



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 290 527**

51 Int. Cl.:

C08K 7/06 (2006.01)

C08K 7/18 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

H01B 1/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03782319 .2**

86 Fecha de presentación : **06.12.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1576046**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **21.09.2005**

54

Título: **Materiales termoplásticos conductores con negro de carbón y nanofibrillas de carbono.**

30

Prioridad: **19.12.2002 DE 102 59 498**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2008

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2008

73

Titular/es: **LANXESS Deutschland GmbH**
51369 Leverkusen, DE

72

Inventor/es: **Braig, Thomas;**
Joachimi, Detlev;
Vathauer, Marc y
Jeschke, Kurt

74

Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 290 527 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

Materiales termoplásticos conductores con negro de carbón y nanofibrillas de carbono.

5 La invención se refiere a materiales termoplásticos que contienen nanofibrillas de carbono y compuestos de carbono particulados.

Los plásticos eléctricamente conductores se necesitan para una pluralidad de aplicaciones, dándose actualmente prioridad a las siguientes aplicaciones:

10 - Evitar la carga antiestática, por ejemplo en embalajes, en sistemas de dosificación para aerosoles, polvos o líquidos y, por ejemplo, en componentes electrónicos como soportes para chips, donde debe evitarse la carga electrostática debido a motivos de seguridad.

15 - Apantallamiento electromagnético de aparatos eléctricos y unidades electrónicas, por ejemplo, en la técnica del automóvil, del tratamiento electrónico de datos, de comunicaciones y telecomunicaciones.

- Aprovechamiento de la reversibilidad electroquímica de los plásticos autoconductores, por ejemplo para baterías de polímeros o electrodos.

20 - Aprovechamiento de la conductividad eléctrica, por ejemplo, control de potencial en el cable, elementos conmutadores dependientes de la corriente, elementos calefactores o para la pintura electrostática de piezas de plástico. La pintura electrostática se ha impuesto en los últimos años en muchos campos, especialmente en la industria del automóvil. Un requisito básico lacadote la pintura electrostática es la posibilidad de poder aplicar cargas eléctricas sobre las piezas moldeadas que van a pintarse. Esto es fácil en metales, pero en materiales termoplásticos habituales normalmente no es posible de manera satisfactoria debido a su baja conductividad.

30 En muchas de estas aplicaciones mencionadas, como especialmente por ejemplo para evitar la carga estática, la pintura electrostática o el apantallamiento electromagnético, la conductividad superficial requerida puede crearse mediante aplicación de una capa conductora, como por ejemplo mediante metalizado, vaporización de metal, pintura o imprimación con un barniz o pintura de imprimación conductora. Sin embargo, la aplicación de la superficie conductora requiere trabajo y es costosa, ofrece fuentes de error adicionales y no puede aplicarse sin problemas para todas las geometrías, de manera que existe una gran necesidad de plásticos conductores que puedan utilizarse alternativamente a estos acabados superficiales.

35 En la pintura electrostática en el sector del automóvil se crea la conductividad necesaria, por ejemplo, mediante utilización de las denominadas pinturas de imprimación con aditivos conductores que se aplican antes de la pintura electrostática sobre las piezas moldeadas de plástico. La capa conductora así formada confiere al mismo tiempo la adherencia del plástico al barniz. También en este caso, los motivos principales para la demanda de plásticos eléctricamente conductores son la simplificación y el acortamiento del proceso, la reducción de fuentes de error y el ahorro de costes mediante el ahorro de la pintura de imprimación electrostática.

40 Para la obtención de materiales termoplásticos conductores se utilizan normalmente sustancias conductoras como por ejemplo negro de carbón, fibra de carbono, grafito, fibras y polvos metálicos; fibras de vidrio metalizadas o polímeros conductores con sistema de electrones conjugados como por ejemplo polianilina, poli-*para*-fenilenvinileno o politiafeno.

45 Además de la conductividad, especialmente en aplicaciones en el sector del automóvil, a los materiales termoplásticos también se les exigen grandes requisitos, como por ejemplo en lo referente a la calidad superficial de primera clase, alta tenacidad, baja densidad, alta fluidez y bajo precio. Como aditivo conductor, para los materiales termoplásticos se utiliza frecuentemente carbono en distintas modificaciones como por ejemplo negro de carbón, fibras de carbono, grafito o nanogرافito.

