



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 342 978**

51 Int. Cl.:
C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06818834 .1**

96 Fecha de presentación : **27.11.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1960467**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.08.2008**

54 Título: **Masas de moldeo de policarbonato.**

30 Prioridad: **09.12.2005 DE 10 2005 058 836**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.07.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.07.2010

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Eckel, Thomas;**
Seidel, Andreas y
Wittmann, Dieter

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 342 978 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

Masas de moldeo de policarbonato.

5 La invención se refiere a composiciones de policarbonato modificadas con resistencia al impacto que con una ductilidad a baja temperatura excelente destacan por un comportamiento de procesamiento mejorado caracterizado por una mayor fluidez en masa fundida en el moldeo por inyección. La invención se refiere además especialmente a aquellas composiciones de policarbonato con las propiedades previamente mencionadas que presentan una buena estabilidad de procesamiento a altas temperaturas, una buena estabilidad al envejecimiento en condiciones cálidas
10 húmedas, así como una buena resistencia a la tensofisuración. Además, la invención también se refiere a composiciones de policarbonato resistentes a la llama que con alta ductilidad destacan por un comportamiento de procesamiento mejorado caracterizado por una mayor fluidez en masa fundida en el moldeo por inyección.

15 Las composiciones de policarbonato modificadas con resistencia al impacto, por ejemplo, aquellas mezclas con ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno), son conocidas por su alta ductilidad a temperatura ambiente y bajas temperaturas, así como un buen comportamiento de procesamiento. Sin embargo, para realizar aplicaciones exigentes, especialmente de geometrías de piezas complejas, frecuentemente se desea mejorar adicionalmente el comportamiento de procesamiento. Sin embargo, las medidas habituales del estado de la técnica que conducen a la mejora deseada producen generalmente un empeoramiento de la tenacidad y/o la resistencia a tensofisuración bajo la influencia de medios
20 como disolventes, aceites, grasas, etc. Esto es crítico en la medida en que a las piezas de PC/ABS, por ejemplo, componentes de seguridad en la construcción de automóviles, se les exigen generalmente altos requisitos de calidad de la ductilidad, en parte hasta bajas temperaturas. En éste como también en otros sectores de aplicación de mezclas de PC/ABS, como, por ejemplo, en carcasas de aparatos electrónicos, los materiales también se ponen frecuentemente en contacto con distintos medios (por ejemplo, grasas, aceites, disolventes, cremas para manos, etc.) y aquellas
25 influencias de los medios deberán resistir sin daños el mayor tiempo posible, también bajo carga mecánica.

Una estabilidad de procesamiento mejorada, así como estabilidad a la hidrólisis, es decir, estabilidad a largo plazo en el clima cálido húmedo representa otro requisito de las composiciones de PC/ABS. Esto es necesario para garantizar que las propiedades mecánicas pueden realizarse a un alto nivel durante una amplia ventana de procesamiento y
30 también están sometidas a cambios lo más pequeños posibles después de almacenamiento cálido o cálido húmedo.

Por el documento WO 01/25334 se sabe que las composiciones de PC/ABS basadas en ABS, que se preparó en el procedimiento de polimerización en masa, pueden presentar buena estabilidad de procesamiento, así como un equilibrio mejorado de tenacidad a baja temperatura y fluidez en masa fundida. El documento EP 0 900 827 también
35 enseña que composiciones de PC/ABS basadas en ABS, que se preparó en el procedimiento de polimerización en emulsión, pueden presentar en principio buena estabilidad de procesamiento, siempre y cuando el modificador de la resistencia al impacto preparado en el procedimiento en emulsión esté esencialmente libre de componentes básicos y se preparó basándose en emulsionantes especiales como alquilsulfonatos. Por el documento WO 91/18052 A1 se conocen composiciones de PC/ABS con alta termoestabilidad que se caracterizan porque los polímeros de injerto poseen un contenido de iones sodio y potasio inferior a 1,500 ppm, preferiblemente inferior a 800 ppm, así como una
40 determinada cantidad de antioxidantes. Por el documento WO 99/11713 A1 se conocen composiciones de PC/ABS ignífugas con resistencia a la humedad mejorada y al mismo tiempo alto nivel de propiedades mecánicas que se caracterizan porque los polímeros de injerto poseen un contenido de metales alcalinos inferior a 1 ppm. El contenido de iones sodio y potasio del polímero de injerto deberá ser especialmente inferior a 1 ppm.

45 Además, en principio también con conocidas aquellas composiciones de PC/ABS que contienen una mezcla de distintos polímeros de injerto ABS preparados según diferentes procedimientos de polimerización.

En los documento US-A 4.624.986 y US-A 4.526.926 se dan a conocer composiciones de copolímero de injerto de policarbonato con bajo brillo, describiéndose como copolímero de injerto un copolímero de injerto preparado según el procedimientos de polimerización en masa o un copolímero de injerto preparado según el procedimiento de polimerización en emulsión, así como mezclas de éstos. El peso molecular del SAN en el ABS usado no se limita
50 aquí.

55 En el documento US-A 4.677.162 se dan a conocer composiciones termoplásticas que contienen policarbonato aromático, un copolímero de injerto de acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS) y un modificador de la resistencia al impacto. El polímero de injerto de ABS se prepara según el procedimiento de polimerización en masa, posee un contenido de polibutadieno del 1 al 18% en peso y un tamaño de partícula de caucho promedio superior a 0,75 μm . Como modificador de la resistencia al impacto se da a conocer un copolímero de injerto basado en elastómero
60 preparado preferiblemente según el procedimiento en emulsión cuyo contenido de elastómero se encuentra entre el 15 y el 98% en peso y cuyo tamaño de partícula de caucho promedio es inferior a 0,75 μm . No se trata la influencia del peso molecular del SAN contenido en el ABS.

65 En el documento EP A 0 312 929 se dan a conocer composiciones de PC/ABS con mezclas de al menos dos polímeros mixtos de injerto, preparándose un polímero mixto de injerto según el procedimiento en emulsión y presentándose en exceso referido a la cantidad total del contenido de elastómero total, y preparándose el otro polímero mixto de injerto según otro procedimiento (por ejemplo, polimerización en masa o suspensión en masa).

ES 2 342 978 T3

El documento WO 94/24210 da a conocer composiciones termoplásticas que contienen policarbonato aromático, una mezcla de al menos dos polímeros mixtos de injerto, preparándose un polímero mixto de injerto según el procedimiento de polimerización en masa y preparándose el otro polímero mixto de injerto según el procedimiento de polimerización en emulsión, un copolímero que contiene grupos epoxi y dado el caso un copolímero aromático.

En el documento EP-A 0 456 030 se dan a conocer composiciones de PC/ABS que contienen policarbonato y un componente de polímero de injerto constituido por una mezcla de polímero de injerto en masa y polímero de injerto en emulsión, ascendiendo la proporción de polímero de injerto en emulsión en el componente de polímero de injerto al 10 - 50% en peso.

Por el documento EP 0 372 336 A2 se conocen composiciones de PC/ABS con alta tenacidad a bajas temperaturas que se caracterizan porque los polímeros de injerto y/o los copolímeros se sustituyen al menos parcialmente por polímeros de injerto y/o copolímeros en los que la base de injerto y/o el copolímero contienen al menos el 86% en peso de compuestos aromáticos de vinilo. No se hace ninguna mención a los pesos moleculares de SAN en los distintos polímeros de injerto y copolímeros.

El documento WO 99/65991 A1 da a conocer composiciones de policarbonato modificadas con resistencia al impacto con comportamiento de galvanizado mejorado que contienen una mezcla de dos copolímeros de injerto, conteniendo un copolímero de SAN libre de polímero de injerto con un peso molecular medio de 50.000 a 150.000 g/mol. En los ejemplos se dan a conocer composiciones que contienen una mezcla de polímeros de injerto que se diferencian en el peso molecular medio del copolímero de SAN libre contenido en el polímero de injerto respectivo hasta 30.000 g/mol.

El objetivo en el que se basa la invención consiste en proporcionar masas de moldeo de PC/ABS para la preparación de piezas moldeadas complejas que presentan un equilibrio mejorado de tenacidad incluso a bajas temperaturas y fluidez en masa fundida y además una buena resistencia al envejecimiento bajo la acción de un clima cálido húmedo, una buena estabilidad de procesamiento, así como una buena resistencia a productos químicos. Otro objetivo de la invención consiste en proporcionar masas de moldeo resistentes a la llama con alta tenacidad y fluidez en masa fundida mejorada.

