

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 072**

51 Int. Cl.:

**C08L 69/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.05.2015 PCT/EP2015/060282**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.11.2015 WO15173162**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2015 E 15724959 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2018 EP 3143088**

54 Título: **Composiciones de policarbonato-poliéster estables frente a la hidrólisis**

30 Prioridad:

**13.05.2014 EP 14168116**

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

**23.10.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JUNG, MATHIEU y  
HUFEN, RALF**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 687 072 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-poliéster estables frente a la hidrólisis

5 La presente invención se refiere a composiciones de policarbonato/poliéster estables frente a la hidrólisis con buen comportamiento de flujo, alta resistencia al choque en la probeta entallada y elevado módulo E de tracción, en las que el poliéster se deriva de ácido succínico y opcionalmente otros ácidos dicarboxílicos y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos y está ramificado, así como al uso de estas composiciones de policarbonato/poliéster estables frente a la hidrólisis para la fabricación de cuerpos moldeados y a los propios cuerpos moldeados.

10 El documento JP 07-324159 describe una composición de policarbonato con un poliéster alifático, que presenta una capacidad de flujo mejorada con propiedades mecánicas obtenidas. Sin embargo no se divulgan indicaciones con respecto a la estabilidad frente a la hidrólisis. Como poliésteres alifáticos se mencionan poli(succinato de etileno) y poli(succinato de butileno), sin embargo no poliésteres ramificados del ácido succínico.

15 El documento JP 2011-016960 describe una composición de policarbonato, poliéster alifático y un copolímero de etileno-metacrilato de glicidilo y polímero de estireno. Como poliéster aromático preferente se menciona poli(succinato de butileno). Mediante el copolímero se mejora la tenacidad. Sin embargo no se proporciona ninguna indicación de propiedades de hidrólisis mejoradas y elevado módulo E de tracción. Igualmente no se mencionan poliésteres ramificados del ácido succínico.

20 El documento JP 2005-008671 describe composiciones de policarbonato y poliéstercarbonatos alifáticos que se caracterizan por buena resistencia a la rotura y procesabilidad así como biodegradabilidad. El poliéstercarbonato se prepara mediante una reacción de succinato de butileno oligomérico con carbonato de difenilo. Sin embargo no se proporciona ninguna indicación sobre propiedades de hidrólisis mejoradas, elevado módulo E de tracción y resistencia al choque en la probeta entallada mejorada. Igualmente no se mencionan poliésteres ramificados del ácido succínico.

25 El documento US 8021864 describe la preparación de poliésteres alifáticos que se basan en materias primas renovables y su posible composición con plásticos técnicos. Sin embargo no se menciona ninguna indicación sobre mejoras de la estabilidad frente a la hidrólisis, del comportamiento de flujo, de la resistencia al choque en la probeta entallada y del módulo E de tracción. Igualmente no se mencionan composiciones de policarbonato con poliésteres ramificados del ácido succínico.

30 El documento EP 0707047 A2 describe cuerpos moldeados fabricados a partir de poliésteres de ácido succínico ramificados y no ramificados. Sin embargo no se divulgan composiciones que contienen policarbonatos como termoplásticos adicionales y tampoco información con respecto a la estabilidad frente a la hidrólisis, resistencia al choque en la probeta entallada y módulo E de tracción.

35 El documento US 8071694 describe mezclas de policarbonato, poliésteres alifáticos y opcionalmente poli(ácido láctico). Como poliéster se divulga especialmente poli(succinato de butileno). Se describen buenas propiedades mecánicas, capacidad de flujo y estabilidad al termomoldeo. No se mencionan de manera explícita composiciones con poliésteres ramificados del ácido succínico y se consiguen buenas propiedades de hidrólisis sólo mediante correspondientes aditivos.

40 Mientras que los plásticos sustituyen de manera creciente a metales y madera en muchos sectores de la técnica y de la vida diaria y se trabaja de manera intensiva en la mejora de sus propiedades así como en el acceso de nuevos campos de aplicación, se basa una gran parte de estos plásticos sin embargo en materias primas no renovables, tal como petróleo, cuyas reservas están limitadas.

En los años pasados se han desarrollado por tanto por un lado procedimientos para el reciclaje de plásticos, por otro lado plásticos a base de materias primas renovables, por ejemplo poli(ácido láctico) (PLA) o poli(succinato de butileno) (PBS).

45 Según esto sin embargo es un problema que estos plásticos no alcancen con frecuencia aún las especificaciones y propiedades de los materiales establecidos, en particular una estabilidad frente a la hidrólisis suficiente.

Así se conoce por ejemplo que en caso de combinaciones de PC/PBS (policarbonato/poli(succinato de butileno)) pueda conseguirse una composición con buena estabilidad al termomoldeo y resistencia al choque. Estas combinaciones presentan sin embargo por regla general una baja estabilidad frente a la hidrólisis y módulo E de tracción reducido, que es insuficiente para los campos de aplicación deseados.

50 El objetivo de la presente invención es por tanto la facilitación de composiciones de policarbonato con poliésteres que contienen ácido succínico como módulo monomérico (ácido dicarboxílico) con una combinación de estabilidad frente a la hidrólisis mejorada, buen comportamiento de flujo, alta resistencia al choque en la probeta entallada y alto módulo E de tracción.

Se encontró ahora sorprendentemente que las composiciones o bien masas moldeables que contienen policarbonato y poliésteres ramificados que contienen ácido succínico como módulo monomérico (ácido dicarboxílico) conducen a combinaciones con las propiedades deseadas.

Las composiciones de la presente invención contienen

- 5 A) de 50 a 95 partes en peso, preferentemente de 60 a 90 partes en peso, de manera especialmente preferente de 65 a 85 partes en peso de policarbonato aromático,  
 B) de 5 a 50 partes en peso, preferentemente de 10 a 40 partes en peso, más preferentemente de 15 a 35 partes en peso de poliéster ramificado, derivándose el poliéster de ácido succínico y opcionalmente otros ácidos dicarboxílicos y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos,  
 10 C) de 0 a 20 partes en peso, preferentemente de 0 a 15 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0 a 10 partes en peso de polímero de injerto,  
 D) de 0 a 20 partes en peso, preferentemente de 0 a 15 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0 a 10 partes en peso de (co)polímero de vinilo o poli(tereftalato de alquileno),  
 15 E) de 0 a 30 partes en peso, preferentemente de 0,1 a 15,0 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,2 a 5,0 partes en peso de aditivos,

en las que las partes en peso están normalizadas con respecto al peso total de la composición. Esto significa que la suma de las partes en peso de los componentes A) a E) en la composición está normalizada con respecto a 100.

En otra forma de realización están compuestas las composiciones sólo de los componentes A-E.