50 Al utilizar negro de carbón y fibras de carbono se produce frecuentemente, debido a la alta concentración necesaria, el empeoramiento de la calidad superficial, la tenacidad (por ejemplo, mediante cristalización acelerada en materiales termoplásticos parcialmente cristalinos) y la fluidez (por ejemplo, mediante tixotropía), porque comparativamente se necesitan altas concentraciones de negro de carbón para las conductividades requeridas (R.G. Gilg, "Ruß für leitfähige Kunststoffe" en: Elektrisch leitende Kunststoffe, Hrsg.: H.J. Mair, S. Roth, 2ª edición, editorial Carl Hanser, 1989, Munich, Viena, páginas 21-36).

60 Al utilizar nanofibrillas de carbono, como por ejemplo se ofrecen de la empresa Hyperion Catalysis, sólo deben añadirse comparativamente pequeñas cantidades para lograr conductividades suficientes (documentos USA5643502, WO-A01/36536). No obstante, la dispersión homogénea de las nanofibrillas de carbono en la matriz polimérica es muy difícil ya que el nanogرافito tiende a la formación de agregados. Esto limita en gran medida la utilización de nanogرافito o nanofibrillas de carbono y requiere esencialmente la utilización de mezclas madre. Adicionalmente, la disponibilidad del nanogرافito o nanofibrillas de carbono está fuertemente limitada por el costoso y muy caro proceso de obtención.

Por tanto, el objetivo consistió en fabricar materiales termoplásticos conductores que poseen una calidad superficial de primera clase, alta tenacidad, baja densidad, alta fluidez. Especialmente deberían desarrollarse masas moldeadas que son adecuadas para aplicaciones para la pintura electrostática en la zona interior y exterior del automóvil y/o para aplicaciones para evitar la carga antiestática.

En la literatura se conoce la adición de aditivos a materiales termoplásticos con distintas modificaciones del carbono para crear la conductividad, por ejemplo, compuestos de carbono particulados como negros de carbón o polvos de grafito o modificaciones de carbono con forma de fibra. Así, desde hace tiempo se conoce la obtención y las propiedades de negros de carbón conductores y la concentración de negro de carbón necesaria para la conductividad deseada (R.G. Gilg, "Ruß für leitfähige Kunststoffe" en: Elektrisch leitende Kunststoffe, Hrsg.: H.J. Mair, S. Roth, 2ª edición, editorial Carl Hanser, 1989, Munich, Viena, páginas 21-36). La utilización de negro de carbón en materiales termoplásticos para la creación de la conductividad para piezas moldeadas termoplásticas que pueden pintarse electrostáticamente para aplicaciones en el sector del automóvil se describe además en el documento US-A5484838.

Además de los compuestos de carbono particulados también pueden añadirse como aditivos de conductividad fibras de carbono, nanofibrillas de carbono embebidas. En el documento US-A5643502 se describe la obtención de nanofibrillas de carbono, así como su incorporación en materiales termoplásticos como poliamida, policarbonato o poliéster para dar mezclas madre o masas moldeadas. En el intervalo preferido se añade entre el 2 y 5% en peso de nanografito o nanofibrillas de carbono para la obtención de masas moldeadas termoplásticas conductoras, que a pesar de la conductividad destacan por una resistencia al impacto muy buena. En el documento WO-A01/36536 se describe la utilización de nanofibrillas de carbono en mezclas de poliamida-poli(éter de fenileno) para la obtención de masas moldeadas termoplásticas conductoras. Del documento EP-A-1052654 se conocen composiciones que se basan en poliolefinas que contienen grafito y nanotubos de carbono para la utilización en recubrimientos de cables semiconductores. De los documentos US-A5484838 y JP2002097375A se conocen composiciones que no contienen carbono particulado.

Se encontró de manera sorprendente que en la utilización simultánea de nanofibrillas de carbono y compuestos de carbono particulados se obtiene un perfil de propiedades en el que se combinan buena fluidez con baja resistencia superficial. En esto se obtienen masas moldeadas conductoras que destacan además por una calidad superficial muy buena y alta tenacidad.

Las masas moldeadas según la invención son adecuadas de manera excelente, por ejemplo, para la pintura electrostática o para la utilización en aplicaciones en las que deba evitarse una carga electrostática.

