o bromo,

k representa 0 o un número de 1 a 15, preferiblemente un número de 1 a 10.

10 Ejemplos incluyen propoxifosfacenos, fenoxifosfacenos, metilfenoxifosfacenos, aminofosfacenos y fluoroalquilfosfacenos. Se da preferencia a fenoxifosfaceno.

Los fosfacenos se pueden usar solos o en una mezcla. El radical R puede ser siempre el mismo, o 2 o más radicales en las fórmulas (VIa) y (VIb) pueden ser diferentes. Los fosfacenos y la preparación de los mismos se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A 728 811, DE-A 1 961668 y WO 97/40092.

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

Además las composiciones ignífugas, en una forma de realización preferida, comprenden los agentes ignífugos anteriormente citados en combinación con al menos un agente antigoteo seleccionado de la clase de sustancias de poliolefinas fluoradas, las siliconas así como fibras de aramida. Se da preferencia particular al uso de polímeros de politetrafluoroetileno como agentes antigoteo.

20 **Fabricación de las masas de moldeo y piezas moldeadas**

Las masas de moldeo termoplásticas de acuerdo con la invención se producen por mezcla de los constituyentes respectivos de una forma conocida y composición y extrusión de los mismos en estado fundido a temperaturas de 200 °C a 340 °C, preferiblemente de 240 a 320 °C, más preferiblemente de 260 a 300 °C, en equipos convencionales tales como amasadores internos, extrusores y sistemas de husillo de doble eje.

25 Los constituyentes individuales se pueden mezclar de una forma conocida tanto de forma sucesiva como simultáneamente, a saber, a aproximadamente 20 °C (temperatura ambiente) o a temperatura superior.

30 En una forma de realización preferida, en una primera etapa, el componente B1 o una cantidad parcial del componente B1 se hace reaccionar en primer lugar con el componente B3 o una cantidad parcial del componente B3 para dar un precompuesto y, en una segunda etapa, la composición de acuerdo con la invención es producida usando el precompuesto así producido.

35 En una forma de realización particularmente preferida, en la primera etapa, el polímero de injerto B1 o una cantidad parcial del componente B1 se produce con el componente B3 o una cantidad parcial del componente B3 dando un precompuesto de baja emisión por medio de composición con desgasificación al vacío. Es particularmente ventajoso usar el componente B1 en estado húmedo (es decir, en presencia de agua) en esta operación de composición por desgasificación. Se describen procedimientos de este tipo, por ejemplo, en los documentos EP 0 768 157 A1 y EP 0 867 463 A1. Precompuestos particularmente adecuados son aquellos en los que cuyo contenido total de compuestos orgánicos volátiles sea menor de 1000 mg/kg, preferiblemente menor de 800 mg/kg, especialmente menor de 500 mg/kg. En la segunda etapa de procedimiento, los otros constituyentes y el precompuesto se mezclan de una forma conocida y se componen o extruyen en la masa fundida a temperaturas anteriormente citadas en equipos convencionales tales como amasadores internos, extrusores y sistemas de husillo de doble eje. En una forma de realización preferida, en esta segunda etapa de composición, para la finalidad de desgasificación adicional para eliminar constituyentes volátiles (como, por ejemplo, monómeros residuales y disolventes residuales), se aplica una presión de < 50 kPa (500 mbar), preferiblemente < 40 kPa (400 mbar), especialmente < 20 kPa (200 mbar) (absolutos).

45 Por eso, el objeto de la invención también es un procedimiento para la fabricación de composiciones de acuerdo con

la invención de baja emisión.

Las composiciones de moldeo de acuerdo con la invención se pueden usar para la fabricación de piezas moldeadas de cualquier tipo. Estas se pueden producir mediante moldeo por inyección, procedimientos de extrusión y de moldeo por soplado. Una forma adicional de procesamiento es la fabricación de cuerpos de moldeo conformados mediante embutición profunda a partir de láminas o películas producidas previamente.

Ejemplos de piezas moldeadas de este tipo son películas, perfiles, todo tipo de piezas para carcasas, por ejemplo, para dispositivos domésticos como exprimidores de zumo, máquinas de café, batidoras; para equipos de oficina como monitores, pantallas planas, portátiles, impresoras, copiadoras; láminas, tubos, conductos para instalación eléctrica, ventanas, puertas y otros perfiles para el sector de la construcción (equipamiento interior y aplicaciones exteriores), así como piezas eléctricas y electrónicas como interruptores, enchufes y cajas de enchufe, así como componentes de carrocería y de interiores para vehículos utilitarios, especialmente para el sector de la automoción.

De forma más particular, las composiciones de moldeo de acuerdo con la invención se pueden usar también, por ejemplo, para la fabricación de los siguientes cuerpos conformados o piezas moldeadas: componentes de equipamiento interior para vehículos sobre raíles, buques, aviones, autobuses y otros vehículos a motor, carcasas para dispositivos eléctricos que contienen transformadores a pequeña escala, carcasas para aparatos de procesamiento y transmisión de la información, carcasas y revestimientos para aparatos médicos, aparatos de masaje y carcasas para los mismos, vehículos de juguete para niños, elementos de pared plana, carcasas para dispositivos de seguridad, contenedores de transporte térmicamente aislados, piezas moldeadas para equipamiento sanitario y de baño, rejillas de protección para aberturas de ventilación y carcasas para instalaciones de jardín.

Las composiciones de acuerdo con la invención son también particularmente adecuadas para la fabricación económica de los cuerpos conformados o piezas moldeadas anteriormente citados que se pueden producir sin etapas adicionales de postratamiento de superficie en una etapa de fabricación única en un procedimiento de moldeo por inyección y presentan secciones de componente tanto de gran brillo como de mateado profundo.