A continuación se describen formas de realización preferentes 1 a 21 de la presente invención:

20 1. Composiciones que contienen

- A) de 50 a 95 partes en peso al menos de un polímero seleccionado del grupo que está constituido por policarbonato aromático y poliestercarbonato aromático,  
 B) de 5 a 50 partes en peso al menos de un poliéster ramificado, estando derivado el poliéster de ácido succínico y opcionalmente otros ácidos dicarboxílicos y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos,  
 25 C) de 0 a 20 partes en peso de polímero de injerto,  
 D) de 0 a 20 partes en peso de (co)polímero de vinilo y/o poli(tereftalato de alquileno),  
 E) de 0 a 30 partes en peso de aditivos

y en las que las partes en peso están normalizadas con respecto al peso total de la composición.

2. Composiciones que contienen

- 30 A) de 60 a 90 partes en peso al menos de un polímero seleccionado del grupo que está constituido por policarbonato aromático y poliestercarbonato aromático,  
 B) de 10 a 40 partes en peso al menos de un poliéster ramificado, estando derivado el poliéster de ácido succínico y opcionalmente otros ácidos dicarboxílicos y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos,  
 C) de 0 a 15 partes en peso de polímero de injerto,  
 35 D) de 0 a 15 partes en peso de (co)polímero de vinilo y/o poli(tereftalato de alquileno),  
 E) de 0,1 a 15 partes en peso de aditivos

y en las que las partes en peso están normalizados con respecto al peso total de la composición.

3. Composiciones que contienen

- 40 A) de 65 a 85 partes en peso al menos de un polímero seleccionado del grupo que está constituido por policarbonato aromático y poliestercarbonato aromático,  
 B) de 15 a 35 partes en peso al menos de un poliéster ramificado, estando derivado el poliéster de ácido succínico y opcionalmente otros ácidos dicarboxílicos y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos,  
 C) de 0 a 10 partes en peso de polímero de injerto,  
 D) de 0 a 10 partes en peso de (co)polímero de vinilo y/o poli(tereftalato de alquileno),  
 45 E) de 0,2 a 5 partes en peso de aditivos

y en las que las partes en peso están normalizadas con respecto al peso total de la composición.

4. Composiciones de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizadas porque el poliéster se deriva sólo de ácido succínico y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos.

50 5. Composiciones de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizadas porque los dioles son alifáticos.

6. Composiciones de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizadas porque el diol es butanodiol.

7. Composiciones de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizadas porque en el caso del componente B se usa del 0,1 % al 0,9 % en peso de agente de ramificación, con respecto al componente B.

55 8. Composiciones de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizadas porque el poliéster se ramifica mediante adición de 1,1,1-trimetilolpropano.

9. Composiciones de acuerdo con la forma de realización 8, caracterizadas porque se usa del 0,2 % al 0,6 % en peso de agente de ramificación con respecto al componente B.
10. Composiciones de acuerdo con la forma de realización 8, caracterizadas porque se usa del 0,3 % al 0,5 % en peso de agente de ramificación con respecto al componente B.
- 5 11. Composiciones de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizadas porque los pesos moleculares promediados en peso Mw del componente B se encuentran entre 40 y 500 kg/mol, determinados mediante cromatografía de permeación en gel frente a poliestireno como referencia.
12. Composiciones de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizadas porque los pesos moleculares promediados en peso Mw del componente B se encuentran entre 80 y 400 kg/mol, determinados mediante cromatografía de permeación en gel frente a poliestireno como referencia.
- 10 13. Composiciones de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizadas porque el componente B presenta una temperatura de transición vítrea de -45 °C a 0 °C.
14. Composiciones de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizadas porque el componente B presenta un punto de fusión de 90 °C a 125 °C.
- 15 15. Composiciones de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizadas porque el componente ácido del poliéster procede de materias primas renovables.
16. Composiciones de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, que contienen como componente C o varios polímeros de injerto de
- C.1 del 30 % al 90 % en peso, al menos de un monómero de vinilo sobre
- C.2 del 70 % al 10 % en peso al menos de una base de injerto seleccionada del grupo que está constituido por cauchos de dieno, cauchos de EP(D)M (es decir aquellos a base de etileno/propileno y eventualmente dieno), cauchos de acrilato, de poliuretano, de silicona, de acrilato de silicona, de cloropreno y de etileno/acetato de vinilo, así como caucho de polibutadieno-estireno.
- 20 17. Composiciones de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, usándose como componente C polímeros de ABS, que se prepararon en el procedimiento de polimerización en emulsión mediante iniciación redox con un sistema de iniciador de hidroperóxido orgánico y ácido ascórbico.
18. Composiciones según una de las formas de realización anteriores, que contienen como componente E al menos un aditivo seleccionado del grupo que comprende sinergistas ignífugos, agentes anti-goteo, agentes deslizantes y de desmoldeo, agentes de nucleación, estabilizadores, agentes antiestáticos, colorantes, Pigmente y cargas y sustancias de refuerzo.
- 25 19. Composiciones de acuerdo con una de las formas de realización anteriores, caracterizadas porque los pesos moleculares promediados en peso Mw del componente A se encuentran entre 23000 y 30000 g/mol, determinados mediante cromatografía de permeación en gel frente a poliestireno como referencia.
- 30 20. Uso de composiciones de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 19 para la fabricación de cuerpos moldeados por inyección o termomoldeados.
21. Cuerpo moldeado que puede obtenerse a partir de composiciones de acuerdo con una de las formas de realización 1 a 19.

En otra forma de realización está la composición libre de polímeros de injerto modificados con caucho.

- 35 En otra forma de realización está la composición libre de (co)polímeros de vinilo, en particular SAN (estireno-acrilonitrilo) y poli(tereftalatos de alquileño).

En otra forma de realización está la composición libre de (co)polímeros de vinilo y polímeros de injerto modificados con caucho.

En otra forma de realización está la composición libre de agentes ignífugos.

- 40 Los intervalos preferentes mencionados anteriormente individuales de distintos componentes pueden combinarse libremente entre sí, combinándose entre sí de manera especialmente preferente los mismos planos de retroceso.

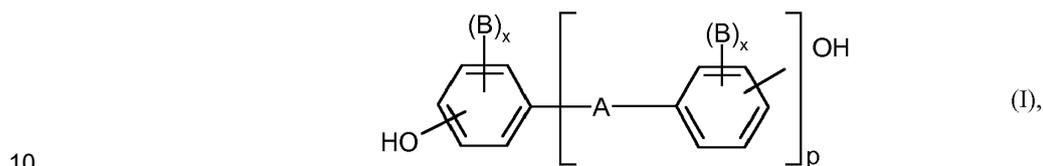
### **Componente A**

- Los policarbonatos y/o poliester carbonatos aromáticos adecuados de acuerdo con la invención de acuerdo con el componente A se conocen por la bibliografía o pueden prepararse según procedimientos conocidos en la bibliografía (para la preparación de policarbonatos aromáticos véase, por ejemplo Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 así como los documentos DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; para la preparación de poliester carbonatos aromáticos, por ejemplo el documento DE-A 3 077 934).
- 45

- Los modos de preparación preferentes de los policarbonatos que van a usarse de acuerdo con la invención, incluyendo los poliester carbonatos son el procedimiento de superficie límite conocido y el procedimiento de transesterificación en masa fundida (véanse por ejemplo los documentos WO 2004/063249 A1, WO 2001/05866 A1, WO 2000/105867, US-A 5.340.905, US 5.097.002, US-A 5.717.057).
- 50