Objeto de la invención son composiciones que contienen

A) 99,6 a 10, preferiblemente de 99,5 a 40, más preferiblemente de 99,0 a 55 partes en peso de al menos un material termoplástico

B) 0 a 50, preferiblemente de 0 a 35, preferiblemente de 2 a 35, con especial preferencia de 5 a 25 partes en peso de al menos un polímero elástico como el caucho,

C) 0,2 a 10,0, preferiblemente de 0,5 a 5,0, con especial preferencia de 1,0 a 3,0, lo más preferido de 1,5 a 2,5 partes en peso de fibras de carbono o nanofibrillas de carbono,

D) 0,2 a 10,0, preferiblemente de 0,5 a 8,0, con especial preferencia de 1,0 a 5,0, lo más preferido de 1,5 a 4,0 partes en peso de al menos un compuesto de carbono particulado, preferiblemente negro de carbón o polvo de grafito, que es adecuado como aditivo de conductividad,

E) 0 a 50, preferiblemente de 2 a 40, con especial preferencia de 5 a 30 partes en peso de al menos una carga y/o agente de refuerzo, caracterizado porque como material termoplástico se utiliza policarbonatos, poliamidas, poliésteres o mezclas de dos de estos materiales termoplásticos, preferiblemente una mezcla de poli(tereftalato de alquilen) y policarbonato.

Como componente A, las composiciones según la invención contienen como materiales termoplásticos policarbonatos, poliamidas como por ejemplo poliamida 6 o poliamida 6,6, poliésteres como por ejemplo poli(tereftalato de alquilen), por ejemplo, poli(tereftalato de butileno) o poli(tereftalato de etileno). Según la invención, como componente A también puede utilizarse preferiblemente una mezcla de dos o varios materiales termoplásticos. Se prefieren especialmente mezclas que comprenden policarbonato y poliéster, como por ejemplo mezclas de policarbonato/poli(tereftalato de butileno) o mezclas de policarbonato/poli(tereftalato de etileno).

Como componente A se utilizan preferiblemente poliamidas. Las poliamidas según la invención también pueden obtenerse según distintos procedimientos y sintetizarse a partir de subunidades muy diferentes y en caso de aplicación especial se dotan solas o en combinación con coadyuvantes de tratamiento, estabilizadores, componentes poliméricos de aleación (por ejemplo elastómeros) o también materiales de refuerzo (como por ejemplo cargas minerales o fibras de vidrio) para dar materiales con combinaciones de propiedades especialmente ajustadas. También son adecuadas mezclas con proporciones de otros polímeros, por ejemplo, de polietileno, polipropileno, ABS, en los que dado el caso pueden utilizarse uno o varios compatibilizadores. Las propiedades de las poliamidas pueden mejorarse mediante

ES 2 290 527 T3

adición de elastómeros, por ejemplo, en cuanto a la resistencia al impacto de, por ejemplo, poliamidas reforzadas. La pluralidad de las posibilidades de combinación hace posible un gran número de productos con las propiedades más diferentes.

5 Se conoce una pluralidad de modos de proceder para la obtención de poliamidas en los que, dependiendo del producto final deseado, se utilizan diferentes subunidades de monómeros, distintos reguladores de cadena para ajustar un peso molecular al que se aspira o también monómeros con grupos reactivos para los tratamientos posteriores previstos.

10 La mayoría de los procedimientos técnicamente relevantes para la obtención de poliamidas transcurren mediante policondensación en la masa fundida. En este marco, como policondensación también se entiende la polimerización hidrolítica de lactamas.

15 Poliamidas preferidas son poliamidas parcialmente cristalinas que pueden obtenerse partiendo de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o lactamas con por lo menos 5 miembros de anillo o aminoácidos correspondientes.

20 Como productos de partida se consideran ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o aromáticos como ácido adípico, ácido 2,2,4- y 2,4,4-trimetiladípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, diaminas alifáticas y/o aromáticas como por ejemplo tetrametilendiamina, hexametilendiamina, 1,9-nonanodiamina, 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, los diamino-diciclohexilmetanos isoméricos, diaminodiclohexilpropanos, bis-aminometilciclohexano, fenilendiaminas, xililendiaminas, aminoácidos como por ejemplo ácido aminocaproico o las lactamas correspondientes. Se incluyen copoliamidas de varios de los monómeros mencionados.