En el contexto de la presente invención, por "de gran brillo" se entiende un nivel de brillo determinado en reflexión conforme a la norma DIN 67530 a un ángulo de medida de 60° de al menos 98, preferiblemente al menos 99, o a un ángulo de medida de 20° un nivel de brillo de al menos 95. En el contexto de la presente invención, por "mateado profundo" se entiende un nivel de brillo determinado en reflexión conforme a la norma DIN 67530 a un ángulo de medida de 60° de no más de 2,5, preferiblemente de no más de 2, más preferiblemente no más de 1,2.

Por lo tanto, también son objeto de la invención cuerpos conformados o piezas moldeadas formados a partir de las composiciones de acuerdo con la invención, que son producidas sin etapas adicionales de postratamiento de superficie en una etapa de fabricación única en un procedimiento de moldeo por inyección y presentan secciones de componente tanto de gran brillo como de mateado profundo.

Ejemplos

Componente A1

Polycarbonato lineal basado en bisfenol A con un peso molecular medio ponderado M_w de 21 kg/mol (determinado por GPC en cloruro de metileno a 25 °C con polycarbonato como patrón).

Componente A3

Polycarbonato lineal basado en bisfenol A con un peso molecular medio ponderado M_w de 30 kg/mol (determinado por GPC en cloruro de metileno a 25 °C con polycarbonato como patrón).

Componente A4

Polycarbonato lineal basado en bisfenol A con un peso molecular medio ponderado M_w de 36 kg/mol (determinado por GPC en cloruro de metileno a 25 °C con polycarbonato como patrón).

Componente B1-1

Polímero de injerto del tipo ABS preparado en el procedimiento de polimerización en emulsión con peroxodisulfato de potasio (KPS) como iniciador de la reacción de injerto por radicales libres con una relación A:B:S del 14:49:37 % en peso, en el que el 6 % en peso de las partículas de injerto presentan un diámetro de partícula de injerto determinado por ultracentrifugación inferior a 100 nm y el 0 % en peso de las partículas de injerto presentan un diámetro de partícula de injerto determinado por ultracentrifugación superior a 800 nm. La base de injerto en la que se basa el polímero de injerto se preparó en el procedimiento de crecimiento directo. El contenido de gel del polímero de injerto medido en acetona es del 80 % en peso.

Componente B1-2

Polímero de injerto del tipo ABS preparado en el procedimiento de polimerización en emulsión usando un sistema

redox constituido por hidroperóxido de terc-butilo y ascorbato de sodio como iniciador de la reacción de injerto con una relación A:B:S del 12:58:30 % en peso, en el que el 0 % en peso de las partículas de injerto presentan un diámetro de partícula de injerto determinado por ultracentrifugación inferior a 100 nm y el 0 % de las partículas de injerto presentan un diámetro de partícula de injerto determinado por ultracentrifugación superior a 800 nm. La base de injerto en la que se basa el polímero de injerto se preparó en el procedimiento de crecimiento directo. El contenido de gel del polímero de injerto medido en acetona es del 90 % en peso.

Componente B1-3

Polímero de injerto del tipo ABS preparado en el procedimiento de polimerización en emulsión con peroxodisulfato de potasio (KPS) como iniciador de la reacción de injerto por radicales libres con una relación A:B:S del 12:50:38 % en peso, en el que el 40 % en peso de las partículas de injerto presentan un diámetro de partícula de injerto determinado por ultracentrifugación inferior a 100 nm y el 0 % en peso de las partículas de injerto presentan un diámetro de partícula de injerto determinado por ultracentrifugación superior a 800 nm. La base de injerto en la que se basa el polímero de injerto se preparó en un procedimiento de aglomeración. El contenido de gel del polímero de injerto medido en acetona es del 90 % en peso.

Componente B1-4

Polímero de injerto del tipo ABS preparado en el procedimiento de polimerización en emulsión con peroxodisulfato de potasio (KPS) como iniciador de la reacción de injerto por radicales libres con una relación A:B:S del 9:66:25 % en peso, en el que el 40 % en peso de las partículas de injerto presentan un diámetro de partícula de injerto determinado por ultracentrifugación inferior a 100 nm y el 15 % en peso de las partículas de injerto presentan un diámetro de partícula de injerto determinado por ultracentrifugación superior a 800 nm. La base de injerto en la que se basa el polímero de injerto se preparó en un procedimiento de aglomeración. El contenido de gel del polímero de injerto medido en acetona es del 93 % en peso.

Componente B1-5

Polímero de injerto del tipo ABS preparado en el procedimiento de polimerización en emulsión con peroxodisulfato de potasio (KPS) como iniciador de la reacción de injerto por radicales libres con una relación A:B:S del 11:60:29 % en peso, en el que el 10 % en peso de las partículas de injerto presentan un diámetro de partícula de injerto determinado por ultracentrifugación inferior a 100 nm y el 10 % en peso de las partículas de injerto presentan un diámetro de partícula de injerto determinado por ultracentrifugación superior a 800 nm. La base de injerto en la que se basa el polímero de injerto se preparó en un procedimiento de aglomeración. El contenido de gel del polímero de injerto medido en acetona es del 91 % en peso.

Componente B1-6

Polímero de injerto del tipo ABS preparado en el procedimiento de polimerización en emulsión con peroxodisulfato de potasio (KPS) como iniciador de la reacción de injerto por radicales libres con una relación A:B:S del 13:54:33 % en peso, en el que el 0 % en peso de las partículas de injerto presentan un diámetro de partícula de injerto determinado por ultracentrifugación inferior a 100 nm y el 10 % en peso de las partículas de injerto presentan un diámetro de partícula de injerto determinado por ultracentrifugación superior a 800 nm. La base de injerto en la que se basa el polímero de injerto se preparó en un procedimiento de aglomeración. El contenido de gel del polímero de injerto medido en acetona es del 80 % en peso.

Componente B1-7

Polímero de injerto del tipo ABS preparado en el procedimiento de polimerización en emulsión con peroxodisulfato de potasio (KPS) como iniciador de la reacción de injerto por radicales libres con una relación A:B:S de 14:43:43 % en peso, en el que el 10 % en peso de las partículas de injerto presentan un diámetro de partícula de injerto determinado por ultracentrifugación inferior a 100 nm y el 5 % en peso de las partículas de injerto presentan un diámetro de partícula de injerto determinado por ultracentrifugación superior a 800 nm. La base de injerto en la que se basa el polímero de injerto se preparó en un procedimiento de aglomeración. El contenido de gel del polímero de injerto medido en acetona es del 66 % en peso.