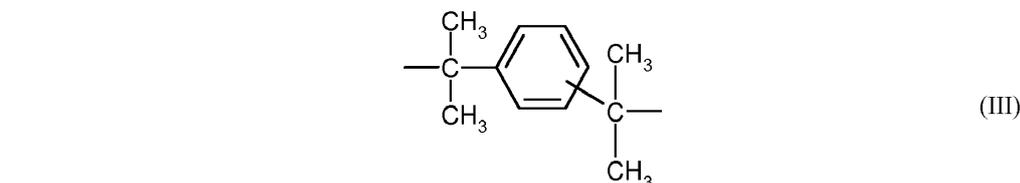
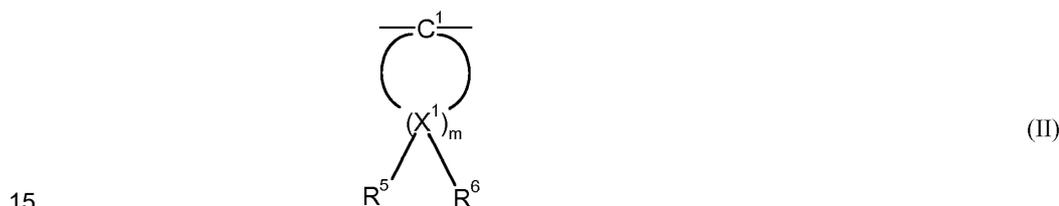
La preparación de policarbonatos y poliester carbonatos aromáticos se realiza por ejemplo mediante reacción de difenoles con haluros de ácido carbónico, preferentemente fosgeno, y/o con dihaluros de ácido dicarboxílico aromáticos, preferentemente dihaluros de ácido bencenodicarboxílico, de acuerdo con el procedimiento de superficie límite de fases, eventualmente usando interruptores de cadena, por ejemplo monofenoles y eventualmente usando ramificadores trifuncionales o más de trifuncionales, por ejemplo trifenoles o tetrafenoles. También es posible una preparación a través de un procedimiento de polimerización en masa fundida mediante reacción de difenoles tal como por ejemplo carbonato de difenilo.

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



en la que

A es un enlace sencillo, alquilenos C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, alquilideno C<sub>2</sub> a C<sub>5</sub>, cicloalquilideno C<sub>5</sub> a C<sub>6</sub>, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, arileno C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, en los que pueden condensarse otros anillos aromáticos que contienen eventualmente heteroátomos, o un resto de fórmula (II) o (III)



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

25 Los difenoles preferentes son hidroquinona, resorcinol, dihidroxidifenoles, bis-(hidroxifenil)-alcanos C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas y α,α-bis-(hidroxifenil)-diisopropil-bencenos así como sus derivados bromados en núcleo y/o clorados en núcleo.

30 Los difenoles particularmente preferentes son 4,4'-dihidroxidifenilo, bisfenol A, 2,4-bis(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, sulfuro de 4,4'-dihidroxidifenilo, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona y derivados de los mismos di- y tetrabromados o clorados, tales como, por ejemplo, 2,2-bis(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano o 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano. Se prefiere en particular 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol-A).

35 Pueden usarse los difenoles individualmente o como mezclas discrecionales. Los difenoles se conocen en la bibliografía o pueden obtenerse según procedimientos conocidos en la bibliografía.

40 Los interruptores de cadena adecuados para la preparación de los policarbonatos termoplásticos, aromáticos son por ejemplo fenol, p-clorofenol, p-terc-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, sin embargo también alquilfenoles de cadena larga, tal como 4-[2-(2,4,4-trimetilpentil)]-fenol, 4-(1,3-tetrametilbutil)-fenol de acuerdo con el documento DE-A 2 842 005 o monoalquilfenoles o dialquilfenoles con en total 8 a 20 átomos de carbono en los sustituyentes alquilo, tal como 3,5-di-terc-butilfenol, p-iso-octilfenol, p-terc-octilfenol, p-dodecilfenol y 2-(3,5-dimetilheptil)-fenol y 4-(3,5-

dimetilheptil)-fenol. La cantidad de interruptores de cadena que van a usarse asciende en general a entre el 0,5 % en mol, y el 10 % en mol, con respecto a la suma de moles de los difenoles en cada caso usados.

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

10 Son adecuados tanto los homopolicarbonatos como los copolicarbonatos. Para la preparación de copolicarbonatos de acuerdo con la invención de acuerdo con el componente A puede usarse también del 1 % al 25 % en peso, preferentemente del 2,5 % al 25 % en peso, con respecto a la cantidad total de difenoles que van a usarse, de polidiorganosiloxanos con grupos finales hidroxialilo. Éstos se conocen (documento US 3 419 634) y según procedimientos conocidos en la bibliografía. La preparación de copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxano se ha descrito en el documento DE-A 3 334 782.

15 Los policarbonatos preferentes son, además de los bisfenol-A-homopolicarbonatos, los copolicarbonatos de bisfenol-A con hasta el 15 % en mol, con respecto a la suma de moles de difenoles, de otros difenoles distintos de los difenoles mencionados preferentemente o de manera especialmente preferente, en particular 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.

Los dihaluros de ácido dicarboxílico aromáticos para la preparación de poliester carbonatos aromáticos son preferentemente los dicloruros de diácido de ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difenileter-4,4'-dicarboxílico y ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico.

20 Se prefieren especialmente 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 poliester carbonatos se usa conjuntamente de manera adicional un haluro de ácido carbónico, preferentemente fosgeno, como derivado de ácido bifuncional.

25 Como interruptor de cadena para la preparación de los poliester carbonatos aromáticos se tienen en cuenta aparte de los monofenoles ya mencionados aún sus ésteres de ácido clorocarbónico así como los cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos aromáticos, que pueden estar sustituidos eventualmente por grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>22</sub> o por átomos de halógeno, así como cloruros de ácido monocarboxílico C<sub>2</sub> a C<sub>22</sub> alifático.

La cantidad de interruptores de cadena asciende en cada caso a del 0,1 % al 10 % en mol, en el caso de los interruptores de cadena fenólicos con respecto a mol de difenol y en el caso de interruptores de cadena de cloruro de ácido monocarboxílico con respecto a mol de dicloruro de ácido dicarboxílico.

30 Los poliester carbonatos aromáticos pueden contener también ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos.

Los poliester carbonatos aromáticos pueden ser tanto de manera lineal como también pueden estar ramificados de manera conocida (véase para ello los documentos DE-A 2 940 024 y DE-A 3 007 934).