Se encontró sorprendentemente que el objetivo previamente mencionado se alcanza mediante composiciones de policarbonato modificadas con resistencia al impacto que contienen una mezcla de al menos dos tipos de polímeros de injerto que respectivamente contienen (co)polímero libre (es decir, no unido químicamente al caucho), así como opcionalmente además (co)polímero añadido, siendo el peso molecular ponderado medio del (co)polímero libre en el primer polímero de injerto al menos 32.000 g/mol, preferiblemente al menos 40.000 g/mol, especialmente al menos 60.000 g/mol inferior en comparación con el peso molecular ponderado medio del (co)polímero libre en el segundo polímero de injerto o para el caso de la adición de otro (co)polímero en comparación con el peso molecular ponderado medio de la mezcla del (co)polímero libre del segundo polímero de injerto y el (co)polímero añadido.

Por tanto, son objeto de la presente invención composiciones que contienen

- A) policarbonato aromático y/o poliéstercarbonato,
- B) un primer polímero de injerto,
- C) un segundo polímero de injerto,
- D) dado el caso un (co)polímero, y
- E) dado el caso agentes ignífugos,

siendo el peso molecular ponderado medio del (co)polímero libre en el polímero de injerto B al menos 32.000 g/mol, preferiblemente al menos 40.000 g/mol, especialmente al menos 60.000 g/mol inferior en comparación con el peso molecular ponderado medio de la mezcla del (co)polímero libre en el polímero de injerto C y del (co)polímero D.

En una forma de realización preferida, la proporción del polímero de injerto B en la suma de polímeros de injerto y (co)polímeros B + C + D asciende al 15 al 85% en peso, especialmente al 20 al 80% en peso, con especial preferencia al 25 al 75% en peso.

Se prefieren aquellas composiciones según la invención en las que el componente B, en la forma de realización especialmente preferida ambos polímeros de injerto B y C, se preparó en el procedimiento de polimerización en masa, disolución o suspensión en masa.

ES 2 342 978 T3

Preferiblemente, las composiciones según la invención contienen

- A) de 25 a 85 partes en peso, preferiblemente 35 a 80 partes en peso, con especial preferencia 40 a 75 partes en peso de policarbonato aromático y/o poliéstercarbonato y
- B) de 1 a 60 partes en peso, preferiblemente de 2 a 50, con especial preferencia de 3 a 40 partes en peso de un primer polímero de injerto modificado con caucho que contiene preferiblemente copolímero libre, es decir, no unido químicamente al caucho con un peso molecular ponderado medio de 60.000 a 99.000, preferiblemente 70.000 a 98.000 g/mol, con especial preferencia 70.000 a 90.000 g/mol,
- C) de 1 a 60 partes en peso, preferiblemente de 2 a 50 partes en peso, con especial preferencia de 3 a 40 partes en peso de un segundo polímero de injerto modificado con caucho,
- D) de 0 a 40 partes en peso, preferiblemente de 0 a 30 partes en peso, con especial preferencia de 3 a 20 partes en peso de un (co)polímero, y
- E) de 0 a 30 partes en peso, preferiblemente de 1 a 25 partes en peso, con especial preferencia de 2 a 20 partes en peso de un agente ignífugo,

siendo el peso molecular ponderado medio del (co)polímero libre en el polímero de injerto B al menos 32.000 g/mol, preferiblemente al menos 40.000 g/mol, especialmente al menos 60.000 g/mol inferior en comparación con el peso molecular ponderado medio de la mezcla del (co)polímero libre en el polímero de injerto C y del (co)polímero D, y

estando la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C+D+E normalizada a 100.

Como polímeros de injerto B) y C) se usa o una mezcla de dos polímeros de injerto preparados en el procedimiento de polimerización en masa, disolución o suspensión en masa o una mezcla de un polímero de injerto preparado en el procedimiento de polimerización en masa, disolución o suspensión en masa, así como uno preparado en el procedimiento en emulsión, o bien una mezcla de dos polímeros de injerto preparados en el procedimiento en emulsión, estando preferiblemente los polímeros de injerto B) y C) libres de constituyentes o impurezas inherentes al procedimiento que degradan catalíticamente el policarbonato, especialmente bajo condiciones cálidas húmedas.

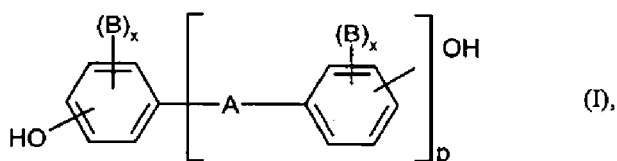
En una forma de realización con especial preferencia, al menos uno de los componentes B o C, de manera preferida el componente B, es un polímero de injerto que se preparó en el procedimiento de polimerización en masa, disolución o suspensión en masa. Especialmente se prefieren aquellas composiciones según la invención en las que ambos polímeros de injerto B y C se preparan en el procedimiento de polimerización en masa, disolución o suspensión en masa.

Componente A

Según la invención, policarbonatos aromáticos y/o poliéstercarbonatos aromáticos adecuados según el componente A con conocidos en 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 poliéstercarbonatos aromáticos, por ejemplo, el documento DE-A 3 077 934).

La preparación de policarbonatos aromáticos se realiza, por ejemplo, mediante reacción de difenoles con halógenos de ácido carbónico, preferiblemente fosgeno y/o con dihalógenos de ácido dicarboxílico aromático, preferiblemente dihalógenos de ácido bencenodicarboxílico, según el procedimiento de interfase, dado el caso usando interruptores de cadena, por ejemplo, monofenoles, y dado el caso usando ramificadores trifuncionales o más de trifuncionales, por ejemplo trifenoles o tetrafenoles. Igualmente es posible una preparación mediante un procedimiento de polimerización en masa fundida mediante reacción de difenoles con, por ejemplo, difenilcarbonato.

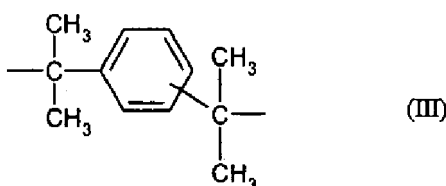
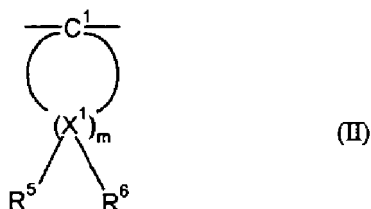
Los difenoles para la preparación de los policarbonatos aromáticos y/o poliéstercarbonatos aromáticos son preferiblemente aquellos de fórmula (I)



en la que

A significa un enlace sencillo, alquileo C_1 a C_5 , alquilideno C_2 a C_5 , cicloalquilideno C_5 a C_6 , -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, arileno C_6 a C_{12} , al que pueden estar condensados otros anillos aromáticos que dado el

o un resto de fórmula (II) o (III)



B significa respectivamente alquilo C_1 a C_{12} , preferiblemente metilo, halógeno, preferiblemente cloro y/o bromo,

x significa respectivamente, independientemente entre sí, 0, 1 ó 2,

p son 1 ó 0, y

R^5 y R^6 seleccionables individualmente para cada X^1 significan independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C_1 a C_6 , preferiblemente hidrógeno, metilo o etilo,

X^1 significa carbono y

m significa un número entero de 4 a 7, preferiblemente 4 ó 5, con la condición de que en al menos un átomo X^1 , R^5 y R^6 sean al mismo tiempo alquilo.

Difenoles preferidos son hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenoles, bis-(hidroxifenil)-alcanos C_1 - C_5 , bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos C_5 - C_6 , éteres bis-(hidroxifenílicos), bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas y α,α -bis-(hidroxifenil)-diisopropil-bencenos, así como sus derivados bromados en el núcleo y/o clorados en el núcleo.

Difenoles especialmente preferidos 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, 4,4'-dihidroxidifenilsulfuro, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, así como sus derivados di y tetrabromados o clorados como, por ejemplo, 2,2-bis-(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano o 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano. Se prefiere especialmente 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (bisfenol-A).

Los difenoles pueden usarse por separado o como mezclas discrecionales. Los difenoles son conocidos en la bibliografía o pueden obtenerse según procedimientos conocidos en la bibliografía.

Interruptores de cadena adecuados para la preparación de los policarbonatos aromáticos termoplásticos son, por ejemplo, fenol, p-clorofenol y p-terc-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, pero también alquilfenoles de cadena larga como 4-[2-(2,4,4-trimetilpentil)]-fenol, 4-(1,3-tetrametilbutil)-fenol según el documento DE-A 2 842 005 o monoalquilfenol o dialquilfenoles con 8 a 20 átomos de carbono en total 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 interruptores de cadena que va a usarse asciende en general a entre el 0,5% en moles y el 10% en moles, referido a la suma de moles de los difenoles respectivamente usados.