Componente B1-8

Polímero de injerto del tipo MB preparado en el procedimiento de polimerización en emulsión con peroxodisulfato de potasio (KPS) como iniciador de la reacción de injerto por radicales libres con un contenido de caucho de polibutadieno del 78 % en peso y con una envoltura de injerto de PMMA del 22 % en peso, en el que el 0 % en peso de las partículas de injerto presentan un diámetro de partícula de injerto determinado por ultracentrifugación inferior a 100 nm y el 0 % en peso de las partículas de injerto presentan un diámetro de partícula de injerto determinado por ultracentrifugación superior a 800 nm. La base de injerto en la que se basa el polímero de injerto se preparó en un procedimiento de crecimiento directo. El contenido de gel del polímero de injerto medido en acetona es del 94 % en peso.

Componente B1-9

5 Polímero de injerto del tipo ABS preparado en el procedimiento de polimerización en emulsión con peroxodisulfato de potasio (KPS) como iniciador de la reacción de injerto por radicales libres con una relación A:B:S del 12:54:34 % en peso, en el que el 10 % en peso de las partículas de injerto presentan un diámetro de partícula de injerto determinado por ultracentrifugación inferior a 100 nm y el 0 % en peso de las partículas de injerto presentan un diámetro de partícula de injerto determinado por ultracentrifugación superior a 800 nm. La base de injerto en la que se basa el polímero de injerto se preparó en un procedimiento de crecimiento directo. El contenido de gel del polímero de injerto medido en acetona es del 85 % en peso.

Las características de los componentes B1-1 a B1-9 se resumen por razones de claridad en la tabla 1.

10

Tabla 1: características de los polímeros B1 de injerto en emulsión

Polímero B1 de injerto	Fracción < 100 nm [% en peso]	Fracción > 800 nm [% en peso]	Inicio	Contenido en Bd [% en peso]	Contenido en gel [% en peso]	Base de caucho
B1-1	6	0	KPS	49	80	Crecimiento directo
B1-2	0	0	Redox	58	90	Crecimiento directo
B1-3	40	0	KPS	50	90	Aglomeración
B1-4	40	15	KPS	66	93	Aglomeración
B1-5	10	10	KPS	60	91	Aglomeración
B1-6	0	10	KPS	54	80	Aglomeración
B1-7	10	5	KPS	43	66	Aglomeración
B1-8	0	0	KPS	78	94	Crecimiento directo
B1-9	10	0	KPS	54	85	Crecimiento directo

Componente B2-1

5 Polímero de injerto modificado con acrilato de n-butilo del tipo ABS preparado en el procedimiento de polimerización en masa con una relación A:B:S del 21:10:65 % en peso y con un contenido de acrilato de n-butilo del 4 % en peso, en el que el 0 % en peso de las partículas de injerto presentan un diámetro de partícula de injerto determinado por ultracentrifugación inferior a 100 nm y el 15 % en peso de las partículas de injerto presenta un diámetro de partícula de injerto determinado por ultracentrifugación superior a 800 nm. El valor D50 de los diámetros de partícula de injerto determinado por ultracentrifugación es 0,5 μm . La base de injerto en la que se basa el polímero de injerto es un caucho de copolímero de bloques de estireno-butadieno (SBR). El contenido de gel del polímero de injerto medido en acetona es del 20 % en peso. El peso molecular medio ponderado M_w , medido por GPC con poliestireno como patrón en dimetilformamida a 20 °C, del SAN modificado con acrilato de n-butilo libre, es decir, no unido químicamente al caucho o incluido en las partículas de caucho en forma insoluble en acetona, es 110 kg/mol.

Componente B2-2

15 Polímero de injerto del tipo ABS preparado en el procedimiento de polimerización en masa con una relación A:B:S del 24:11:65 % en peso, en el que el 0 % en peso de las partículas de injerto presentan un diámetro de partícula de injerto determinado por ultracentrifugación inferior a 100 nm y el 50 % en peso de las partículas de injerto presentan un diámetro de partícula de injerto determinado por ultracentrifugación superior a 800 nm. El valor D50 de los diámetros de partícula de injerto determinado por ultracentrifugación es 0,8 μm . La base de injerto en la que se basa el polímero de injerto es un caucho de polibutadieno puro. El contenido de gel del polímero de injerto medido en acetona es del 22 % en peso. El peso molecular medio ponderado M_w , medido por GPC con poliestireno como patrón en dimetilformamida a 20 °C, del SAN libre, es decir, no unido químicamente al caucho o incluido en las partículas de caucho en forma insoluble en acetona, es 150 kg/mol.

20 Las características de los componentes B2-1 y B2-2 se resumen por razones de claridad en la tabla 2.

Tabla 2: características de los polímeros B2 de injerto en emulsión

Polímero B2 de injerto	Fracción < 100 nm [% en peso]	Fracción > 800 nm [% en peso]	D50 [μm]	Contenido en Bd [% en peso]	Tipo de caucho	Contenido en gel [% en peso]	Mw (SAN) [kg/mol]
B2-1	0	15	0,5	10	SBR	20	110
B2-2	0	50	0,8	11	PBd	22	150

Componente B3

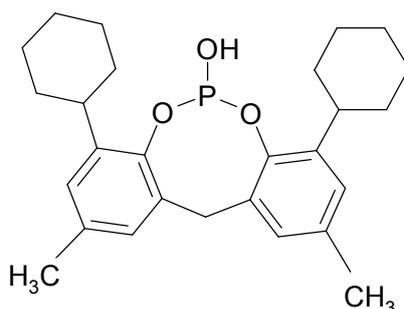
Copolímero de estireno-acrilonitrilo con una relación de estireno-acrilonitrilo del 76:24 % en peso y con un peso molecular medio ponderado M_w , medido por GPC con poliestireno como patrón en dimetilformamida a 20 °C, de 100 kg/mol.