35 Como agentes de ramificación pueden usarse por ejemplo cloruros de ácido carbónico trifuncionales o de funcionalidad superior, tal como tricloruro de ácido trimésico, tricloruro de ácido cianúrico, tetracloruro de ácido 3,3'-,4,4'-benzofenona-tetracarboxílico, tetracloruro de ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico o tetracloruro de ácido piromelítico, en cantidades del 0,01 % al 1,0 % en mol (con respecto a los dicloruros de ácido dicarboxílico usados) o fenoles trifuncionales o de funcionalidad superior, tal como floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hept-2-eno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis[4,4-bis(4-hidroxi-fenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis(4-hidroxifenil)-isopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxi-fenil)-metano, 2,6-bis(2-hidroxi-5-metil-bencil)-4-metil-fenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxi-fenil-isopropil]-fenoxi)-metano, 1,4-bis[4,4'-dihidroxi-trifenil]-metil]-benceno, en cantidades del 0,01 % al 1,0 % en mol con respecto a difenoles usados. Los agentes de ramificación fenólicos pueden disponerse con los difenoles, los agentes de ramificación de cloruro de ácido pueden introducirse junto con los dicloruros de ácido.

45 En los poliester carbonatos aromáticos, termoplásticos puede variar de manera discrecional la proporción de unidades de estructura de carbonato. Preferentemente asciende la proporción de grupos carbonato a hasta el 100 % en mol, en particular a hasta el 80 % en mol, de manera especialmente preferente a hasta el 50 % en mol, con respecto a la suma de grupos éster y grupos carbonato. Tanto la proporción de éster como también la proporción de carbonato de los poliester carbonatos aromáticos puede encontrarse en forma de bloques o distribuidos de manera estadística en el policondensado.

50 La viscosidad en solución relativa ( $\eta_{rel}$ ) de los policarbonatos y poliester carbonatos aromáticos se encuentra preferentemente en el intervalo de 1,18 a 1,4, de manera especialmente preferente en el intervalo de 1,20 a 1,32 (medido en soluciones de 0,5 g de policarbonato o poliester carbonato en 100 ml de solución de cloruro de metileno a 25 °C). El peso molecular promediado en peso Mw de los policarbonatos y poliester carbonatos aromáticos se encuentra preferentemente en el intervalo de 15.000 a 35.000 g/mol, más preferentemente en el intervalo de 20.000

a 33.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 23.000 a 30.000 g/mol, determinado mediante CPG (cromatografía de permeación en gel en cloruro de metileno con policarbonato como patrón).

### **Componente B**

5 Como componente B) contienen las composiciones de acuerdo con la invención un poliéster ramificado o una mezcla de dos o más poliésteres ramificados distintos.

Los poliésteres en el sentido de la invención son productos de reacción de ácido succínico o sus derivados que pueden reaccionar y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos y mezclas de estos productos de reacción.

10 Los ésteres de ácido succínico se ramifican mediante incorporación de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes 3- o 4-hidroxilados o ácido carboxílico 3- o 4-básico, tal como se han descrito por ejemplo en el documento DE 1900270 A1 y el documento US 3 692 744 (A). Ejemplos de agentes de ramificación preferentes son ácido trimésico, ácido trimelítico, trimetiloetano, trimetilopropano y pentaeritrol.

Se prefiere especialmente como agente de ramificación trimetilopropano, lo más preferentemente 1,1,1-trimetilopropano.

Es aconsejable no usar más del 1 % en peso del agente de ramificación, con respecto al poliéster.

15 Preferentemente se usa del 0,1 % al 0,9 % en peso, más preferentemente del 0,2 % al 0,6 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,3 % al 0,5 % en peso del agente de ramificación.

En una forma de realización especialmente preferente se usa del 0,2 % al 0,6 % en peso de 1,1,1-trimetilopropano, lo más preferentemente del 0,3 % al 0,5 % en peso de 1,1,1-trimetilopropano.

20 Los poliésteres preferentes pueden prepararse a partir de ácido succínico (o sus derivados que pueden reaccionar) o a partir de mezclas de ácido succínico y hasta el 20 % en mol de restos de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos con 8 a 14 átomos de C o ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 12 átomos de C como restos de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido ciclohexanodiacético, ácido ciclohexanodicarboxílico y dioles alifáticos con 2 a 10 átomos de C, por ejemplo etanodiol, propilenglicol, butanodiol o pentanodiol según procedimientos conocidos tal como polimerización con condensación de compuestos de ácido dicarboxílico o derivados funcionales tal como anhídridos y cloruros por un lado y dioles por otro lado. La polimerización con condensación puede realizarse en solución, masa fundida o fase sólida, o en una combinación de etapas de reacción en distintas fases.

30 El polímero de poliéster ramificado se selecciona preferentemente del grupo que está constituido por poli(succinato de etileno), poli(succinato de etileno)-co-adipato, poli(succinato de etileno)-co-tereftalato, poli(succinato de butileno), poli(succinato de butileno)-co-adipato y poli(succinato de butileno)-co-tereftalato.

Se prefieren especialmente ésteres de ácido succínico, que se preparan únicamente a partir de ácido succínico o sus derivados que pueden reaccionar (por ejemplo ésteres dimetilicos o anhídridos) y un diol alifático así como agentes de ramificación.

En una forma de realización más preferente son los dioles alifáticos alcanodioles con 2 a 10 átomos de C.

35 Se prefieren muy especialmente dioles seleccionados del grupo que comprende etanodiol, propanodiol, butanodiol y pentanodiol, siendo lo más preferente butanodiol.

En la forma de realización más preferente se usa un poliéster ramificado de ácido succínico y butanodiol.

40 En una forma de realización preferente se usan para el aumento del peso molecular agentes de acoplamiento. Ejemplos de tales agentes de acoplamiento son 2,4-toluileno-diisocianato, una mezcla de 2,4-toluileno-diisocianato y 2,6-toluileno-diisocianato, difenilmetano-diisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, xilileno-diisocianato, xilileno-diisocianato hidrogenada, hexametileno-diisocianato y isoforon-diisocianato. Preferentemente se usan hexametileno-diisocianato e isoforon-diisocianato.

La preparación de los poliésteres de acuerdo con la invención se ha descrito por ejemplo en el documento EP 0707047 A2.

45 Los ésteres de ácido succínico usados preferentemente tienen pesos moleculares promediados en peso Mw de 10 a 1500 kg/mol (determinados mediante cromatografía de permeación en gel frente a poliestireno como referencia), preferentemente de 15 a 750 kg/mol, aún más preferentemente de 40 a 500 kg/mol y de manera especialmente preferente de 80 a 400 kg/mol.

50 El ácido succínico usado como componente ácido puede proceder de fuentes biológicas, es decir puede obtenerse de materias primas renovables, por ejemplo mediante fermentación de glucosa o de hidrolizados de biomasa.

En una forma de realización especialmente preferente es el poliéster un poli(succinato de butileno), que se ramifica con del 0,3 % al 0,5 % en peso de 1,1,1-trimetilolpropano y tiene un peso molecular promediado en peso de 80 a 400 kg/mol (determinado mediante cromatografía de permeación en gel frente a poliestireno como referencia, disolvente diclorometano, concentración 6 g/l).