25 Se prefieren especialmente caprolactamas, de manera muy especialmente preferida se utiliza ϵ -caprolactama.

Además, son especialmente adecuados la mayoría de los compuestos basados en PA6, PA66 y otras poliamidas o copoliamidas alifáticas o/y aromáticas en los que a un grupo poliamida en la cadena polimérica le corresponden de 3 a 11 grupos metileno.

30 Las poliamidas obtenidas según la invención también pueden utilizarse en mezcla con otras poliamidas y/u otros polímeros.

A las poliamidas pueden añadirse aditivos habituales como por ejemplo agentes de desmoldeo, estabilizadores y/o agentes de fluidez en la masa fundida o aplicarse sobre la superficie.

35 Como componente A también pueden utilizarse preferiblemente poliésteres parcialmente aromáticos. Los poliésteres parcialmente aromáticos según la invención se seleccionan del grupo de derivados de poli(tereftalatos de alquilenos), preferiblemente se seleccionan del grupo de los poli(tereftalatos de etileno), los poli(tereftalatos de trimetileno) y los poli(tereftalatos de butileno), con especial preferencia de poli(tereftalato de butileno), de manera muy especialmente preferida de poli(tereftalato de butileno).

Por poliésteres parcialmente aromáticos se entienden materiales que, además de partes de moléculas aromáticas, también contienen partes de moléculas alifáticas.

45 En el sentido de la invención, poli(tereftalatos de alquilenos) son productos de reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados reactivos (por ejemplo ésteres dimetílicos o anhídridos) y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos y mezclas de estos productos de reacción.

50 Los poli(tereftalatos de alquilenos) preferidos pueden obtenerse a partir de ácido tereftálico (o sus derivados reactivos) y dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 a 10 átomos de C según procedimientos conocidos (Kunststoff-Handbuch, tomo VIII, página 695 y siguientes, editorial Karl-Hanser, Munich 1973).

55 Los poli(tereftalatos de alquilenos) preferidos contienen al menos el 80, preferiblemente el 90% en mol, referido al ácido dicarboxílico, de restos de ácido tereftálico y al menos el 80, preferiblemente al menos el 90% en mol, referido al componente de diol, de restos de etilenglicol y/o 1,3-propanodiol y/o 1,4-butanodiol.

60 Los poli(tereftalatos de alquilenos) preferidos pueden contener, además de 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, como restos de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftalin-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, adípico, sebácico, ácido azelaico, ácido ciclohexanodiacético, ácido ciclohexanodicarboxílico.

65 Los poli(tereftalatos de alquilenos) preferidos pueden contener, además de restos de glicol de etileno o 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol, hasta el 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-etil-1,3-propanodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 3-metil-2,4-pentanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol y 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 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-hidroxiopropoxifenil)-propano (documentos DE-A2407674, 2407776, 2715932).

Los poli(tereftalatos de alquilenos) pueden ramificarse mediante incorporación de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes tri o tetraivalentes o ácidos carboxílicos tri o tetrabásicos como se describen, por ejemplo, en los documentos DE-A1900270 y US-A3692744. Ejemplos de agentes de ramificación preferidos son ácido trimésico, ácido trimelítico, trimetiloetano y trimetilolpropano y pentaeritritol.

Es recomendable no usar más del 1% en mol de agente de ramificación, referido al componente de ácido.

Se prefieren especialmente poli(tereftalatos de alquilenos) (poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno)) que se han obtenido solamente a partir de ácido tereftálico y sus derivados reactivos (por ejemplo sus ésteres dialquílicos) y etilenglicol y/o 1,3-propanodiol y/o 1,4-butanodiol y mezclas de estos poli(tereftalatos de alquilenos).

Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos también son copoliésteres que se obtienen a partir de al menos dos de los componentes de ácido anteriormente mencionados y/o de al menos dos de los componentes de alcohol anteriormente mencionados, copoliésteres con especial preferencia son de poli(tereftalatos de etilenglicol/1,4-butanodiol).

Los poli(tereftalatos de alquilenos) poseen en general una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,4 a 1,5, preferiblemente de 0,5 a 1,3, medida respectivamente en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25°C.

Los poliésteres obtenidos según la invención también pueden utilizarse en mezcla con otros poliésteres y/u otros polímeros.

A los poliésteres pueden añadirse aditivos habituales como por ejemplo agentes de desmoldeo, estabilizadores y/o agentes de fluidez en la masa fundida o aplicarse sobre la superficie.