Los policarbonatos aromáticos termoplásticos tienen pesos moleculares medios ponderado medio (M_w , medido, por ejemplo, por ultracentrífuga o medición de luz dispersa) de 10.000 a 200.000 g/mol, preferiblemente de 15.000 a 80.000 g/mol, con especial preferencia de 24.000 a 32.000 g/mol.

ES 2 342 978 T3

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

5 Son adecuados tanto homopolicarbonatos como copolicarbonatos. Para la preparación de los copolicarbonatos según la invención según el componente A también pueden usarse del 1 al 25% en peso, preferiblemente del 2,5 al 25% en peso, referido a la cantidad total de difenoles que van a usarse, de polidiorganosiloxanos con grupos terminales hidroxil-ariilo. Éstos son conocidos (documento US 3 419 634) y pueden prepararse según procedimientos conocidos en la bibliografía. La preparación de copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxanos se describe en el documento
10 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, referido a las sumas de moles de difenoles, de difenoles distintos de los mencionados como preferidos o especialmente preferidos, especialmente 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.

15 Los dihalogenuros de ácido dicarboxílico aromático para la preparación de poliéstercarbonatos aromáticos son preferiblemente los dicloruros de diácido del ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difeniléter-4,4'-dicarboxílico y del ácido naftalen-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 poliéstercarbonatos se usan conjuntamente adicionalmente un halogenuro de ácido carbónico, preferiblemente fosgeno, como derivado de ácido bifuncional.

25 Además de los monofenoles ya mencionados, como interruptores de cadena para la preparación de los poliéstercarbonatos aromáticos también se consideran sus ésteres de ácido clorocarbónico, así como los cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos aromáticos que dado el caso pueden estar sustituidos con grupos alquilo C_1 a C_{22} , así como cloruros de ácido monocarboxílico C_2 a C_{22} alifático.

30 La cantidad de interruptores de cadena asciende a respectivamente del 0,1 al 10% en moles, referido en el caso de los interruptores de cadena fenólicos a moles de difenol y en el caso de interruptores de cadena de cloruro de ácido monocarboxílico a moles de dicloruro de ácido dicarboxílico.

35 Los poliéstercarbonatos aromáticos también pueden contener incorporados ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos.

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

40 Como agentes de ramificación pueden usarse, por ejemplo, cloruros de ácido carboxílico tri o polifuncional, como tricloruro de ácido trimesínico, tricloruro de ácido cianúrico, tetracloruro del ácido 3,3',4,4'-benzofenontetracarboxílico, tetracloruro de ácido 1,4,5,8-naftalentetracarboxílico o tetracloruro de ácido piromelítico, en cantidades del 0,01 al 1,0% en moles (referido a los dicloruros de ácido dicarboxílico usados) o fenoles tri o polifuncionales como floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hept-2-eno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis[4,4-bis(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, 2,6-bis(2-hidroxil-5-metil-bencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxifenil-isopropil]-fenoxi)-metano, 1,4-bis[4,4'-dihidroxitri-fenil]-metil]-benceno, en cantidades del 0,01 al 1,0% en moles referido a los difenoles usados. Los agentes de ramificación fenólicos pueden disponerse con los difenoles, los agente de ramificación de cloruros de ácido pueden introducirse junto con los dicloruros de ácido.
50

En los poliéstercarbonatos aromáticos termoplásticos puede variarse discrecionalmente la proporción de unidades estructurales de carbonato. La proporción de grupos carbonato asciende preferiblemente hasta el 100% en moles, especialmente hasta el 80% en moles, con especial preferencia hasta el 50% en moles, referido a la suma de grupos éster y grupos carbonato. La proporción tanto de éster como de carbonato de los poliéstercarbonatos aromáticos puede presentarse en forma de bloques o estadísticamente distribuida en el policondensado.
55

La viscosidad relativa en disolución (η_{rel}) de los policarbonatos y poliéstercarbonatos aromáticos está en el intervalo de 1,18 a 1,4, preferiblemente 1,20 a 1,32 (medida en disoluciones de 0,5 g de policarbonato o poliéstercarbonato en 60 100 ml de disolución de cloruro de metileno a 25°C).

Los policarbonatos y poliéstercarbonatos aromáticos termoplásticos pueden usarse solos o en mezcla discrecional.

ES 2 342 978 T3

Componente B

En el caso del componente B se trata de polímeros de injerto de

- 5 B.1) del 5 al 95% en peso, preferiblemente del 30 al 90% en peso referido al componente B de una mezcla de
- 10 B.1.1) del 65 al 85% en peso, preferiblemente del 70 al 80% en peso referido a B.1 de al menos un monómero seleccionado del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo (como, por ejemplo, estireno, α -metilestireno), compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo (como, por ejemplo, p-metilestireno, p-cloroestireno) y ésteres alquílicos (C_1 - C_8) de ácido metacrílico (como, por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo) y
- 15 B.1.2) del 15 al 35% en peso, preferiblemente del 20 al 30% en peso referido a B.1 de al menos un monómero seleccionado del grupo de los cianuros de vinilo (como, por ejemplo, nitrilos insaturados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo), ésteres alquílicos (C_1 - C_8) de ácido (met)acrílico (como, por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo) y derivados (como, por ejemplo, anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo, anhídrido de ácido maleico y N-fenil-maleinimida)
- 20 en
- B.2) del 95 al 5% en peso, preferiblemente del 70 al 10% en peso de por lo menos una base de injerto con una temperatura de transición vítrea $< 0^\circ\text{C}$, preferiblemente $< -20^\circ\text{C}$, teniendo la base de injerto B.2) en general un tamaño medio de partícula (valor de d_{50}) de 0,05 a 10 μm , preferiblemente 0,1 a 5 μm , con especial preferencia 0,15 a 1,5 μm .
- 25

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

30

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

- 35 Los monómeros especialmente preferidos son B.1.1 estireno y B.1.2 acrilonitrilo.

Las bases de injerto B.2 adecuadas para los polímeros de injerto B son, por ejemplo, cauchos diénicos, cauchos de copolímeros de bloques de dieno-vinilo, cauchos de EP(D)M, es decir, aquellos basados en etileno/propileno y dado el caso dieno, cauchos de acrilato, poliuretano, silicona, cloropreno y etileno/acetato de vinilo, así como mezclas de aquellos cauchos o cauchos compuestos de silicona-acrilato en los que los componentes de silicona y de acrilato están unidos químicamente entre sí (por ejemplo, mediante injerto).

40

Las bases de injerto B.2 preferidas son cauchos diénicos (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 diénicos con otros monómeros copolimerizables (por ejemplo, según B.1.1 y B.1.2) y mezclas de los tipos de cauchos previamente mencionados. Se prefieren especialmente caucho de polibutadieno puro y caucho de copolímeros de bloques de estireno-butadieno.

45

La proporción de gel de los polímeros de injerto asciende al menos al 15% en peso, preferiblemente al menos al 20% en peso (medida en acetona). El contenido de gel de los polímeros de injerto se determina a 25°C en un disolvente adecuado (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

50

Los polímeros B especialmente preferidos son, por ejemplo, polímeros de ABS preparados por polimerización por radicales (ABS en emulsión, masa y suspensión) como se describen, por ejemplo, en el documento DE-A 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) o en el documento DE-A 2 248 242 (=GB-PS 1409 275) o en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, tomo 19 (1980), pág. 280 y siguientes.

55

El polímero de injerto B comprende copolímero libre, es decir, no unido químicamente a la base de caucho de B.1.1 y B.1.2 que destaca porque puede disolverse en disolventes adecuados (por ejemplo, acetona).

60

El componente B contiene preferiblemente un copolímero libre de B.1.1 y B.1.2 que presenta un peso molecular ponderado medio (M_w), determinado por cromatografía de exclusión molecular, de 60.000 a 99.000 g/mol, preferiblemente de 70.000 a 98.000 g/mol, con especial preferencia 70.000 a 90.000 g/mol.

- 65 El componente B está preferiblemente libre de constituyentes o impurezas inherentes al procedimiento que catalizan la degradación del policarbonato, especialmente bajo condiciones cálidas húmedas. Por tanto, el componente B está especialmente libre de compuestos básicos como, por ejemplo, sales alcalinas y alcalinotérreas de ácidos carboxílicos y derivados de ácidos carboxílicos, especialmente sales de ácidos grasos, así como libre de aminas, amidas y

ES 2 342 978 T3

carbonatos metálicos. Tales compuestos se usan, por ejemplo, como coadyuvante de polimerización en la polimerización en emulsión, o para la adición de polímeros de injerto.

El polímero de injerto B se prepara con especial preferencia en el procedimiento de polimerización en masa, disolución o suspensión en masa.