5 **Componente C1**

Tetraestearato de pentaeritritol como lubricante/agente de desmoldeo

Componente C2

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

10 **Componente C3**

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

Componente C4

Pigmento de negro de humo, Black Pearls 800, empresa Cabot Corp. (Leuven, Bélgica)

Fabricación de probetas de ensayo y realización de ensayos

- 15 La mezcla de los componentes se realizó en un extrusor de doble husillo ZSK25 de la empresa Coperion Werner & Pfeleiderer a una temperatura de masa de 260 °C y con aplicación de una presión negativa de 10 kPa (100 mbar) (absoluta).

- 20 Los gránulos resultantes de las operaciones de composición respectivas se procesaron para dar probetas en una máquina de moldeo por inyección (empresa Arburg) a temperaturas de fusión de 260 °C, 300 °C y 320 °C y a una temperatura del molde de 80 °C.

El **nivel de brillo** se determina en placas de dimensiones 60 mm × 40 mm × 2 mm, que fueron producidas a una temperatura de masa fundida de 260 °C o 320 °C en una operación de moldeo por inyección usando un molde con una superficie muy pulida, en reflexión a un ángulo de medida de 20° según la norma DIN 67530.

- 25 Como medida para la **estabilidad de procesamiento del nivel de brillo** sirve el cambio relativo en los niveles de brillo así medidos en el caso de un aumento en la temperatura de masa fundida en la operación de moldeo por inyección de 260 °C a 320 °C, que se calcula de acuerdo con:

Cambio en nivel de brillo (260 °C → 320 °C) = 100 % · (nivel de brillo a 320 °C – nivel de brillo a 260 °C)/nivel de brillo a 260 °C.

- 30 La **resistencia al agrietamiento por estrés ambiental** (ESC, por sus siglas en inglés) se determina basándose en la norma ISO 4599 en probetas de dimensiones 80 mm × 10 mm × 4 mm, que se produjeron a una temperatura de masa fundida de 260 °C en una operación de moldeo por inyección. A este respecto, como medida para la resistencia al agrietamiento por estrés ambiental sirve el tiempo hasta que las probetas fallan por fractura con una elongación del extremo de fibra externo del 2,4% que se aplicó por medio de una plantilla de sujeción a la vez que se sumergió completamente en aceite de colza como medio.

- 35 Como medida para la **ductilidad a baja temperatura** en el ensayo de impacto/rotura, que es de importancia práctica, sirve el comportamiento en el ensayo de punción multiaxial. El ensayo de punción se lleva a cabo a -30 °C basándose en la norma ISO 6603-2 en probetas de dimensiones 60 mm × 60 mm × 2 mm, que se produjeron a una temperatura de masa fundida de 260 °C y (para la simulación de condiciones de procesamiento rigurosas) a 300 °C en la operación de moldeo por inyección. Esto implicó evaluar la apariencia de fracturas en un total de diez probetas para saber si ha tenido lugar un fallo por fractura en astillas, es decir, si partes de las probetas de ensayo se
- 40

rompieron por completo a partir de la probeta de ensayo o fueron cortados.

La **resistencia a la deformación por calor** de las masas de moldeo se evalúa basado en el valor Vicat B120 medido conforme a la norma ISO 306 en barras de ensayo de dimensiones 80 mm × 10 mm × 4 mm, que se produjeron a una temperatura de masa fundida de 260 °C en la operación de moldeo por inyección.

- 5 La fluidez de la masa fundida en condiciones de moldeo por inyección se evalúa basándose en la **viscosidad de la masa fundida**, medida en base basada en la norma ISO 11443 a una temperatura de 260 °C y a un cizallamiento de 1000 s⁻¹.

- 10 Para demostrar el grado en que las composiciones producidas son adecuadas para fabricación de piezas moldeadas con secciones de componente tanto de gran brillo como muy mateadas en una etapa de moldeo por inyección única, se usaron en la operación de moldeo por inyección a una temperatura de masa fundida de 270 °C y una temperatura de molde de 80 °C placas que se pulieron a un gran brillo en una cara y presentaban una textura fina Daimler Benz de 35 (modelo MBN 31030 000035) con decapado adicional de tipo Micromatt Stipple en la otra cara. Se determinó el nivel de brillo en las dos caras conforme a la norma DIN 67530 en reflexión a un ángulo de medida de 60°. La finalidad aquí era conseguir un nivel de brillo de superficie de al menos 99 en el componente en la cara de gran brillo, y un nivel de brillo en superficie como máximo de 1,2 en la cara con la textura de superficie.

15 Los ejemplos y ejemplos comparativos se pueden encontrar en las tablas 3 a 8.

- 20 Los ejemplos de la tabla 3 muestran la influencia de la variación del polímero de injerto en emulsión de acuerdo con el componente B1 con contenido de caucho total comparable y el mismo tipo de ABS en masa y contenido de ABS en masa de la composición de policarbonato. Muestran que aquellos ejemplos de acuerdo con la invención 1 a 6 con un contenido, basado en la composición total, de partículas de injerto basadas en caucho formadas a partir de los componentes B1 y B2 con un diámetro de partícula de injerto medido por ultracentrifugación menor de 100 nm y superior a 800 nm totalizan menos del 1,5 % en peso en cada caso, habiéndose preparado el polímero de injerto en emulsión de acuerdo con el componente B1 con peroxodisulfato de potasio como iniciador de la reacción de injerto por radicales libres, que presentan el perfil de propiedades de acuerdo con la invención constituidas por un nivel de brillo estable para procesar en un amplio intervalo de temperaturas de procesamiento, ductilidad a baja temperatura y gran resistencia al agrietamiento por estrés, y son adecuadas para la fabricación de componentes con secciones de componente tanto muy mates como de gran brillo en una etapa de moldeo por inyección única. El ejemplo comparativo C1, aunque cumple las condiciones en lo que respecta al diámetro de partícula de injerto, pero en el que se usa un polímero de injerto en emulsión de acuerdo con el componente B1 que se ha preparado usando un sistema redox constituido por hidroperóxido de terc-butilo y ascorbato de sodio como iniciador de la reacción de injerto, no cumple la exigencia de un nivel de brillo estable en un amplio intervalo de temperaturas de procesamiento. El ejemplo comparativo C2, en el que aunque se usa de nuevo un polímero de injerto en emulsión de acuerdo con el componente B1 que se ha preparado usando peroxodisulfato de potasio como iniciador de la reacción de injerto por radicales libres, pero las partículas de injerto en él presentan una fracción de finos demasiado alta, no muestra igualmente un nivel de brillo estable en un amplio intervalo de temperaturas de procesamiento. El ejemplo comparativo C3 es similar.