Como componente A también pueden utilizarse preferiblemente según la invención policarbonatos o una mezcla de policarbonatos.

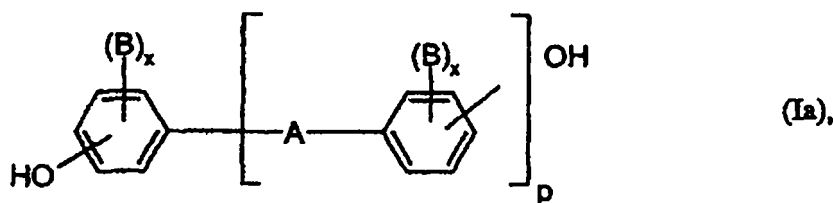
Polycarbonatos preferidos son aquellos homopolycarbonatos y copolycarbonatos basados en bisfenoles de fórmula general (I),



en la que

Z es un resto orgánico divalente con 6 a 30 átomos de C que contiene uno o varios grupos aromáticos.

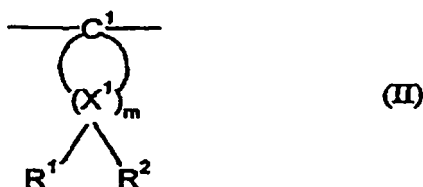
Se prefieren bisfenoles de fórmula (Ia)

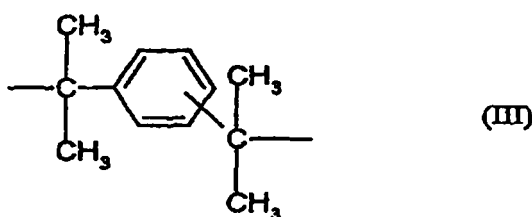


en los que

A es un enlace sencillo, alquileo C₁-C₅, alquilideno C₂-C₅, cicloalquilideno C₅-C₆, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, arileno C₆-C₁₂, al que pueden estar condensados otros anillos aromáticos, dado el caso que contienen heteroátomos,

o un resto de fórmula (II) o (III)





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

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

p 1 ó 0, y

R^1 y R^2 puede elegirse individualmente para cada X^1 , independientemente entre sí, de hidrógeno o alquilo C_1-C_6 , preferiblemente hidrógeno, metilo o etilo,

X^1 significa carbono y

m un número entero de 4 a 7, preferiblemente 4 ó 5, con la condición de que en al menos un átomo X^1 , R^1 y R^2 son simultáneamente alquilo.

Ejemplos de bisfenoles según la fórmula general (I) son bisfenoles que pertenecen a los siguientes grupos: dihidroxidifenilos, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos, indanbisfenoles, sulfuros de bis-(hidroxifenilo), éteres bis-(hidroxifenílicos), bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos y α,α' -bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos.

También son ejemplos de bisfenoles según la fórmula general (I) los derivados de los bisfenoles mencionados que son accesibles, por ejemplo, mediante alquilación o halogenación de los anillos aromáticos de los bisfenoles mencionados.

Ejemplos de bisfenoles según la fórmula general (I) son especialmente los siguientes compuestos: hidroquinona, resorcinol, 4,4'-dihidroxidifenilo, sulfuro de bis-(4-hidroxifenilo), bis-(4-hidroxifenil)sulfona, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfona, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-p/m-diisopropilbenceno, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenil-etano, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3-metilciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3-dimetilciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-4-metilciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (es decir, bisfenol A), 2,2-bis-(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, α,α' -bis-(4-hidroxifenil)-o-diisopropilbenceno, α,α' -bis-(4-hidroxifenil)-m-diisopropilbenceno (es decir, bisfenol M), α,α' -bis-(4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno e indanbisfenol.

Policarbonatos especialmente preferidos son el homopolicarbonato basado en bisfenol A, el homopolicarbonato basado en 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y los copolicarbonatos basados en ambos monómeros bisfenol A y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

Los bisfenoles descritos según la fórmula general (I) pueden obtenerse según procedimientos conocidos, por ejemplo, a partir de los fenoles y cetonas correspondientes.

Los bisfenoles mencionados y los procedimientos para su obtención se describen, por ejemplo, en la monografía H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, tomo 9, páginas 77-98, Interscience Publishers, Nueva York, Londres, Sidney, 1964, y en el documento US-A3028635. 1,1-Bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y su obtención se describe, por ejemplo, en el documento US-A4982014.