En una forma de realización preferida, en el caso del polímero de injerto B se trata de un ABS preparado en el procedimiento de polimerización en masa, disolución o suspensión en masa basado en caucho de copolímeros de bloques de butadieno-estireno con un contenido de caucho del 10 al 25% en peso y una envoltura de injerto que respectivamente referida a los monómeros de la envoltura de injerto está constituida por del 22 al 27% en peso de acrilonitrilo y por del 73 al 78% en peso de estireno, y el polímero de injerto posee un contenido de gel (medido en acetona) del 20 al 30% en peso.

Componente C

En el caso del componente C se trata de polímeros de injerto de

C.1) del 5 al 95% en peso, preferiblemente del 30 al 90% en peso referido al componente C de una mezcla de

C.1.1) del 65 al 85% en peso, preferiblemente del 70 al 80% en peso referido a C.1 de al menos un monómero seleccionado del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo (como, por ejemplo, estireno, α -metilestireno), compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo (como, por ejemplo, p-metilestireno, p-cloroestireno) y ésteres alquílicos (C_1 - C_8) de ácido metacrílico (como, por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo) y

C.1.2) del 15 al 35% en peso, preferiblemente del 20 al 30% en peso referido a C.1 de al menos un monómero seleccionado del grupo de los cianuros de vinilo (como, por ejemplo, nitrilos insaturados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo), ésteres alquílicos (C_1 - C_8) de ácido (met)acrílico (como, por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo) y derivados (como, por ejemplo, anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo, anhídrido de ácido maleico y N-fenil-maleinimida)

en

C.2) del 95 al 5% en peso, preferiblemente del 70 al 10% en peso de por lo menos una base de injerto con una temperatura de transición vítrea $< 0^\circ\text{C}$, preferiblemente $< -20^\circ\text{C}$, teniendo la base de injerto C.2) en general un tamaño medio de partícula (valor de d_{50}) de 0,05 a 10 μm , preferiblemente 0,1 a 5 μm , con especial preferencia 0,15 a 1,5 μm .

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

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

Los monómeros especialmente preferidos son C.1.1 estireno y C.1.2 acrilonitrilo.

Las bases de injerto C.2 adecuadas para los polímeros de injerto C son, por ejemplo, cauchos diénicos, cauchos de copolímeros de bloques de dieno-vinilo, cauchos de EP(D)M, es decir, aquellos basados en etileno/propileno y dado el caso dieno, cauchos de acrilato, poliuretano, silicona, cloropreno y etileno/acetato de vinilo, así como mezclas de aquellos cauchos o cauchos compuestos de silicona-acrilato en los que los componentes de silicona y de acrilato están unidos químicamente entre sí (por ejemplo, mediante injerto).

Las bases de injerto C.2 preferidas son cauchos diénicos (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 diénicos con otros monómeros copolimerizables (por ejemplo, según C.1.1 y C.1.2) y mezclas de los tipos de cauchos previamente mencionados. Se prefieren especialmente caucho de polibutadieno puro y caucho de copolímeros de bloques de estireno-butadieno.

La proporción de gel de los polímeros de injerto C asciende al menos al 15% en peso, preferiblemente al menos el 20% en peso (medida en acetona). El contenido de gel de los polímeros de injerto se determina a 25°C en un disolvente adecuado (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Los polímeros C especialmente preferidos son, por ejemplo, polímeros de ABS preparados por polimerización por radicales (ABS en emulsión, masa y suspensión) como se describen, por ejemplo, en el documento DE-A 2 035

ES 2 342 978 T3

390 (=US-PS 3 644 574) o en el documento DE-A 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) o en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, tomo 19 (1980), pág. 280 y siguientes.

El polímero de injerto C comprende copolímero libre, es decir, no unido químicamente a la base de caucho de C.1.1 y C.1.2 que destaca porque puede disolverse en disolventes adecuados (por ejemplo, acetona).

El copolímero libre de C.1.1 y C.1.2 en el componente C presenta un mayor peso molecular ponderado medio que el copolímero libre de B.1.1 y B.1.2 en el componente B diferenciándose entre sí los pesos moleculares determinados por cromatografía de exclusión molecular de los copolímeros libres en ambos componentes B y C al menos 32.000 g/mol, preferiblemente al menos 40.000 g/mol, especialmente al menos 60.000 g/mol.

El componente C está preferiblemente libre de constituyentes o impurezas inherentes al procedimiento que catalizan la degradación del policarbonato, especialmente bajo condiciones cálidas húmedas. Por tanto, el componente C está especialmente libre de compuestos básicos como, por ejemplo, sales alcalinas y alcalinotérreas de ácidos carboxílicos y derivados de ácidos carboxílicos, especialmente sales de ácidos grasos, así como libre de aminas, amidas y carbonatos metálicos. Tales compuestos se usan, por ejemplo, como coadyuvante de polimerización en la polimerización en emulsión, o para la adición de polímeros de injerto.

Si en el caso del componente C se trata de un polímero de injerto preparado en el procedimiento en emulsión, entonces en la preparación del polímero de injerto en la etapa de injerto se añade preferiblemente o ningún emulsionante o bien se usa como emulsionante un ácido o la sal de un ácido fuerte. Como emulsionantes adecuados son de mencionar especialmente ácidos alquil, aril o alquilarilsulfónicos o sales de estos compuestos, alquil, aril o alquilarilsulfatos, ácidos alquil, aril o alquilarilfosfóricos o sales de estos compuestos o mezclas de los compuestos previamente mencionados.

El polímero de injerto C se prepara con especial preferencia en el procedimiento de polimerización en masa, disolución o suspensión en masa.

30 Componente D

La composición puede contener como otro componente D (co)polímeros de al menos un monómero del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo, cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), ésteres alquílicos (C_1 a C_8) de ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados, así como derivados (como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados.

Especialmente son adecuados (co)polímeros D) de

D.1 del 50 al 99% en peso, preferiblemente del 65 al 85% en peso, con especial preferencia del 70 al 80% en peso referido al (co)polímero D) de al menos un monómero seleccionado del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo (como, por ejemplo, estireno, α -metilestireno), compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo (como, por ejemplo, p-metilestireno, p-cloroestireno) y ésteres alquílicos (C_1 - C_8) de ácido (met)acrílico (como, por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo) y

D.2 del 1 al 50% en peso, preferiblemente del 15 al 35% en peso, con especial preferencia del 20 al 30% en peso referido al (co)polímero D) de al menos un monómero seleccionado del grupo de los cianuros de vinilo (como, por ejemplo, nitrilos insaturados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo), ésteres alquílicos (C_1 - C_8) de ácido (met)acrílico (como, por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo), ácidos carboxílicos insaturados y derivados de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo, anhídrido de ácido maleico y N-fenil-maleinimida).

Estos (co)polímeros D) son resinosos, termoplásticos y libres de caucho. Se prefiere especialmente el copolímero de D.1 estireno y D.2 acrilonitrilo.

Los (co)polímeros D) de este tipo son conocidos y pueden prepararse mediante polimerización por radicales, especialmente mediante polimerización en emulsión, suspensión, disolución o en masa. Los (co)polímeros D) poseen preferiblemente pesos moleculares medios M_w (ponderado medio, determinados por cromatografía de exclusión molecular) entre 50.000 y 200.000 g/mol, preferiblemente entre 80.000 y 200.000 g/mol, con especial preferencia entre 100.000 y 200.000 g/mol.

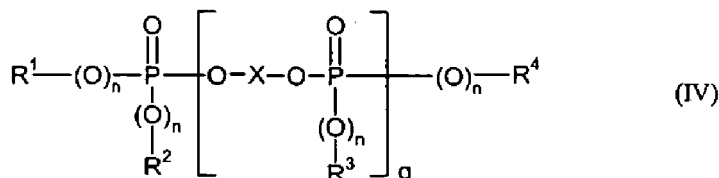
Componente E

Como componente E, a las composiciones según la invención pueden añadirse agentes ignífugos, por ejemplo, compuestos orgánicos halogenados o agentes ignífugos que contienen fósforo. Preferiblemente se usan estos últimos.

Los agentes ignífugos que contienen fósforo (E) en el sentido según la invención se seleccionan preferiblemente de los grupos de los ésteres de ácido fosfórico y fosfónico mono y oligoméricos, fosfonatoaminas y fosfacenos, pudiendo

también usarse como agentes ignífugos mezclas de varios componentes seleccionados de uno o más de estos grupos. También pueden usarse compuestos de fósforo sin halógenos no especialmente mencionados en este documento solos o en combinación discrecional con otros compuestos de fósforo sin halógenos.