Tabla 3: ejemplos – variación de polímero B1 de injerto en emulsión

Composición	1	C1	C2	C3	2	3	4	5	6
A3	59,35	59,35	59,3 5	59,3 5	59,3 5	59,3 5	59,3 5	59,35	59,35
B1-1	13,25								
B1-2		13,25							
B1-3			14,2 7						
B1-4				11,2 4					
B1-5					12,3 7				

ES 2 639 238 T3

(continuación)

Composición	1	C1	C2	C3	2	3	4	5	6
B1-6						13,74			
B1-7							16,49		
B1-8								9,51	
B1-9									13,25
B2-1	8,90	8,90	8,90	8,90	8,90	8,90	8,90	8,90	8,90
B3	17,44	17,44	16,42	19,45	18,32	16,95	14,20	21,18	17,44
C1	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74
C2	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
C3	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
C4	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Contenido en PBd basado en A-C [% en peso]	7,4	8,6	8,0	8,3	8,3	8,3	8,0	8,3	8,0
Contenido de partículas de injerto > 800 nm basado en A-C [% en peso]	0,3	0,3	0,3	1,8	1,4	1,4	0,8	0,3	0,3
Contenido de partículas de injerto < 100 nm basado en A-C [% en peso]	0,6	0,0	5,1	4,2	1,1	0,0	1,1	0,0	1,1
Propiedades									
Nivel de brillo de FMPL a 260 °C (20°)	97	94	84	96	98	97	95	100	97
Nivel de brillo de FMPL a 320 °C (20°)	97	76	45	90	95	97	98	100	99
Cambio en nivel de brillo de FMPL 260 → 320 °C (20°)	0%	-19%	-46%	-6%	-3%	0%	3%	0%	2%
Nivel de brillo de superficie pulida a 270 °C (60 °C)	100	100	100	100	100	100	99	100	99
Nivel de brillo de superficie con grano a 270 °C (60 °C)	1,2	1,1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,1	1,2	1,2
Viscosidad de masa fundida (260 °C/1000 s ⁻¹) [Pas]	213	216	236	220	218	215	210	202	205
ESC (tiempo hasta fractura) [h]	10	16	14	10	23	29	31	4	14
Ensayo de punción (-30 °C/260 °C) – fractura por astillamiento	No								
Ensayo de punción (-30 °C/300 °C) – fractura por astillamiento	No								
Vicat B120 [°C]	119	120	119	120	120	118	118	120	119

- 5 Los ejemplos de la tabla 4 muestran la influencia del polímero de injerto en masa de acuerdo con el componente B2. En el ejemplo comparativo C4, se emplea un ABS en masa típico con una gran proporción de partículas de injerto gruesas en comparación con polímeros de injerto en emulsión convencionales y, por lo tanto, también un valor D50 elevado, como se describe también en la técnica anterior. El ejemplo comparativo muestra un nivel de brillo comparativamente bajo en comparación con el ejemplo de acuerdo con la invención 6 correspondiente a temperaturas de procesamiento moderadas, así como una variabilidad indeseablemente alta del nivel de brillo como función de la temperatura de procesamiento.

Tabla 4: ejemplos - variación de polímero en masa B2

Composición	6	C4
A3	59,35	59,35
B1-9	13,25	13,25
B2-1	8,90	
B-2-2		8,90
B3	17,44	17,44
C1	0,74	0,74
C2	0,12	0,12
C3	0,20	0,2
C4	0,50	0,5
Contenido en PBd basado en A-C [% en peso]	8,0	8,1
Contenido de partículas de injerto > 800 nm basado en A-C [% en peso]	0,3	1,0
Contenido de partículas de injerto < 100 nm basado en A-C [% en peso]	1,1	1,1
Propiedades		
Nivel de brillo de FMPL a 260 °C (20°)	97	90
Nivel de brillo de FMPL a 320 °C (20°)	99	99
Cambio en nivel de brillo de FMPL 260 → 320 °C (20°)	2 %	10 %
Nivel de brillo de superficie pulida a 270 °C (60 °C)	99	100
Nivel de brillo de superficie con grano a 270 °C (60 °C)	1,2	1,1
Viscosidad de masa fundida (260 °C/1000 s ⁻¹) [Pas]	205	221
ESC (tiempo hasta fractura) [h]	14	14
Ensayo de punción (-30°C/260 °C) – fractura por astillamiento	No	No
Ensayo de punción (-30°C/300 °C) – fractura por astillamiento	No	No
Vicat B120 [°C]	119	121
FMPL: placa de muestra de color		

- 10 Los ejemplos de la tabla 5 muestran la influencia del peso molecular del policarbonato. El ejemplo comparativo C5, que se ha preparado usando una materia prima de policarbonato de peso molecular demasiado bajo, muestra estabilidad de nivel de brillo inadecuado con la variación de la temperatura de procesamiento así como una ductilidad a baja temperatura insuficiente a temperaturas de procesamiento elevadas. Además, una composición de este tipo presenta una deficiente resistencia al agrietamiento por estrés ambiental por influencia de agentes químicos. Por el contrario, el ejemplo comparativo C6, que se ha preparado usando una materia prima de policarbonato de un peso molecular demasiado alto, muestra un nivel de brillo deficiente en toda la superficie del molde pulida.
- 15