Los indanbisfenoles y su obtención se describen, por ejemplo, en los documentos US-A3288864, en JP-A60035150 y en US-A4334106. Los indanbisfenoles pueden obtenerse, por ejemplo, a partir de isopropenilfenol o sus derivados o de dímeros de isopropenilfenol o sus derivados en presencia de un catalizador de Friedel-Craft en disolventes orgánicos.

Los policarbonatos pueden obtenerse según procedimientos conocidos. Procedimientos adecuados para la obtención de policarbonatos son, por ejemplo, la obtención a partir de bisfenoles con fosgeno según el procedimiento de interfase o a partir de bisfenoles con fosgeno según el procedimiento en fase homogénea, el denominado procedimiento con piridina, o a partir de bisfenoles con ésteres del ácido carbónico según el procedimiento de transesterificación en masa fundida. Estos procedimientos de obtención se describen, por ejemplo, en H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, tomo 9, páginas 31-76, Interscience Publishers, Nueva York, Londres, Sidney,

1964. Los procedimientos de obtención mencionados también se describen en D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, H. Nouvertne, "Polycarbonates" en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, volumen 11, segunda edición, 1988, páginas 648 a 718 y en U. Grigo, K. Kircher y P.R. Müller "Polycarbonate" en Becker, Braun, Kunststoff-Handbuch, tomo 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, editorial Carl Hanser, Munich, Viena 1992, páginas 117 a 299 y en D.C. Prevorsek, B.T. Debona y Y. Kesten, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey 07960, "Synthesis of Poly(ester carbonate) Copolymers" en Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, volumen 19, 75-90 (1980).

El procedimiento de transesterificación en masa fundida se describe especialmente en H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, tomo 9, páginas 44 a 51, Interscience Publishers, Nueva York, Londres, Sidney, 1964, así como en los documentos DE-A1031512, US-A3022272, US-A5340905 y US-A5399659.

En la obtención de policarbonato se utilizan preferiblemente materias primas y coadyuvantes con un bajo grado de impurezas. Especialmente en la obtención según el procedimiento de transesterificación en masa fundida, los bisfenoles utilizados y los derivados de ácido carbónico utilizados deben estar lo más libres posibles de iones alcalinos e iones alcalinotérreos. Materias primas puras de este tipo pueden obtenerse, por ejemplo, recristalizando, lavando o destilando los derivados de ácido carbónico, por ejemplo éster del ácido carbónico, y los bisfenoles.

Los policarbonatos adecuados según la invención tienen preferiblemente un peso molecular promedio en peso (Pm), que puede determinarse, por ejemplo, mediante ultracentrifugación o medición de luz dispersa, de 10 000 a 200 000 g/mol. Con especial preferencia tienen un peso molecular promedio en peso de 12 000 a 80 000 g/mol, se prefiere especialmente de 20 000 a 35 000 g/mol.

El peso molecular medio de los policarbonatos según la invención puede ajustarse de manera conocida, por ejemplo, mediante una cantidad correspondiente de interruptores de cadena. Los interruptores de cadena pueden utilizarse por separado o como mezcla de distintos interruptores de cadena.

Interruptores de cadena adecuados son tanto monofenoles como ácidos monocarboxílicos. Monofenoles adecuados son, por ejemplo, fenol, p-clorofenol, p-terc.-butilfenol, cumilfenol o 2,4,6-tribromofenol, así como alquilfenoles de cadena larga, como por ejemplo, 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol o monoalquilfenoles o dialquilfenoles con 8 a 20 átomos de C en total en los sustituyentes de alquilo, como por ejemplo, 3,5-di-terc.-butilfenol, p-terc.-octilfenol, p-dodecilfenol, 2-(3,5-dimetil-heptil)-fenol o 4-(3,5-dimetil-heptil)-fenol. Ácidos monocarboxílicos adecuados son ácido benzoico, ácidos alquilbenzoicos y ácidos halogenobenzoicos.

Interruptores de cadena preferidos son fenol, p-terc.-butilfenol, 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol y cumilfenol.

La cantidad de interruptores de cadena asciende a preferiblemente entre el 0,25 y 10% en mol, referido a la suma de los bisfenoles respectivamente utilizados.