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



en la que

- 20 R^1 , R^2 , R^3 y R^4 significan, independientemente entre sí, respectivamente alquilo C_1 a C_8 dado el caso halogenado, respectivamente cicloalquilo C_5 a C_6 , arilo C_6 a C_{20} o aralquilo C_7 a C_{12} dado el caso sustituido con alquilo, preferiblemente alquilo C_1 a C_4 , y/o halógeno, preferiblemente cloro, bromo,

n significa, independientemente entre sí, 0 ó 1

- 25 q significa 0 a 30 y

X significa un resto aromático de uno o varios núcleos con 6 a 30 átomos de C, o un resto alifático lineal o ramificado con 2 a 30 átomos de C, que puede estar sustituido con OH y contener hasta 8 enlaces éter.

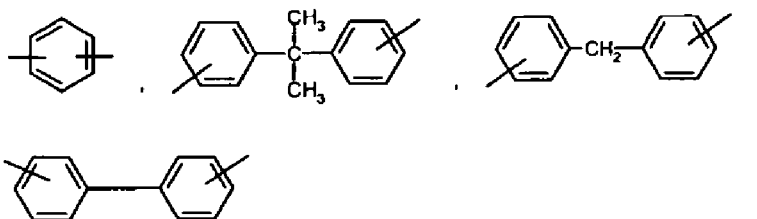
- 30 Preferiblemente, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan, independientemente entre sí, alquilo C_1 a C_4 , fenilo, naftilo o fenil-alquilo C_1 - C_4 . Los grupos aromáticos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 pueden estar sustituidos a su vez con grupos halógeno y/o alquilo, preferiblemente cloro, bromo y/o alquilo C_1 a C_4 . Los restos arilo especialmente preferidos son cresilo, fenilo, xilenilo, propilfenilo o butilfenilo, así como los derivados bromados y clorados correspondientes de los mismos.

- 35 X en la fórmula (IV) significa preferiblemente un resto aromático de uno o varios núcleos con 6 a 30 átomos de C. Éste se deriva preferiblemente de difenoles de fórmula (I).

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

- 40 q representa valores de 0 a 30. En el uso de mezclas de distintos componentes de fórmula (IV) pueden usarse preferiblemente mezclas de valores de q promedio en número de 0,3 a 10, con especial preferencia 0,5 a 10, especialmente 1,05 a 1,4.

X representa con especial preferencia



- 55 o sus derivados clorados o bromados, X se deriva especialmente de resorcina, hidroquinona, bisfenol A o difenilfenol. X se deriva con especial preferencia de bisfenol A.

- 60 El uso de ésteres de ácido fosfórico oligoméricos de fórmula (IV) que se derivan de bisfenol A es especialmente ventajosa ya que las composiciones que contienen este compuesto de fósforo presentan una resistencia a la tensiofisuración y a la hidrólisis especialmente alta, así como una tendencia especialmente baja a la formación de capas en el procesamiento de moldeo por inyección. Además, con estos agentes ignífugos puede lograrse una estabilidad dimensional al calor especialmente alta.

- 65 Como componente E según la invención pueden usarse monofosfatos ($q=0$), oligofosfatos ($q=1-30$) o mezclas de mono y oligofosfatos.

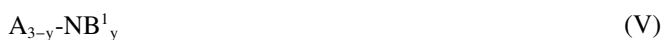
ES 2 342 978 T3

Los compuestos de monofósforo de fórmula (IV) son especialmente fosfato de tributilo, fosfato de tris-(2-cloroetil), 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, ésteres dimetilicos de ácido metilfosfónico, ésteres difenilicos de ácido metilfosfénico, ésteres dietilicos de ácido fenilfosfónico, óxido de trifenilfosfina u óxido de tricresilfosfina.

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

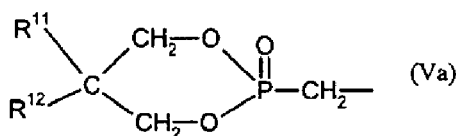
Los valores de q promedio pueden determinarse determinando la composición de la mezcla de fosfatos (dispersión de pesos moleculares) mediante procedimientos adecuados (cromatografía de gases (GC), cromatografía líquida de alta presión (HPLC), cromatografía de exclusión molecular (GPC)) y calculando a partir de éstas los valores promedio para q.

Las fosfonatoaminas son preferiblemente compuestos de fórmula (V)

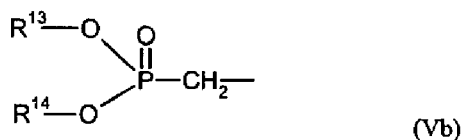


en la que

A representa un resto de fórmula (Va)



o (Vb)



R^{11} y R^{12} representan, independientemente entre sí, alquilo C_1 - C_{10} sin sustituir o sustituido o arilo C_6 a C_{10} sin sustituir o sustituido,

R^{13} y R^{14} representan, independientemente entre sí, alquilo C_1 a C_{10} sin sustituir o sustituido o arilo C_6 a C_{10} sin sustituir o sustituido,

R^{13} y R^{14} representan juntos alquilenos C_3 a C_{10} sin sustituir o sustituido,

y significa los valores numéricos 0, 1 ó 2 y

B^1 representa independientemente hidrógeno, alquilo C_2 a C_8 dado el caso halogenado, arilo C_6 a C_{10} sin sustituir o sustituido,

B^1 representa preferiblemente independientemente hidrógeno, etilo, n- o iso-propilo, que pueden estar sustituidos con halógeno, arilo C_6 a C_{10} sin sustituir o sustituido con alquilo C_1 a C_4 y/o halógeno, especialmente fenilo o naftilo.

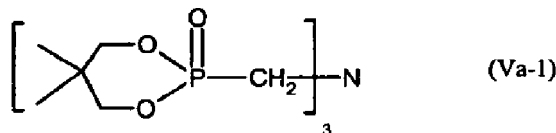
Alquilo en R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} representa independientemente preferiblemente metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-, iso-, sec- o terc-butilo, pentilo o hexilo.

Alquilo sustituido en R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} representa independientemente preferiblemente alquilo C_1 a C_{10} sustituido con halógeno, especialmente metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-, iso-, sec- o terc-butilo, pentilo o hexilo sustituido una o dos veces.

Arilo C_6 a C_{10} representa en R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} independientemente preferiblemente fenilo, naftilo o binaftilo, especialmente o-fenilo, o-naftilo, o-binaftilo, que pueden estar sustituidos con halógeno (en general una, dos o tres veces).

R^{13} y R^{14} pueden formar una estructura de anillo junto con los átomos de oxígeno a los que están directamente unidos y el átomo de fósforo.

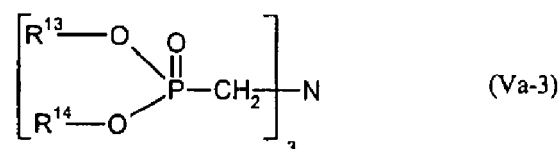
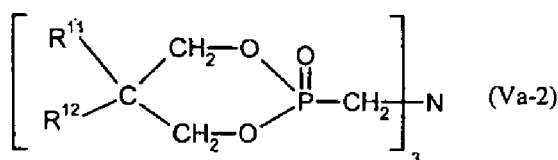
A modo de ejemplo y preferiblemente son de mencionar: 5,5,5',5'',5'''-hexametiltris(1,3,2-dioxafosforinan-metan)amino-2,2',2''-trióxido de fórmula (Va-1)



1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, N-butil-N[(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)-metil]-5,5-dimetil-, P,2-dióxidos; 1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, N-[[5'',5'-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)metil]-5,5-dimetil-N-fenil-, P,2-dióxido; 1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, N,N-dibutil-5,5-dimetil-, 2-óxido, 1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, N-[(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)metil]-N-etil-5,5-dimetil-, P,2-dióxido, 1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, N-butil-N-[(5,5-diclorometil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)-metil]-5,5-di-clorometil-, P,2-dióxido, 1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, N-[(5,5-diclorometil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)metil]-5,5-di-clorometil-N-fenil-, P,2-dióxido; 1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, N,N-di-(4-clorobutil)-5,5-dimetil-2-óxidos; 1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, N-[(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)metil]-N-(2-cloroetil)-5,5-di(clorometil)-, P,2-dióxido.

Se prefieren además:

compuestos de fórmula (Va-2) o (Va-3)

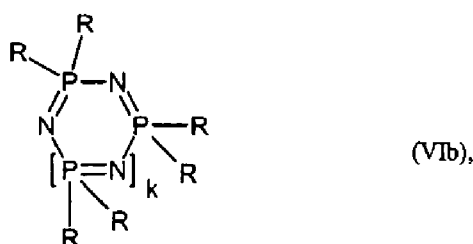
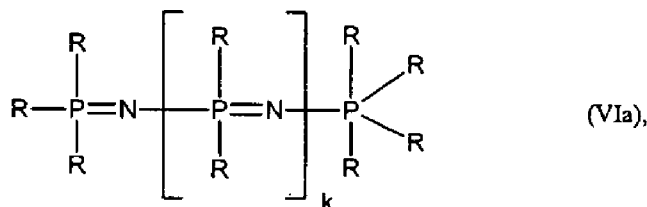


en las que

R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} tienen los significados especificados anteriormente.