5 En la preparación se forma inicialmente de manera habitual el correspondiente diéster de ácido dicarboxílico en una reacción de esterificación o transesterificación a temperaturas de aprox. 150 °C a 300 °C, que se policondensa entonces a temperatura creciente y presión reducida, separándose los correspondientes compuestos de hidroxilo y/o agua. Las últimas etapas de la reacción se realizan en general en alto vacío (<10 mm de columna de mercurio) para preparar un polímero de poliéster con alto peso molecular.

10 Las dos etapas de reacción pueden realizarse opcionalmente usando catalizadores de esterificación y/o catalizadores de transesterificación y/o catalizadores de policondensación. Los catalizadores usuales comprenden compuestos de Ti, Zr, Sn y Sb para la esterificación, compuestos de Mn, Co y Zn para la transesterificación y compuestos de Sb, Ti, Pb, Ge, Zn y Sn para la policondensación, seleccionándose los compuestos en general del grupo que comprende óxidos, alcoholatos, acetatos y carboxilatos. El contenido en metal en el catalizador asciende habitualmente a entre 20 y 500 ppm, con respecto a 100 partes en peso de polímero de poliéster.

Preferentemente tiene el componente B una temperatura de transición vítrea de -50 °C a 90 °C, de manera especialmente preferente de -45 °C a 0 °C.

El componente B tiene preferentemente un punto de fusión de 80 °C a 260 °C, más preferentemente de 85 °C a 180 °C y aún más preferentemente de 90 °C a 125 °C.

20 La determinación de la temperatura de transición vítrea se realiza según la norma DIN 53765 con una velocidad de calentamiento de 20 K con gas protector de nitrógeno, determinándose la temperatura de transición vítrea como punto de corte de la línea central entre las líneas base extrapoladas antes y tras la transición vítrea de la curva de medición.

### **Componente C**

25 El componente C comprende uno o varios polímeros de injerto de

C.1 del 5 % al 95 %, preferentemente del 30 % al 90 % en peso, al menos de un monómero de vinilo en

C.2 del 95 % al 5 %, preferentemente del 70 % al 10 % en peso al menos de una base de injerto seleccionada del grupo que está constituido por cauchos de dieno, cauchos de EP(D)M (es decir aquéllos a base de etileno/propileno y eventualmente dienos), cauchos de acrilato, de poliuretano, de silicona, de acrilato de silicona, de cloropreno y de etileno/acetato de vinilo, así como caucho de polibutadieno-estireno.

La base de injerto C.2 tiene en general un tamaño de partícula promedio (valor  $d_{50}$ ) de 0,05 a 10  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente de 0,2 a 1  $\mu\text{m}$ .

Los monómeros C.1 son preferentemente mezclas de

C.1.1 de 50 a 99 partes en peso de compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en núcleo (tal como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o (met)acrilatos de alquilo ( $C_1$ - $C_8$ ), tal como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, y

C.1.2 de 1 a 50 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados tal como acrilonitrilo y metacrilonitrilo) y/o (met)acrilatos de alquilo ( $C_1$ - $C_8$ ), tal como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, y/o derivados (tal como anhídridos e imidas) ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo anhídrido maleico y N-fenil-maleinimida.

30 Los monómeros C.1.1 preferentes se seleccionan de al menos uno de los monómeros de estireno,  $\alpha$ -metilestireno y metacrilato de metilo, los monómeros C.1.2 preferentes se seleccionan de al menos uno de los monómeros de acrilonitrilo, anhídrido maleico y metacrilato de metilo.

35 La caracterización de la parte constituyente "(met)" entre paréntesis en el caso de acrilatos significa la presencia opcional de esta parte constituyente.

Las bases de injerto C.2 preferentes son cauchos de acrilato de silicona, cauchos de dieno (por ejemplo a base de butadieno e isopreno) o mezclas de cauchos de dieno. Por caucho de dieno en el sentido de acuerdo con la invención ha de entenderse también copolímeros de cauchos de dieno o sus mezclas con otros monómeros copolimerizables (por ejemplo de acuerdo con C.1.1 y C.1.2).

40 Las bases de injerto C.2 presentan en general una temperatura de transición vítrea de < 10 °C, preferentemente < 0 °C, de manera especialmente preferente < -10 °C.

En una forma de realización es el monómero C.1 poli(metacrilato de metilo) (PMMA), siendo más preferentemente la base de injerto C.2 un caucho de acrilato de silicona.

5 Los polímeros C especialmente preferentes son por ejemplo polímeros de ABS (ABS en emulsión, en masa y en suspensión), tal como se han descrito éstos por ejemplo en el documento DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) o en el documento DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) o bien en Ullmanns, Enzyklopädie der Technischen Chemie, vol. 19 (1980), pág. 280 y siguientes.

La proporción de gel de la base de injerto C.2 asciende preferentemente a al menos el 20 % en peso, en el caso de bases de injerto C.2 preparadas en la polimerización en emulsión asciende preferentemente a al menos el 40 % en peso (medida en tolueno).

10 Preferentemente, el polímero de injerto de los componentes C.1 y C.2 presenta una estructura de núcleo-cubierta, formando el componente C.1 la cubierta (designada también como envoltura) y formando el componente C.2 el núcleo (véase por ejemplo Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH-Verlag, vol. A21, 1992, página 635 y página 656).

15 Los copolímeros de injerto C se preparan mediante polimerización por radicales, por ejemplo mediante polimerización en emulsión, en suspensión, en solución o en masa, preferentemente mediante polimerización en emulsión o en masa.

Los cauchos de injerto especialmente adecuados son también polímeros de ABS, que se preparan en el procedimiento de polimerización en emulsión mediante iniciación redox con un sistema de iniciador de hidroperóxido orgánico y ácido ascórbico de acuerdo con el documento US-P 4 937 285.

20 Dado que en la reacción de injerto se injertan los monómeros de injerto como es sabido no necesariamente de manera completa en la base de injerto, se entiende de acuerdo con la invención por polímeros de injerto C también aquellos productos que se obtienen mediante (co)polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto y se producen conjuntamente durante el procesamiento.

25 Los cauchos de acrilato adecuados de acuerdo con C.2 de los polímeros C son preferentemente polímeros de acrilatos de alquilo, eventualmente con hasta el 40 % en peso, con respecto a C.2, de otros monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados. A los ésteres de ácido acrílico polimerizables preferentes pertenecen éster alquílicos C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, por ejemplo éster metílico, etílico, butílico, n-octílico y 2-etilhexílico; ésteres haloalquílicos, preferentemente éster halo-alquílico C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, tal como acrilato de cloroetilo así como mezclas de estos monómeros.

30 Para la reticulación pueden copolimerizarse monómeros con más de un enlace doble polimerizable. Ejemplos preferentes de monómeros reticulantes son ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados con 3 a 8 átomos de C y alcoholes monohidroxilados insaturados con 3 a 12 átomos de C, o polioles saturados con de 2 a 4 grupos OH y de 2 a 20 átomos de C, tal como dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo; los compuestos heterocíclicos poliinsaturados, tal como cianurato de trivinilo y trialilo; compuestos de vinilo polifuncionales, tal como di- y trivinilbencenos; sin embargo también trialilfosfato y dialilftalato. Los monómeros reticulantes preferentes son metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos, que presentan al menos tres grupos etilénicamente insaturados. Los monómeros reticulantes especialmente preferentes son los monómeros cíclicos cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacriloilhexahidro-s-triazina, trialilbencenos. La cantidad de los monómeros reticulantes asciende preferentemente a del 0,02 % al 5, en particular del 0,05 % al 2 % en peso, con respecto a la base de injerto C.2. En el caso de monómeros reticulantes cíclicos con al menos tres grupos etilénicamente insaturados es ventajoso limitar la cantidad a por debajo del 1 % en peso de la base de injerto C.2.