Los policarbonatos adecuados según la invención pueden ramificarse de manera conocida y, concretamente, preferiblemente mediante la incorporación de ramificadores trifuncionales o más de trifuncionales. Ramificadores adecuados son, por ejemplo, aquellos con tres o más de tres grupos fenólicos o tales con tres o más de tres grupos ácido carboxílico.

Ramificadores adecuados son, por ejemplo, floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-2-hepteno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tris-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis-[4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, 2,6-bis-(2-hidroxil-5'-metil-bencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, éster del ácido hexa-(4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenil)-tereftálico, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, tetra-(4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenoxi)-metano y 1,4-bis-(4',4'')-dihidroxitriifenil)-metilbenceno, así como ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido trimésico, cloruro de cianuro, 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol, tricloruro del ácido trimésico y α,α',α'' -tris-(4-hidroxifenil)-1,3,5-triisopropilbenceno.

Ramificadores preferidos son 1,1,1-tris-(4-hidroxifenil)-etano y 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

La cantidad del ramificador que dado el caso va a utilizarse asciende a preferiblemente del 0,05% en mol al 2% en mol, referido a moles de bisfenoles utilizados.

Los ramificadores pueden colocarse previamente, por ejemplo, en el caso de la obtención del policarbonato según el procedimiento de interfase, con los bisfenoles y los interruptores de cadena en la fase alcalina acuosa o añadirse disueltos en un disolvente orgánico junto con los derivados de ácido carbónico. En caso del procedimiento de transesterificación, los ramificadores se dosifican preferiblemente junto con los compuestos dihidroxiaromáticos o bisfenoles.

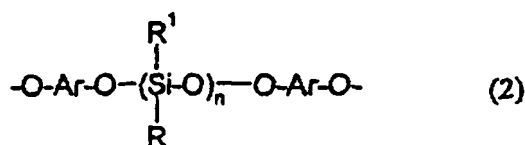
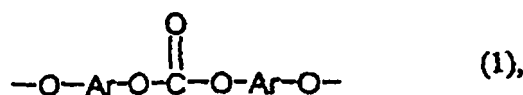
Catalizadores que van a utilizarse preferiblemente en la obtención de policarbonato según el procedimiento de transesterificación en masa fundida son las sales de amonio y sales de fosfonio conocidas en la bibliografía (véanse, por ejemplo, los documentos US-A3442864, JP-A4742/72, US-A5399659 y DE-A19539290).

También pueden usarse copolicarbonatos. En el sentido de la invención, copolicarbonatos son especialmente copolímeros de bloque de polidiorganosiloxano-policarbonato cuya peso molecular promedio en peso (Pm) asciende preferiblemente a de 10 000 a 200 000 g/mol, con especial preferencia de 20 000 a 80 000 g/mol (determinado mediante cromatografía en gel después del calibrado previo mediante medición de la dispersión de la luz o ultracentrifugación).

El contenido de unidades estructurales de carbonato aromático en los copolímeros de bloque de polidiorganosiloxano-policarbonato asciende preferiblemente a del 75 al 97,5% en peso, con especial preferencia del 85 al 97% en peso. El contenido de unidades estructurales de polidiorganosiloxano en los copolímeros de bloque de polidiorganosiloxano-policarbonato asciende preferiblemente a del 25 al 2,5% en peso, con especial preferencia del 15 al 3% en peso. Los copolímeros de bloque de polidiorganosiloxano-policarbonato pueden obtenerse, por ejemplo, partiendo de polidiorganosiloxanos que contienen grupos terminales α,ω -bishidroxiariloxi con un grado de polimerización medio de preferiblemente $P_n = 5$ a 100, con especial preferencia $P_n = 20$ a 80.

Los polímeros de bloque de polidiorganosiloxano-policarbonato también pueden ser una mezcla de copolímeros de bloque de polidiorganosiloxano-policarbonato con policarbonatos termoplásticos habituales sin polisiloxano, en los que el contenido total de unidades estructurales de polidiorganosiloxano en esta mezcla asciende preferiblemente a del 2,5 al 25% en peso.