Se prefieren especialmente compuestos de fórmula (Va-2) y (Va-1). La preparación de las fosfonatoaminas se describe, por ejemplo, en el documento US-PS 5 844 028.

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



en las que

R es respectivamente igual o distinto y representa amino, respectivamente alquilo C_1 a C_8 , o alcoxi C_1 a C_8 , dado el caso halogenado, preferiblemente halogenado con flúor, respectivamente cicloalquilo C_5 a C_6 dado el caso sustituido con alquilo, preferiblemente alquilo C_1 a C_4 , y/o halógeno, preferiblemente cloro y/o bromo, arilo C_6 a C_{20} , preferiblemente fenilo o naftilo, ariloxi C_6 a C_{20} , preferiblemente fenoxi, naftiloxi, o aralquilo C_7 a C_{12} , preferiblemente fenil-alquilo C_1 - C_4 ,

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

A modo de ejemplo son de mencionar propoxifosfaceno, fenoxifosfaceno, metilfenoxifosfaceno, aminofosfaceno y fluoroalquilfosfaceno. Se prefiere fenoxifosfaceno.

Los fosfacenos pueden usarse solos o como mezcla. El resto R puede ser siempre igual o 2 o más restos en las fórmulas (Ia) y (Ib) pueden ser distintos. Los fosfacenos y su preparación se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A 728 811, DE-A 1 961668 y WO 97/40092.

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

Componente F

Además, la composición puede contener otros aditivos de polímeros (componente F) como sinergistas ignífugantes, agentes antigoteo (por ejemplo, compuestos de las clases de sustancias de las poliolefinas fluoradas, de las siliconas, así como fibras de aramida), lubricantes y agentes de desmoldeo (por ejemplo, tetraestearato de pentaeritritol), agentes de nucleación, antiestáticos, estabilizadores, cargas y sustancias de refuerzo (por ejemplo, fibras de vidrio o de carbono, mica, caolín, talco, $CaCO_3$ y escamas de vidrio), así como colorantes y pigmentos.

Preparación de masas de moldeo y cuerpos moldeados

Las masas de moldeo termoplásticas según la invención se preparan mezclando de manera conocida los constituyentes respectivos y combinándolos en masa fundida y extruyéndolos en masa fundida a temperaturas de 200°C a 300°C en unidades habituales como mezcladoras internas, prensas extrusoras o tornillos de doble husillo.

El mezclado de los distintos constituyentes puede realizarse de manera conocida tanto sucesiva como simultáneamente, y concretamente tanto a aproximadamente 20°C (temperatura ambiente) como a mayor temperatura.

En una forma de realización preferida, el componente D o una cantidad parcial del componente D se hace reaccionar con el componente B y/o C o una cantidad parcial del componente B y/o C para dar un precompuesto. Por tanto, también son objeto de la invención composiciones en las que se usa al menos un polímero de injerto seleccionado del grupo de B) y C) o una cantidad parcial de los mismos, así como los componentes D o una cantidad parcial del componente D en forma de un precompuesto preparado mediante combinación. Se usa con especial preferencia un precompuesto de un polímero de injerto según el componente C preparado en el procedimiento de polimerización en emulsión y un copolímero según el componente D o una cantidad parcial del componente D, preparándose en una forma de realización preferida este precompuesto mediante mezcla de ambos componentes C y D en la masa fundida a temperaturas de 200 a 260°C con aplicación de un vacío.

En una forma de realización con especial preferencia, el precompuesto se prepara a partir de los componentes correspondientes mediante combinación con desgasificación a vacío, resultando un precompuesto de baja emisión. En esta combinación por desgasificación es especialmente ventajoso usar el componente B o C en estado húmedo (es decir, en presencia de agua) según el procedimiento que se describe en el documento EP 0 768 157 A1 y EP 0 867 463 A1. Son especialmente adecuados precompuestos cuyo contenido total de compuestos orgánicos volátiles es inferior a 400 mg/kg, preferiblemente inferior a 300 mg/kg, especialmente inferior a 200 mg/kg. En la segunda etapa del procedimiento, los restantes constituyentes y el precompuesto se mezclan de manera conocida y se combinan en masa fundida y se extruyen en masa fundida a temperaturas de 200°C a 300°C en unidades habituales como mezcladoras internas, prensas extrusoras o tornillos de doble husillo. En una forma de realización preferida, en esta segunda etapa de combinación se aplica con el fin de otra desgasificación de constituyentes volátiles (como, por ejemplo, monómeros residuales y disolvente residual) una presión negativa de <500 mbar (50 kPa), preferiblemente <150 mbar (15 kPa), especialmente <100 mbar (10 kPa).

Por tanto, también es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de composiciones según la invención de baja emisión.

Las masas de moldeo según la invención pueden usarse para fabricar cuerpos moldeados de cualquier tipo. Éstas pueden fabricarse mediante moldeo por inyección, extrusión y el procedimiento de moldeo por soplado. Otra forma de

procesamiento es la fabricación de cuerpos moldeados mediante embutición profunda a partir de las placas o láminas previamente fabricadas.

Ejemplos de tales cuerpos moldeados son láminas, perfiles, piezas de carcasas de cualquier tipo, por ejemplo para electrodomésticos como exprimidores, máquinas de café, batidoras; para máquinas de oficina como monitores, pantallas planas, ordenadores portátiles, impresoras, fotocopadoras; placas, tubos, canales para instalaciones eléctricas, ventanas, puertas y otros perfiles para el sector de la construcción (construcción de interiores y aplicaciones exteriores) así como componentes eléctricos y electrónicos como interruptores, clavijas y enchufes, así como piezas para carrocería o componentes interiores para vehículos industriales, especialmente para el sector del automóvil.

Las masas de moldeo según la invención también pueden usarse especialmente, por ejemplo, para la fabricación de los siguientes cuerpos moldeados: piezas de instalación interior para vehículos sobre raíles, barcos, aviones, autobuses y otros automóviles, carcasas de aparatos eléctricos que contienen transformadores pequeños, carcasas para aparatos para la difusión y comunicación de información, carcasas y revestimientos de aparatos médicos, aparatos de masaje y carcasas para ellos, vehículos de juguete para niños, paneles planos, carcasas para dispositivos de seguridad, recipientes de transporte calorifugados, piezas moldeadas para equipamientos sanitarios y de baños, rejillas de protección para orificios de ventilación y carcasas para útiles de jardinería.

Ejemplos

Componente A

Policarbonato lineal basado en bisfenol A con un peso molecular ponderado medio M_w de 27.500 g/mol (determinado por GPC).

Componente B-1

Polímero de ABS preparado mediante polimerización en masa del 82% en peso referido al polímero de ABS de una mezcla del 24% en peso de acrilonitrilo y del 76% en peso de estireno en presencia del 18% en peso referido al polímero de ABS de un caucho de copolímeros de bloques de polibutadieno-estireno con un contenido de estireno del 26% en peso. El peso molecular ponderado medio M_w de la proporción de copolímero de SAN libre en el polímero de ABS asciende a 80.000 g/mol (medido por GPC en THF). El contenido de gel del polímero de ABS asciende al 24% en peso (medido en acetona).

Componente C-1

Polímero de ABS preparado mediante polimerización en masa del 85% en peso referido al polímero de ABS de una mezcla del 23% en peso de acrilonitrilo y del 77% en peso de estireno en presencia del 15% en peso referido al polímero de ABS de un caucho de polibutadieno. El peso molecular ponderado medio M_w de la proporción de copolímero de SAN libre en el polímero de ABS asciende a 18.000 g/mol (medido por GPC en THF). El contenido de gel del polímero de ABS asciende al 25% en peso (medido en acetona).

Componente C-2

Precompuesto del 50% en peso de un polímero de ABS preparado mediante polimerización en emulsión y el 50% en peso de un copolímero de SAN. El precompuesto posee una relación A:B:S en peso de 17:26:57 y está libre de constituyentes o impurezas inherentes a la preparación que catalizan la degradación del policarbonato bajo condiciones cálidas húmedas. El peso molecular ponderado medio de la proporción de copolímero de SAN libre en este precompuesto de ABS asciende a 150.000 g/mol. La proporción en peso del copolímero libre del componente C-2 asciende aproximadamente al 60% en peso.