35 "Otros" monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados preferentes, que además de los ésteres de ácido acrílico pueden servir eventualmente para la preparación de la base de injerto C.2, son por ejemplo acrilonitrilo, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, acrilamidas, vinil-alquil-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-éteres, metacrilato de metilo, butadieno. Los cauchos de acrilato preferentes como base de injerto C.2 son polímeros en emulsión que presentan un contenido en gel de al menos el 60 % en peso.

40 Los cauchos de silicona adecuados de acuerdo con C.2. pueden prepararse mediante polimerización en emulsión, tal como se describe por ejemplo en los documentos US 2891920 y US 3294725. Otras bases de injerto adecuadas de acuerdo con C.2 son cauchos de silicona con sitios activos de injerto, tal como se describen en los documentos DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 y DE-OS 3 631 539.

55 Como bases de injerto C.2 son adecuadas de acuerdo con la invención también cauchos de acrilato de silicona. Estos cauchos de acrilato de silicona son cauchos de material compuesto con sitios activos de injerto que contienen del 10 - 90 % en peso de proporción de caucho de silicona y del 90 % al 10 % en peso de proporción de caucho de poli((met)acrilato de alquilo), atravesándose mutuamente los dos componentes de caucho mencionados en el caucho de material compuesto, de modo que no pueden separarse esencialmente uno de otro. Cuando en el caucho de material compuesto la proporción del componente de caucho de silicona es demasiado alta, tienen las composiciones de resina acabadas propiedades de superficie desventajosas y una capacidad de coloración

empeorada. Cuando por el contrario la proporción del componente de caucho de poli((met)acrilato de alquilo) en el caucho de material compuesto es demasiado alta, se ve influida desventajosamente la resistencia al choque de la composición de resina acabada. Los cauchos de acrilato de silicona se conocen y por ejemplo se describen en los documentos US 5.807.914, EP 430134 y US 4888388. Preferentemente se usa un polímero de injerto preparado en polimerización en emulsión con C.1 metacrilato de metilo y C.2 caucho de material compuesto de acrilato de silicona.

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

El tamaño de partícula promedio  $d_{50}$  es el diámetro por encima y por debajo del cual se encuentra en cada caso el 50 % en peso de las partículas. Éste puede determinarse por medio de medición por ultracentrifugación (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. y Z. Polymere 250 (1972), 782-1796).

### **Componente D**

El componente D comprende uno o más (co)polímeros de vinilo termoplásticos y/o poli(tereftalatos de alquilenos).

Adecuados como (co)polímeros de vinilo D son polímeros de al menos un monómero del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo, cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), ésteres alquílicos ( $C_1-C_8$ ) de ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados y derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados. Son particularmente adecuados los (co)polímeros de

D.1 de 50 a 99, preferentemente de 60 a 80 partes en peso de compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo, tal como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno y/o ésteres alquílicos ( $C_1-C_8$ ) de ácido (met)acrílico, tal como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo), y

D.2 de 1 a 50, preferentemente de 20 a 40 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, y/o ésteres alquílicos ( $C_1-C_8$ ) de ácido (met)acrílico, tal como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, y/o ácidos carboxílicos insaturados, tal como ácido maleico, y/o derivados, tal como anhídridos e imidas, de ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo, anhídrido maleico y N-fenilmaleimida).

Los (co)polímeros de vinilo D son de tipo resina, termoplásticos y exentos de caucho. Se da preferencia particular al copolímero de D.1 estireno y D.2 acrilonitrilo.

Los (co)polímeros de acuerdo con D son conocidos y pueden prepararse mediante polimerización por radicales, en particular, mediante polimerización en emulsión, en suspensión, en solución o en masa. Los (co)polímeros preferentemente tienen pesos moleculares  $M_w$  promedio (promedio en peso, determinado mediante dispersión de la luz o sedimentación) de desde 15.000 a 200.000 g/mol.

De manera adecuada como componente D contienen las composiciones de acuerdo con la invención uno o una de mezcla de dos o más poli(tereftalatos de alquilenos) distintos.

Los poli(tereftalatos de alquilenos) en el sentido de la invención son poli(tereftalatos de alquilenos) que se derivan de ácido tereftálico (o sus derivados que pueden reaccionar, por ejemplo ésteres dimetílicos o anhídridos) y alcanodiolos, dioles cicloalifáticos o aralifáticos y mezclas de éstos, por ejemplo a base de propilenglicol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, y ciclohexildimetanol, presentando el componente diol de acuerdo con la invención más de 2 átomos de carbono. De acuerdo con esto se usan como componente D preferentemente poli(tereftalato de butileno) y/o poli(tereftalato de trimetileno), lo más preferentemente poli(tereftalato de butileno).

Los poli(tereftalatos de alquilenos) de acuerdo con la invención también pueden contener como monómero del diácido hasta el 5 % en peso de ácido isoftálico.

Los poli(tereftalatos de alquilenos) preferentes pueden prepararse a partir de ácido tereftálico (o sus derivados que pueden reaccionar) y dioles alifáticos o cicloalifáticos con 3 a 21 átomos de C mediante procedimientos conocidos (Kunststoff-Handbuch, vol. VIII, pág. 695 y siguientes, Karl-Hanser-Verlag, München 1973).

Los poli(tereftalatos de alquilenos) preferentes contienen al menos el 80, preferentemente al menos el 90 % en mol, con respecto al componente diol, de restos de propanodiol-1,3 y/o butanodiol-1,4.

Los poli(tereftalatos de alquilenos) preferentes pueden contener además de los restos de ácido tereftálico hasta el 20 % en mol de restos de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos con 8 a 14 átomos de C o ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 12 átomos de C, tal como restos de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido ciclohexanodiacético, ácido ciclohexanodicarboxílico.

Los poli(tereftalatos de alquileo) preferentes pueden contener además de restos de propanodiol-1,3 o bien de butanodiol-1,4 hasta un 20 % en mol de otros dioles alifáticos con 3 a 12 átomos de C o dioles cicloalifáticos con 6 a 21 átomos de C, por ejemplo restos de 1,3-propanodiol, 2-etilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, 1,5-pentano-diol, 1,6-hexanodiol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 3-metilpentano-2,4-diol, 2-metilpentano-2,4-diol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol y 2-etilhexano-1,6-diol, 2,2-dietilpropano-1,3-diol, 2,5-hexanodiol, 1,4-di-(β-hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2-bis-(3-β-hidroxietoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (documentos DE-A 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

Los poli(tereftalatos de alquileo) pueden ramificarse mediante incorporación de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes 3- o 4-hidroxilados o ácido carboxílico 3- o 4-valente, tal como se han descrito por ejemplo en el documento DE-A 19 00 270 y el documento US-A 3 692 744. Ejemplos de agentes de ramificación preferentes son ácido trimésico, ácido trimelítico, trimetiloetano y -propano y pentaeritritol.