Tabla 5: ejemplos – variación del peso molecular del policarbonato

Composición	C5	7	C6
A1	59,35		
A3		59,35	
A4			59,35
B1-9	15,00	15,00	15,00
B2-1	8,90	8,90	8,90
B3	15,69	15,69	15,69
C1	0,74	0,74	0,74
C2	0,12	0,12	0,12
C3	0,20	0,2	0,2
C4	0,50	0,5	0,5
Contenido en PBd basado en A-C [% en peso]	9,0	9,0	9,0
Contenido de partículas de injerto > 800 nm basado en A-C [% en peso]	0,3	0,3	0,3
Contenido de partículas de injerto < 100 nm basado en A-C [% en peso]	1,3	1,3	1,3
Propiedades			
Nivel de brillo de FMPL a 260 °C (20°)	97	99	93
Nivel de brillo de FMPL a 320 °C (20°)	88	100	95
Cambio en nivel de brillo de FMPL 260 → 320 °C (20°)	9 %	-1 %	-2 %
Nivel de brillo de superficie pulida a 270 °C (60 °C)	100	100	99
Nivel de brillo de superficie con grano a 270 °C (60 °C)	1,1	1,1	1,1
Viscosidad de masa fundida (260 °C/1000 s ⁻¹) [Pas]	179	213	222
ESC (tiempo hasta fractura) [h]	1	15	27
Ensayo de punción (-30 °C/260 °C) – fractura por astillamiento	No	No	No
Ensayo de punción (-30 °C/300 °C) – fractura por astillamiento	No	No	No
Vicat B120 [°C]	121	119	118

5 Los ejemplos de la tabla 6 muestran la influencia de la relación de la cantidad de polímero de injerto en emulsión (B1) respecto a la cantidad de polímero de injerto en masa (B2) con cantidad total constante de caucho. Todos los ejemplos de acuerdo con la invención (6 y 8 a 10), que se prepararon con una combinación de polímero de injerto en emulsión y en masa, presentan el perfil deseado de propiedades dentro del intervalo examinado, que se extiende desde el 12 al 76 % en peso, basado en la suma total de B1 y B2, de polímero de injerto en masa B2, independientemente de la relación de estos dos componentes. El ejemplo comparativo C9, que se basa en polímero de injerto en emulsión puro, es decir, no contiene ningún polímero B2 de injerto en masa, por el contrario, presenta una deficiente resistencia al agrietamiento por estrés ambiental por influencia de agentes químicos.

10

Tabla 6: ejemplos – variación de relación de ABS en emulsión/ABS en masa

Composición	8	9	6	10	C9
A3	59,35	59,35	59,35	59,35	59,35
B1-9	9,46	11,66	13,25	14,48	14,84
B2-1	30,13	17,80	8,90	2,00	
B3		10,13	17,44	23,11	24,75
C1	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74
C2	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
C3	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
C4	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Contenido en PBd basado en A-C [% en peso]	8,1	8,1	8,0	8,0	8,0
Contenido de partículas de injerto > 800 nm basado en A-C [% en peso]	0,9	0,5	0,3	0,1	0
Contenido de partículas de injerto < 100 nm basado en A-C [% en peso]	0,8	1,0	1,1	1,2	1,3
Propiedades					
Nivel de brillo de FMPL a 260 °C (20°)	97	98	97	99	100
Nivel de brillo de FMPL a 320 °C (20°)	100	100	99	99	100
Cambio en nivel de brillo de FMPL 260 → 320 °C (20°)	3 %	2 %	2 %	0 %	0 %
Nivel de brillo de superficie pulida a 270 °C (60 °C)	99	99	99	100	100
Nivel de brillo de superficie con grano a 270 °C (60 °C)	1,0	1,0	1,2	1,1	1,1
Viscosidad de masa fundida (260 °C/1000 s ⁻¹) [Pas]	193	199	205	205	270
ESC (tiempo hasta fractura) [h]	25	19	14	19	4
Ensayo de punción (-30 °C/260 °C) – fractura por astillamiento	No	No	No	No	No
Ensayo de punción (-30 °C/300 °C) – fractura por astillamiento	No	No	No	No	No
Vicat B120 [°C]	115	117	119	120	120

Los ejemplos de la tabla 7 muestran la influencia de la relación policarbonato:ABS. El ejemplo comparativo 7 con un contenido de policarbonato demasiado bajo da como resultado un nivel de brillo deficiente en superficies de molde muy pulidas y muestra una ductilidad a baja temperatura deficiente a elevadas temperaturas de procesamiento y resistencia al agrietamiento por estrés ambiental por influencia de agentes químicos. El ejemplo comparativo 8 con un contenido de policarbonato demasiado alto, por el contrario, muestra una viscosidad en estado fundido demasiado alta y da como resultado en este sentido, en superficies con grano, una reproducción deficiente de la textura de superficie en molde y, de ahí, un nivel de brillo demasiado alto con un acabado de superficie “pringosa”.