Componente C-3

Precompuesto del 50% en peso de un polímero de ABS preparado mediante polimerización en emulsión y el 50% en peso de un copolímero de SAN. El precompuesto posee una relación A:B:S en peso de 20:28:52. La polimerización de injerto se realizó con Dresinate® 731, una sal sódica de resina de balsamina desproporcionada (Abieta Chemie GmbH, Gersthofen, Alemania) como emulsionante. El emulsionante queda parcialmente en el ABS como resultado de la preparación. El peso molecular ponderado medio de la proporción de copolímero de SAN libre en este precompuesto de ABS asciende a 100.000 g/mol. La proporción en peso del copolímero libre del componente C-3 asciende aproximadamente al 60% en peso.

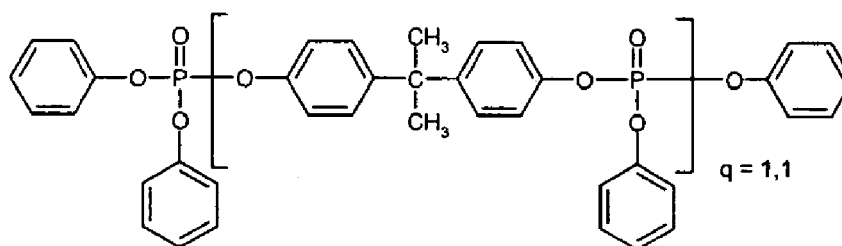
ES 2 342 978 T3

Componente D

Copolímero de SAN con un contenido de acrilonitrilo del 23% en peso y un peso molecular ponderado medio de 130.000 g/mol.

Componente E

Oligofosfato basado en bisfenol A



Componente F

Componente F-1 Tetraestearato de pentaeritritol

Componente F-2 Irganox B900 (fabricante: Ciba Specialty Chemicals Inc., Basilea, Suiza)

Preparación y ensayo de las masas de moldeo según la invención

El mezclado de los componentes de las composiciones se realiza en una mezcladora interna de 3 l.

Los cuerpos moldeados se preparan en una máquina de moldeo por inyección tipo Arburg 270 E generalmente a 260°C. Con el fin de evaluar la estabilidad de procesamiento, en parte también se preparan y se ensayan probetas de ensayo a la elevada temperatura de 300°C o a 280°C con el triple del tiempo de permanencia normal (280°C/3x).

La viscosidad de la masa fundida se determina a 260°C y una tasa de cizallamiento de 1.000 s⁻¹ según DIN 54811.

La determinación de la resistencia al impacto con probeta entallada a_k se realiza según ISO 180/1 A a temperatura ambiente o a temperaturas más bajas. La temperatura de transición tenaz-frágil a_k representa la temperatura a la que se observa en aproximadamente la mitad de todos los experimentos realizados una rotura tenaz o frágil en este experimento de impacto con probeta entallada.

El experimento de punción se realiza según ISO 6603-2 a temperatura ambiente o temperaturas más bajas. Ep es la captación de energía total en este experimento que se calcula como la integral de la curva de fuerza-alargamiento. Se especifica el valor medio de 10 ensayos individuales. Además, las fractografías de las probetas de ensayo individuales se evalúan como si en la proporción predominante (>80%) de los experimentos se produjera un fallo sin astillas.

El comportamiento de tensofisuración bajo la acción de productos químicos (comportamiento de ESC) se investiga en barras de dimensiones 80 mm x 10 mm x 4 mm. Como medio de prueba se usa una loción para manos (Sebamed Hand+Nagelbalsam, Sebapharma GmbH & Co. KG, Boppard, Alemania). Las probetas se estiran previamente mediante un molde de arco circular (el alargamiento de las fibras exteriores asciende al 2,4%) y se presurizan a 23°C con el medio de prueba. Se determina el tiempo hasta la rotura bajo estas condiciones.

El comportamiento al fuego de las probetas se mide según UL-Subj. 94 V en barras de dimensiones 127 x 12,7 x 1,6 mm fabricadas en una máquina de moldeo por inyección a 260°C.

Como medida de la degradación de policarbonato en las composiciones con el envejecimiento en clima cálido húmedo se determina el MVR según ISO 1133 a 260°C con 5 kg de carga de punzón antes y después de un almacenamiento de 7 días a 95°C y 100% de humedad relativa del aire y el aumento del MVR relativo se calcula según la siguiente fórmula:

$$MVR - \text{cambio} = \frac{MVR(\text{después del envejecimiento}) - MVR(\text{antes del envejecimiento})}{MVR(\text{antes del envejecimiento})} \cdot 100\%$$

ES 2 342 978 T3

Los polímeros de injerto B y C son entonces válidos como libres de constituyentes o impurezas inherentes a la preparación que catalizan la degradación del policarbonato bajo condiciones cálidas húmedas cuando las composiciones de policarbonato preparadas basándose en ellos presentan en la prueba de almacenamiento previamente descrita bajo condiciones cálidas húmedas un aumento del MVR relativo de no más del 100%.

En las tablas se especifica la diferencia entre el peso molecular ponderado medio ΔM_w del (co)polímero libre en el polímero de injerto B y el peso molecular ponderado medio de la mezcla del (co)polímero libre en el polímero de injerto C o del precompuesto y del (co)polímero D dado el caso añadido que en el sentido de la presente invención se calcula según la siguiente fórmula:

$$\frac{x * \overline{M}_w(\text{copolímero libre de C}) + y * \overline{M}_w(\text{copolímero D})}{x + y} - \overline{M}_w(\text{copolímero libre de B})$$

en la que

x es la proporción en peso del copolímero libre del polímero de injerto C o del precompuesto en la composición total y

y la proporción en peso del (co)polímero D en la composición total.

TABLA 1

Masas de moldeo y sus propiedades

Componentes [partes en peso]	1	2	3	4	5
	Comparación				Comparación
A	60	60	60	60	60
B-1	-	10	20	30	40
C-1	40	30	20	10	-
F-1	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
F-2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Propiedades					
Viscosidad en masa fundida (260 °C/1.000 s ⁻¹) [Pa.s]	215	204	195	182	165
Fractografía $a_k(-20^\circ)$ [kJ/m ²]	42 tenaz	50 tenaz	52 tenaz	44 tenaz	24 frágil
Temperatura de transición tenaz-frágil a_k [°C]	-55	-45	-40	-35	-15
Experimento de punción (-30 °C) Ep [J]	46	48	54	51	45

ES 2 342 978 T3

Componentes [partes en peso]	1 Comparación	2	3	4	5 Comparación
Temperatura de inyección: 260 °C					
Experimento de punción (-30 °C) - principalmente fallo por rotura sin astillas. Temperatura de inyección: 260 °C	sí	sí	sí	sí	no
Experimento de punción (-30 °C) Ep [J] Temperatura de inyección: 300 °C	45	50	52	49	43
Experimento de punción (-30 °C) - principalmente fallo por rotura sin astillas Temperatura de inyección: 300 °C	sí	sí	sí	sí	no
Comportamiento de ESC en loción para manos. Tiempo hasta la rotura a $\epsilon_r=2,4\%$ [d]	> 7	>7	> 7	>7	2
Aumento de MVR (7 d/95 °C/100 % de humedad el aire) [%]	14	13	15	7	9
ΔM_w (calculado) [g/mol]	-	100.000	100.000	100.000	-

TABLA 2

Masas de moldeo que contienen agentes ignífugos y sus propiedades

Componentes [partes en peso]	6 Comparación	7	8	9	10 Comparación
A	70	70	70	70	70
B-1	16	12	8	4	0
C-1	0	4	8	12	16
E	13	13	13	13	13
F-1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
F-2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Propiedades					
Viscosidad en masa fundida (260 °C/1.000 s ⁻¹) [Pa.s]	150	153	155	161	189
a_k (TA) [kJ/m ²]	9	11	11	12	12
Experimento de punción (TA) Ep	35	42	44	45	41

ES 2 342 978 T3

Componentes [partes en peso]	6 Comparación	7	8	9	10 Comparación
[J]					
Experimento de punción (TA) - principalmente fallo por rotura sin astillas	no	sí	sí	sí	sí
UL 94V	V-1	V-0	V-0	V-0	V-0
ΔM_w (calculado) [g/mol]	-	100.000	100.000	100.000	-

Todas las composiciones en la Tabla 2 contienen adicionalmente el 0,5% de PTFE.