Es aconsejable no usar más del 1 % en mol del agente de ramificación, con respecto al componente ácido.

Se prefieren especialmente poli(tereftalatos de alquileo), que se han preparado únicamente a partir de ácido tereftálico o sus derivados que pueden reaccionar (por ejemplo sus ésteres dialquílicos tal como tereftalato de dimetilo) y propanodiol-1,3 y/o butanodiol-1,4 (poli(tereftalato de propileno) y poli(tereftalato de butileno)), y mezclas de estos poli(tereftalatos de alquileo).

Los poli(tereftalatos de alquileo) preferentes son también copoliésteres, que se han preparado a partir de al menos dos de los componentes ácido mencionados anteriormente y/o a partir de al menos dos de los componentes alcohol mencionados anteriormente, los copoliésteres especialmente preferentes son poli(tereftalatos de (propilenglicol-1,3/butanodiol-1,4)).

Los poli(tereftalatos de alquileo) tienen en general una viscosidad intrínseca de aprox. 0,4 a 1,5 dl/g, preferentemente de 0,5 a 1,3 dl/g, en cada caso medida en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25 °C.

En una forma de realización alternativa pueden usarse los poliésteres preparados de acuerdo con la invención también en mezcla con otros poliésteres y/u otros polímeros, usándose en este caso preferentemente mezclas de poli(tereftalatos de alquileo) con otros poliésteres.

### **Componente E**

La composición puede contener otros aditivos habituales en el comercio de acuerdo con el componente E, tal como agentes ignífugos, sinergistas ignífugos, agentes anti-goteo (por ejemplo compuestos de las clases de sustancias de las poliolefinas fluoradas, de las siliconas así como fibras de aramida), agentes deslizantes y de desmoldeo (por ejemplo tetraestearato de pentaeritritol), agentes de nucleación, estabilizadores, agentes antiestáticos (por ejemplo hollines conductores, fibras de carbono, nanotubos de carbono así como agentes antiestáticos orgánicos tal como polialquilenéteres, alquil-sulfonatos o polímeros que contienen poliamida), cargas y sustancias de refuerzo (por ejemplo fibras de vidrio o de carbono, mica, caolín, talco, CaCO<sub>3</sub> y escamas de vidrio) así como colorantes y pigmentos.

En una forma de realización especialmente preferente está la composición libre de agentes ignífugos.

De manera especialmente preferente se usan como aditivos agentes de desmoldeo, estabilizadores, así como colorantes y pigmentos, no representando las fibras de carbono y los nanotubos de carbono ningún colorante y pigmentos en el sentido de la presente invención y no estando contenidos preferentemente en las composiciones.

### **Preparación y prueba de las masas moldeables**

Las masas moldeables termoplásticas de acuerdo con la invención se preparan, mezclándose las respectivas partes constituyentes de manera conocida y preparándose mezclas en masa fundida y extruyéndose en masa fundida a temperaturas de en general 240 °C a 300 °C en unidades habituales tal como amasadoras internas, prensas extrusoras y husillos de doble eje.

El mezclado de las partes constituyentes individuales puede realizarse de manera conocida tanto sucesivamente como también simultáneamente, y concretamente tanto a aproximadamente 20 °C (temperatura ambiente) como también a temperatura más alta.

Son objeto de la invención igualmente procedimientos para la preparación de las masas moldeables y el uso de las masas moldeables para la fabricación de cuerpos moldeados así como las propias piezas moldeadas.

Las masas moldeables de acuerdo con la invención pueden usarse para la fabricación de cuerpos moldeados de cualquier tipo. Éstos pueden fabricarse mediante procedimientos de moldeo por inyección, extrusión y moldeo por soplado. Una forma de procesamiento adicional es la fabricación de cuerpos moldeados mediante embutición profunda de placas o láminas fabricadas previamente.

5 Ejemplos de tales cuerpos moldeados son láminas, perfiles, partes de carcasas de cualquier clase, por ejemplo, para electrodomésticos tales como aparatos de televisión, exprimidores de zumo, máquinas de café, mezcladoras; para equipos de oficina tales como monitores, pantallas planas, ordenadores portátiles, impresoras, fotocopiadoras; placas, tubos, conductos para instalaciones eléctricas, ventanas, puertas y otros perfiles para el sector de la construcción (accesorios de interior y aplicaciones externas), así como piezas de eléctricas y electrónicas, tales como interruptores, conectores y enchufes, así como componentes de carrocería e interiores para vehículos comerciales, en particular para el sector del automóvil.

10 Además pueden usarse las masas moldeables de acuerdo con la invención por ejemplo también para la fabricación de los siguientes cuerpos moldeados o piezas moldeadas: motor, carcasas para dispositivos eléctricos que contienen transformadores pequeños, carcasas para dispositivos para procesar y transmitir información, carcasas y cubiertas para dispositivos médicos, dispositivos de masaje y carcasas para ello, vehículos de juguete para niños, elementos de pared planos, carcasas para dispositivos de seguridad y para aparatos de televisión, recipientes para transporte térmicamente aislados, piezas moldeadas para equipos sanitarios y de baño, rejillas de cubierta para aberturas de ventiladores y carcasas para accesorios de jardín.

15 Los siguientes ejemplos sirven para la explicación adicional de la invención.

#### **Preparación y prueba de las masas moldeables**

En una prensa extrusora de doble husillo (ZSK-25) (empresa Werner und Pfeleiderer) se preparan mezclas de las materias primas expuestas en la tabla 1 con un número de revoluciones de 225 rpm y un caudal de 20 kg/h a una temperatura de la máquina de 250 °C y se granulan.

20 Los granulados fabricados se procesan en una máquina de moldeo por inyección para dar probetas correspondientes (temperatura de masa 240 °C, temperatura de molde 80 °C, velocidad frontal de flujo 240 mm/s).

Para la caracterización de las propiedades de las probetas se aplicaron los siguientes procedimientos:

La **viscosidad en masa fundida** se determinó según la norma ISO 11443 a 260 °C.

25 El **módulo E de tracción** se mide de acuerdo con la norma ISO 527-1,-2 con una velocidad de giro de 1 mm/min.

La **capacidad de flujo en masa fundida** se evaluó por medio de la velocidad de flujo volumétrico en masa fundida (MVR) medida de acuerdo con la norma ISO 1133 a una temperatura de 240 °C y con una carga de troquel de 5 kg.

30 Como medida de la **estabilidad frente a la hidrólisis** de las composiciones preparadas sirvió la modificación de la MVR medida según la norma ISO 1133 a 240 °C con una carga de troquel de 5 kg con un almacenamiento de 1 día del granulado a 95 °C y un 100 % de humedad relativa del aire ("almacenamiento FWL"). A este respecto se calculó el aumento del valor de MVR en comparación con el valor de MVR antes del correspondiente almacenamiento como  $\Delta MVR(hidr.)$ , que se define mediante la siguiente fórmula.