5

10

Tabla 7: ejemplos - variación de relación PC:ABS

Composición	6	C7	C8
A3	59,35	40,00	80,00
B1-9	13,25	19,73	6,34
B2-1	8,90	13,25	4,26
B3	17,44	25,96	8,34
C1	0,74	0,74	0,74
C2	0,12	0,12	0,12
C3	0,20	0,20	0,20
C4	0,50	0,50	0,50
Contenido en PBd basado en A-C [% en peso]	8,0	12,0	3,9
Contenido de partículas de injerto > 800 nm basado en A-C [% en peso]	0,3	0,4	0,1
Contenido de partículas de injerto < 100 nm basado en A-C [% en peso]	1,1	1,7	0,5
Propiedades			
Nivel de brillo de FMPL a 260 °C (20°)	97	92	100
Nivel de brillo de FMPL a 320 °C (20°)	99	94	100
Cambio en nivel de brillo de FMPL 260 → 320 °C (20°)	2 %	2 %	0 %
Nivel de brillo de superficie pulida a 270 °C (60 °C)	99	98	100
Nivel de brillo de superficie con grano a 270 °C (60 °C)	1,2	1,0	1,5
Viscosidad de masa fundida (260 °C/1000 s ⁻¹) [Pas]	205	163	316
ESC (tiempo hasta fractura) [h]	14	8	22
Ensayo de punción (-30 °C/260 °C) – fractura por astillamiento	No	No	No
Ensayo de punción (-30 °C/300 °C) – fractura por astillamiento	No	Si	No
Vicat B120 [°C]	119	108	138

5 Los ejemplos de la tabla 8 muestran la influencia del contenido de caucho, que se ha conseguido aquí mediante un aumento del contenido de copolímero de injerto en emulsión de acuerdo con el componente B1 con la misma concentración de polímero de injerto en masa de acuerdo con el componente B2, es decir, a expensas del copolímero de vinilo sin caucho de acuerdo con el componente B3. El ejemplo comparativo C10 con contenido de caucho demasiado bajo presenta una deficiente ductilidad a baja temperatura y resistencia al agrietamiento por estrés ambiental por influencia de agentes químicos. El ejemplo comparativo C11 con una proporción de partículas de injerto demasiado alta formadas por los componentes B1 y B2 con un diámetro de partícula de injerto medido por centrifugación de menos de 100 nm presenta una fluidez en fase fundida deficiente y, combinado con un nivel de brillo deficiente a temperaturas de procesamiento moderadas, también presenta una dependencia demasiado alta del nivel de brillo conseguido en superficies de molde muy pulidas a la temperatura de procesamiento.

Tabla 8: ejemplos – variación del contenido de caucho

Composición	C10	11	6	12	C11
A3	59,35	59,35	59,35	59,35	59,35
B1-9	3,00	9,00	13,25	15,00	26,69
B2-1	8,90	8,90	8,90	8,90	8,90
B3	27,69	21,69	17,44	14,69	4,00
C1	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74
C2	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
C3	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
C4	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Contenido en PBd basado en A-C [% en peso]	2,5	4,3	8,0	9,0	15,3
Contenido de partículas de injerto > 800 nm basado en A-C [% en peso]	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Contenido de partículas de injerto < 100 nm basado en A-C [% en peso]	0,3	0,8	1,1	1,3	2,3
Propiedades					
Nivel de brillo de FMPL a 260 °C (20°)	100	99	97	99	94
Nivel de brillo de FMPL a 320 °C (20°)	98	100	99	100	99
Cambio en nivel de brillo de FMPL 260 → 320 °C (20°)	-2 %	1 %	2 %	1 %	5 %
Nivel de brillo de superficie pulida a 270 °C (60 °C)	100	100	99	100	99
Nivel de brillo de superficie con grano a 270 °C (60 °C)	1,3	1,2	1,2	1,1	0,9
Viscosidad de masa fundida (260 °C/1000 s ⁻¹) [Pas]	168	191	205	213	296
ESC (tiempo hasta fractura) [h]	7	9	14	15	29
Ensayo de punción (-30 °C/260 °C) – fractura por astillamiento	Si	No	No	No	No
Ensayo de punción (-30 °C/300 °C) – fractura por astillamiento	Si	No	No	No	No
Vicat B120 [°C]	118	118	119	119	120

REIVINDICACIONES

1. Composición de polímero que contiene

A) de 45 a 95 partes en peso, basado en la suma de A y B, donde las partes en peso de A y B suman hasta 100, de policarbonato y/o poliestercarbonato aromático con un peso molecular medio ponderado M_w medido por GPC en cloruro de metileno a 25 °C usando policarbonato como patrón de 26 000 a 31 000 g/mol,
 B) de 5 a 55 partes en peso, basado en la suma de A y B, de una mezcla que contiene

B1) al menos un polímero de injerto preparado en el procedimiento de polimerización en emulsión,
 B2) al menos un polímero de injerto preparado en el procedimiento de polimerización en masa, en suspensión o en solución con un tamaño de partícula medio (valor D50) de 0,3 a 0,6 μm determinado por ultracentrifugación,
 B3) de forma opcional un (co)polímero de vinilo sin caucho y

C) de 0 a 30 partes en peso, basado en la suma de A y B, de al menos un aditivo de polímero comercial,

caracterizado porque

(i) la composición contiene un total de menos del 2,0 % en peso de partículas de injerto constituidas por los componentes B1 y B2 con un diámetro de partícula de injerto correspondiente que supera 800 nm, determinado por ultracentrifugación, y contiene un total de menos del 2,0 % en peso de partículas de injerto constituidas por los componentes B1 y B2 con un diámetro de partícula de injerto correspondiente por debajo de 100 nm determinado por ultracentrifugación, y

(ii) el polímero de injerto de acuerdo con el componente B1 se prepara mediante injerto de una mezcla (B1.1) de compuestos vinílicos sobre una base de injerto (B1.2) elastomérica particulada, iniciándose esta reacción de injerto usando un compuesto de un persulfato inorgánico como iniciador de polimerización, y

(iii) la composición está libre de polímeros de injerto preparados en el procedimiento de polimerización en emulsión que se hayan preparado usando sistemas de iniciador de polimerización de base redox, y

(iv) en la que el contenido total de butadieno de las bases de injerto B1.1 y B2.2, basado en la composición total, asciende a del 5 al 12 % en peso.

2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque**

(i) la composición contiene un total de menos del 1,5 % en peso de partículas de injerto constituidas por los componentes B1 y B2 con un diámetro de partícula de injerto correspondiente que supera 800 nm determinado por ultracentrifugación, y

contiene un total de menos del 1,5 % en peso de partículas de injerto constituidas por los componentes B1 y B2 con un diámetro de partícula de injerto correspondiente por debajo de 100 nm determinado por ultracentrifugación.

3. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que contiene de 55 a 75 partes en peso, basado en la suma de A y B, de policarbonato y/o poliestercarbonato aromáticos.

4. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que contiene

A) de 55 a 75 partes en peso, basado en la suma total de A y B, de policarbonato y/o poliestercarbonato aromáticos,

B) de 25 a 45 partes en peso, basado en la suma de A y B, de una mezcla que contiene

B1) al menos un polímero de injerto preparado en el procedimiento de polimerización en emulsión,
 B2) al menos un polímero de injerto preparado en el procedimiento de polimerización en masa, en suspensión o en solución,
 B3) de forma opcional un (co)polímero de vinilo sin caucho y

C) de 0,3 a 7 partes en peso, basado en la suma de A y B, de al menos un aditivo de polímero comercial.

5. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero de injerto B2 está presente en una proporción de 10 a 45 partes en peso, basado en la suma de B1 y B2.

6. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que los polímeros de injerto B1 y B2 se basan ambos en bases de injerto elastoméricas B1.2 y B2.2 que contienen butadieno.

7. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el componente B1 es un polímero de injerto, preparado en el procedimiento de polimerización en emulsión, de

B1.1) del 20 al 60 % en peso, basado en el componente B1, de una mezcla de

B1.1.1) del 70 al 80 % en peso, basado en B1.1, de al menos un monómero seleccionado del grupo de

- 5 compuestos vinilaromáticos, compuestos vinilaromáticos sustituidos en el núcleo y ácido (met)acrílico de éster de alquilo (C1-C8) y B1.1.2) del 20 al 30 % en peso, basado en B1.1, de al menos un monómero seleccionado del grupo de los cianuros de vinilo, ácido (met)acrílico de éster de alquilo (C1-C8) y derivados de ácidos carboxílicos insaturados,
- sobre B1.2) del 80 al 40 % en peso, basado en el componente B1, de al menos una base de injerto elastomérica con una temperatura de transición vítrea de $<-60^{\circ}\text{C}$, y porque el componente B2 es un polímero de injerto, preparado en el procedimiento de polimerización en masa,
- 10 B2.1) del 87 al 93 % en peso, basado en el componente B2, de una mezcla de
- B2.1.1) del 70 al 80 % en peso, basado en la mezcla B.2.1, de al menos un monómero seleccionado del grupo de compuestos vinilaromáticos, compuestos vinilaromáticos sustituidos en el núcleo y ácido (met)acrílico de éster de alquilo (C1-C8) y
- 15 B2.1.2) del 20 al 30 % en peso, basado en la mezcla B2.1, de al menos un monómero seleccionado del grupo de los cianuros de vinilo, ácido (met)acrílico de éster de alquilo (C1-C8) y derivados de ácidos carboxílicos insaturados,
- sobre B2.2) del 13 al 7 % en peso, basado en el componente B2, de al menos una base de injerto con una temperatura de transición vítrea $<-60^{\circ}\text{C}$.
- 20
8. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que las partículas de injerto en el polímero de injerto B1 preparado en el procedimiento de polimerización en emulsión presenta un tamaño de partícula medio (valor D50) de 0,2 a 0,5 μm determinado por ultracentrifugación.
- 25 9. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el polímero de injerto B2 preparado en el procedimiento de polimerización en masa, en solución o en suspensión
- está basado en un caucho de copolímero de bloques de estireno-butadieno o una mezcla de caucho de copolímero de bloques de estireno-butadieno con caucho de polibutadieno puro como base de injerto B2.2,
 - presenta un contenido de gel del 17 al 23 % en peso, medido en acetona, y
 - contiene copolímero libre de B2.1.1 y B2.1.2 con un peso molecular medio ponderado M_w , determinado en tetrahidrofurano por cromatografía de permeación en gel con poliestireno como patrón, de 80 000 a 120 000 g/mol.
- 30
10. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que contiene como componente C al menos un aditivo de polímero seleccionado del grupo de agentes ignífugos, sinergistas de agentes ignífugos, aditivos de inhibición de humo, agentes antigoteo, lubricantes y agentes de desmoldeo internos y externos, adyuvantes de fluencia, antiestáticos, aditivos de conductividad, estabilizadores frente a radiación UV/luz, estabilizadores térmicos, antioxidantes, inhibidores de transesterificación, estabilizadores frente a hidrólisis, aditivos antibacterianos, aditivos de mejora de la resistencia al rayado, absorbentes de radiación IR, abrillantadores ópticos, aditivos fluorescentes, cargas y reforzantes, ácidos así como colorantes y pigmentos.
- 35
11. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que contiene como componente C al menos un agente ignífugo que contiene fósforo seleccionado del grupo de ésteres de ácidos fosfórico y fosfónico mono- y oligoméricos, fosfonatoaminas y fosfacenos.
- 40
12. Uso de composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores para la fabricación de cuerpos conformados o piezas moldeadas que se producen sin ninguna etapa adicional de tratamiento posterior de superficie en una etapa de fabricación única en el procedimiento de moldeo por inyección y que presentan tanto secciones de componente de gran brillo con un nivel de brillo, determinado en reflexión según la norma DIN 67530 a un ángulo de medida de 60° de al menos 98, como secciones de componente de mateado profundo con un nivel de brillo, determinado en reflexión según la norma DIN 67530 a un ángulo de medida de 60° , de como máximo 2.
- 45
13. Cuerpo conformado o pieza moldeada a partir de las composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, que se produce sin ninguna etapa adicional de tratamiento posterior de superficie en una etapa de fabricación única en el procedimiento de moldeo por inyección y que presentan tanto secciones de componente de gran brillo con un nivel de brillo, determinado en reflexión según la norma DIN 67530 a un ángulo de medida de 60° de al menos 98, como secciones de componente de mateado profundo con un nivel de brillo, determinado en reflexión según la norma DIN 67530 a un ángulo de medida de 60° , de como máximo 2.
- 50