TABLA 3

Masas de moldeo y sus propiedades

Componentes [partes en peso]	11 Comparación	12
A	58	60
B-1	12,6	12,0
C-2	-	20,4
C-3	21,4	-
D	8,0	7,6
F-1	0,75	0,75
F-2	0,12	0,12
Propiedades		
Viscosidad en masa fundida (260 °C/1.000s ⁻¹) [Pa.s]	202	207
$\alpha_k(-20^\circ)$ [kJ/m ²]	39	38
Fractografía	tenaz	tenaz
Temperatura de transición tenaz-frágil α_k [°C]	-25	-25
Experimento de punción (-20 °C) Ep [J] Temperatura de inyección: 260 °C	48	51
Experimento de punción (-20 °C) - principalmente fallo por rotura sin astillas Temperatura de inyección: 260 °C	sí	sí
Experimento de punción (-20 °C) Ep [J] Temperatura de inyección: 280 °C/3x	8	22
Experimento de punción (-20 °C) - principalmente fallo por rotura sin astillas Temperatura de inyección: 280 °C/3x	no	sí

ES 2 342 978 T3

Componentes [partes en peso]	11 Comparación	12
Comportamiento de ESC en loción para manos tiempo hasta la rotura a $\epsilon_r=2,4\%$ [d]	2	2
Aumento de MVR (7d/95 °C/100 % de humedad el aire) [%]	231	95
ΔM_w (calculado) [g/mol]	31516	62339

De los resultados representados en las Tablas 1 y 2 puede deducirse que las composiciones según la invención de los ejemplos 2 a 4, así como 7 a 9, poseen una ductilidad comparable a la de los ejemplos comparativos 1 ó 10 que contienen exclusivamente el componente C con fluidez en masa fundida considerablemente mejorada en parte (viscosidad en masa fundida reducida). Los ejemplos comparativos 5 y 6 que contienen exclusivamente el componente B poseen concretamente una buena fluidez en masa fundida, pero por el contrario una ductilidad insuficiente.

Además, los resultados representados en la Tabla 1 muestran que las composiciones según la invención destacan por una estabilidad de procesamiento excelente (constancia de la ductilidad durante una amplia ventana de procesamiento) y estabilidad con almacenamiento en clima cálido húmedo.

Los resultados representados en la Tabla 3 muestran que las propiedades de este tipo no sólo pueden obtenerse siempre y cuando como polímeros de injerto B y C se utilice una combinación de dos polímeros de injerto preparados en el procedimientos de polimerización en masa, sino que también pueden realizarse con una combinación de un ABS en masa y en emulsión como componente B o C, siempre y cuando el ABS en emulsión esté libre de constituyentes como, por ejemplo, impurezas de acción básica del procedimiento de polimerización en emulsión que catalizan la degradación del policarbonato bajo condiciones cálidas húmedas.

REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene

- A) policarbonato aromático y/o poliéstercarbonato aromático,
- B) un primer polímero de injerto,
- C) un segundo polímero de injerto,
- D) dado el caso un (co)polímero, y
- E) dado el caso un agente ignífugo,

siendo el peso molecular ponderado medio del (co)polímero libre en el polímero de injerto B al menos 32.000 g/mol inferior en comparación con el peso molecular ponderado medio de la mezcla del (co)polímero libre en el polímero de injerto C y del (co)polímero D, y determinándose el peso molecular ponderado medio respectivamente mediante cromatografía de exclusión molecular.

2. Composiciones según la reivindicación 1, en las que la proporción del polímero de injerto B en la suma de polímeros de injerto y (co)polímeros B + C + D asciende del 15 al 85% en peso.

3. Composiciones según la reivindicación 1 que contienen

- A) de 25 a 85 partes en peso de policarbonato aromático y/o poliéstercarbonato aromático,
- B) de 1 a 60 partes en peso de un primer polímero de injerto modificado con caucho,
- C) de 1 a 60 partes en peso de un segundo polímero de injerto modificado con caucho,
- D) de 0 a 40 partes en peso de un (co)polímero, y
- E) de 0 a 30 partes en peso de un agente ignífugo,

siendo el peso molecular ponderado medio del (co)polímero libre en el polímero de injerto B al menos 32.000 g/mol inferior en comparación con el peso molecular ponderado medio de la mezcla del (co)polímero libre en el polímero de injerto C y del (co)polímero D.

4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el peso molecular ponderado medio del (co)polímero libre en el polímero de injerto B es al menos 40.000 g/mol inferior en comparación con el peso molecular ponderado medio de la mezcla del (co)polímero libre en el polímero de injerto C y del (co)polímero D.

5. Composición según la reivindicación 3, en la que el polímero de injerto B modificado con caucho contiene copolímero libre, es decir, no unido químicamente al caucho, con un peso molecular ponderado medio de 60.000 a 99.000 g/mol.

6. Composición según la reivindicación 3 que contiene un polímero de injerto B) de

B.1) del 5 al 95% en peso referido al componente B de una mezcla de

B.1.1) del 65 al 85% en peso referido a B.1 de al menos un monómero seleccionado del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo, compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo y ésteres alquílicos (C₁-C₈) de ácido metacrílico y

B.1.2) del 15 al 35% en peso referido a B.1 de al menos un monómero seleccionado del grupo de los cianuros de vinilo, ésteres alquílicos (C₁-C₈) de ácido (met)acrílico y derivados de ácidos carboxílicos insaturados

en

B.2) del 95 al 5% en peso de por lo menos una base de injerto con una temperatura de transición vítrea < 0°C, presentando la base de injerto B.2) un tamaño medio de partícula (valor de d₅₀) de 0,05 a 10 μm.

ES 2 342 978 T3

7. Composición según la reivindicación 6 que contiene un polímero de injerto C) de

C.1) del 5 al 95% en peso referido al componente C de una mezcla de

5 C.1.1) del 65 al 85% en peso referido a C.1 de al menos un monómero seleccionado del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo, compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo y ésteres alquílicos (C_1 - C_8) de ácido metacrílico y

10 C.1.2) del 15 al 35% en peso referido a C.1 de al menos un monómero seleccionado del grupo de los cianuros de vinilo, ésteres alquílicos (C_1 - C_8) de ácido (met)acrílico y derivados de ácidos carboxílicos insaturados

en

15 C.2) del 95 al 5% en peso de por lo menos una base de injerto con una temperatura de transición vítrea $< 0^\circ\text{C}$, presentando la base de injerto C.2) un tamaño medio de partícula (valor de d_{50}) de 0,05 a 10 μm presenta.

20 8. Composiciones según la reivindicación 1, en las que los polímeros de injerto B) y C) están libres de constituyentes o impurezas inherentes al procedimiento que degradan catalíticamente el policarbonato bajo condiciones cálidas húmedas.

25 9. Composición según la reivindicación 3 que contiene aditivos seleccionados de al menos uno del grupo de los agentes ignífugos, agentes antigoteo, lubricantes y agentes de desmoldeo, agentes de nucleación, antiestáticos, estabilizadores, cargas y sustancias de refuerzo, colorantes y pigmentos.

10. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el (co)polímero D presenta un peso molecular medio M_w de 50.000 a 200.000 g/mol.

30 11. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 10, en la que al menos un polímero de injerto seleccionado del grupo de B) y C), así como el componente D o una cantidad parcial del componente D, se usa en forma de un precompuesto.

35 12. Composición según la reivindicación 11, en la que se prepara un precompuesto de un polímero de injerto según el componente C en el procedimiento de polimerización en emulsión y se usa un copolímero según el componente D.

13. Composición según la reivindicación 12, en la que el precompuesto se prepara mediante mezcla de ambos componentes C y D en la masa fundida a temperaturas de 200 a 260°C con aplicación de un vacío.

40 14. Composiciones según la reivindicación 7, en las que el componente B es un polímero de injerto que se prepara en el procedimiento de polimerización en masa, disolución o suspensión en masa.

45 15. Composiciones según la reivindicación 7, en las que el polímero de injerto B se prepara en el procedimiento de polimerización en masa, disolución o suspensión en masa y el componente C es un polímero de injerto que se prepara en el procedimiento de polimerización en emulsión y en cuya preparación en la etapa de injerto o bien no se añadió ningún emulsionante o como emulsionante puede usarse un compuesto seleccionado del grupo de los ácidos alquil, aril o alquilarilsulfónicos o sales de estos compuestos, alquil, aril o alquilarilsulfatos, ácidos alquil, aril o alquilarilfosfóricos o sales de estos compuestos o una mezcla de varios de los compuestos previamente mencionados.

50 16. Composiciones según la reivindicación 7, en las que los componentes B y C son polímeros de injerto que se preparan en el procedimiento de polimerización en masa, disolución o suspensión en masa.

17. Uso de las composiciones según la reivindicación 1 a 16 para la preparación de cuerpos moldeados.

55 18. Cuerpos moldeados que contienen una composición según una de las reivindicaciones 1 a 16.

19. Cuerpos moldeados según la reivindicación 18 **caracterizados** porque el cuerpo moldeado es una parte de un automóvil, un vehículo sobre raíles, una aeronave o una embarcación.

60

65