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

#### **35 Componente A1**

Policarbonato lineal a base de bisfenol A con una viscosidad en solución relativa de  $\eta_{rel} = 1,30$ , medida en  $CH_2Cl_2$  como disolvente a 25 °C y una concentración de 0,5 g/100 ml.

#### **Componente A2**

40 Policarbonato lineal a base de bisfenol A con una viscosidad en solución relativa de  $\eta_{rel} = 1,32$ , medida en  $CH_2Cl_2$  como disolvente a 25 °C y una concentración de 0,5 g/100 ml.

#### **Componente B1**

45 Poliéster lineal a partir del 48 % en peso de ácido succínico, el 51 % en peso de 1,4-butanodiol y el 1,0 % en peso de hexametildiisocianato con un peso molecular promediado en peso  $M_w$  de 255 kg/mol (determinado mediante CPG frente a referencia de poliestireno, disolvente diclorometano, concentración 6 g/l), nombre comercial Bionolle® 1001 de la empresa Showa Denko.

**Componente B2**

5 Poliéster ramificado del 48,1 % en peso de ácido succínico, el 50,7 % en peso de 1,4-butanodiol, el 0,8 % en peso de hexametildiisocianato y el 0,4 % en peso de 1,1,1-trimetilolpropano con un peso molecular promediado en peso Mw de 245 kg/mol (determinado mediante CPG frente a referencia de poliestireno, disolvente diclorometano, concentración 6 g/l), nombre comercial Bionolle® 1903 de la empresa Showa Denko.

**Componente E**

Tetraestearato de pentaeritritol como agente de deslizamiento/de desmoldeo

10 A partir de la tabla 1 es evidente que las composiciones de los ejemplos que contienen poli(succinato de alquileo) ramificado 1 a 4 solucionan el objetivo de acuerdo con la invención, es decir presentan una combinación de buena estabilidad frente a la hidrólisis ( $\leq 200$  % de desviación del valor de partida de la MVR 240 °C/5 kg tras almacenamiento durante 1 d / 95 °C/ 100 % de humedad del aire rel.), alta resistencia al choque en la probeta entallada ( $\geq 20$  kJ/m<sup>2</sup>), alto módulo de E de tracción y viscosidad en masa fundida mejorada en condiciones de procesamiento, mientras que con el uso de un poli(succinato de alquileo) no ramificado no consigue la capacidad de flujo, resistencia a la tracción y estabilidad frente a la hidrólisis le medida necesaria. Si la proporción del poliéster es demasiado grande (comp. 7), no se cumple igualmente el perfil de propiedades necesario.

15

Tabla 1: composición y propiedades de las masas moldeables

Componentes (partes en peso)	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4	Comp. 5	Comp. 6	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Comp. 7
A1	95,6	85,6	75,6	65,6	55,6	45,6	85,6	75,6	65,6	55,6	45,6
A2	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
B1		10,0	20,0	30,0	40,0	60,0					
B2							10,0	20,0	30,0	40,0	60,0
E	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
<b>Propiedades</b>											
Viscosidad en masa fundida (260 °C/1000 s <sup>-1</sup> ) [Pas]	846	444	299	204	162	133	407	208	146	110	82
MVR 240 °C/5 kg [ccm/10 min]	3,80	4,90	5,90	8,10	13,10	23,90	5,40	7,10	10,30	26,00	42,80
Módulo E de tracción (ISO 527) [N/mm <sup>2</sup> ]	2400	2140	2040	1940	1790	1475	2190	2110	2085	1930	1580
ΔMVR hidrólisis tras 1 día (95 °C/99 %de HR) [%]	5	52	256	346	434	644	16	73	125	189	240

**REIVINDICACIONES**

1. Composiciones que contienen

- 5 A) de 50 a 95 partes en peso al menos de un polímero seleccionado del grupo que está constituido por policarbonato aromático y poliestercarbonato aromático,  
 B) de 5 a 50 partes en peso al menos de un poliéster ramificado, estando derivado el poliéster de ácido succínico y opcionalmente de otros ácidos dicarboxílicos y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos,  
 C) de 0 a 20 partes en peso de polímero de injerto,  
 D) de 0 a 20 partes en peso de (co)polímero de vinilo y/o poli(tereftalato de alquileno),  
 E) de 0 a 30 partes en peso de aditivos

10 y en las que las partes en peso están normalizadas con respecto al peso total de la composición.

2. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1 que contienen

- 15 A) de 60 a 90 partes en peso al menos de un polímero seleccionado del grupo que está constituido por policarbonato aromático y poliestercarbonato aromático,  
 B) de 10 a 40 partes en peso al menos de un poliéster ramificado, estando derivado el poliéster de ácido succínico y opcionalmente de otros ácidos dicarboxílicos y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos,  
 C) de 0 a 15 partes en peso de polímero de injerto,  
 D) de 0 a 15 partes en peso de (co)polímero de vinilo y/o poli(tereftalato de alquileno),  
 E) de 0,1 a 15 partes en peso de aditivos

y en las que las partes en peso están normalizadas con respecto al peso total de la composición.

20 3. Composiciones de acuerdo con la reivindicación 1 que contienen

- 25 A) de 65 a 85 partes en peso al menos de un polímero seleccionado del grupo que está constituido por policarbonato aromático y poliestercarbonato aromático,  
 B) de 15 a 35 partes en peso al menos de un poliéster ramificado, estando derivado el poliéster de ácido succínico y opcionalmente de otros ácidos dicarboxílicos y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos,  
 C) de 0 a 10 partes en peso de polímero de injerto,  
 D) de 0 a 10 partes en peso de (co)polímero de vinilo y/o poli(tereftalato de alquileno),  
 E) de 0,2 a 5 partes en peso de aditivos

y en las que las partes en peso están normalizadas con respecto al peso total de la composición.

30 4. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** el poliéster se deriva sólo de ácido succínico y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos.

5. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** los dioles son alifáticos.

6. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** el diol es butanodiol.

35 7. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** el poliéster se ramifica mediante adición de 1,1,1-trimetilolpropano.

8. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** los pesos moleculares promediados en peso Mw del componente B se encuentran entre 40 y 500 kg/mol, determinados mediante cromatografía de permeación en gel frente a poliestireno como referencia.

40 9. Composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** el componente ácido del poliéster procede de materias primas renovables.

45 10. Composiciones según una de las reivindicaciones anteriores, que contienen como componente E al menos un aditivo seleccionado del grupo que comprende sinergistas ignífugos, agentes anti-goteo, agentes deslizantes y de desmoldeo, agentes de nucleación, estabilizadores, agentes antiestáticos, colorantes, pigmentos y cargas y sustancias de refuerzo.

11. Uso de composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 para la fabricación de cuerpos moldeados por inyección o termomoldeados.

12. Cuerpos moldeados que pueden obtenerse a partir de composiciones de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.