Tales copolímeros de bloque de polidiorganosiloxano-policarbonato se caracterizan porque en la cadena polimérica contienen, por una parte, unidades estructurales de carbonato aromático (1) y, por otra parte, polidiorganosiloxanos que contienen grupos terminales ariloxi (2),



en los que

Ar son restos aromáticos difuncionales iguales o distintos y

R y R' son iguales o distintos y significan alquilo lineal, alquilo ramificado, alqueno, alquilo lineal halogenado, alquilo ramificado halogenado, arilo o arilo halogenado, preferiblemente metilo, y

n significa el grado de polimerización medio de preferiblemente 5 a 100, con especial preferencia de 20 a 80.

Alquilo es en la fórmula (2) precedente preferiblemente alquilo C₁-C₂₀, alqueno es en la fórmula (2) precedente preferiblemente alqueno C₂-C₆; arilo es en la fórmula (2) precedente preferiblemente arilo C₆-C₁₄. Halogenado significa en la fórmula precedente parcialmente o completamente clorado, bromado o fluorado.

Ejemplos de alquilos, alquenos, arilos, alquilos halogenados y arilos halogenados son metilo, etilo, propilo, n-butilo, terc.-butilo, vinilo, fenilo, naftilo, clorometilo, perfluorobutilo, perfluorooctilo y clorofenilo.

Copolímeros de bloque de polidiorganosiloxano-policarbonato de este tipo y su obtención se describen, por ejemplo, en los documentos US-A3189662, US-A3821325 y US-A3832419.

Los copolímeros de bloque de polidiorganosiloxano-policarbonato preferidos pueden obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar polidiorganosiloxanos que contienen grupos terminales α,ω -bishidroxiariloxi junto con otros bisfenoles, dado el caso con uso conjunto de ramificadores en las cantidades habituales, por ejemplo según el procedimiento de dos interfases (como se describe, por ejemplo, en H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, tomo 9, páginas 31-76, Interscience Publishers, Nueva York, Londres, Sidney, 1964). Los polidiorganosiloxanos que contienen grupos terminales α,ω -bishidroxiariloxi usados como reactante para esta síntesis y su obtención se describen, por ejemplo, en el documento US-A3419634.

A los policarbonatos pueden añadirse aditivos habituales como por ejemplo agentes de desmoldeo, estabilizadores y/o agentes de fluidez en la masa fundida o aplicarse sobre la superficie. Los policarbonatos usados ya contienen preferiblemente agentes de desmoldeo antes de la mezcla con los otros componentes de las masas moldeadas según la invención.

ES 2 290 527 T3

Como componente A también pueden utilizarse expresamente según la invención combinaciones de distintos materiales termoplásticos como por ejemplo preferiblemente PC/poli(tereftalato de alquilenos), PC/PBT, PC/PET, PBT/PA, PET/PA, PBT/PS, PET/ES, PA/PS. Se prefieren especialmente las mezclas PC/poli(tereftalato de alquilenos) como PC/PBT y PC/PET. Lo más preferido son las mezclas de PC/poli(tereftalato de alquilenos) como PC/PBT y PC/PET en las que la relación de peso PC: poli(tereftalato de alquilenos) está en el intervalo de 3:1 a 1:3, preferiblemente en el intervalo de 1:1 a 1:2,5.

Como componente B), las composiciones según la invención contienen un polímero o una mezcla de dos o más polímeros elásticos como el caucho diferentes con una temperatura de transición vítrea inferior a -5°C , preferiblemente inferior a -15°C , más preferiblemente inferior a -30°C , lo más preferido inferior a -50°C , que frecuentemente también se denominan modificadores de la resistencia al impacto, elastómeros o cauchos.

En el caso del componente B) según la invención se trata en general de copolímeros, preferiblemente de copolímeros de injerto de al menos dos, preferiblemente tres de los siguientes monómeros: estireno, acrilonitrilo, butadieno, éster del ácido acrílico o metacrílico de alcoholes con 1 a 18 átomos de C como componente de alcohol, acetato de vinilo, etileno, propileno, 1,3-butadieno, isobuteno, isopreno y/o cloropreno. Los polímeros de este tipo del componente D) se describen, por ejemplo, en "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), tomo 14/1, editorial Georg Thieme, Stuttgart 1961, páginas 392-406 y en C.B. Bucknall, "Thougtened Plastics", Appl. Science Publishers, Londres 1977. En el caso de los copolímeros de injerto se injertan sobre un núcleo de al menos una capa externa.

Los copolímeros de injerto utilizados preferiblemente como componente B) se obtienen, por ejemplo, mediante reacción de injerto de estireno, acrilonitrilo y/o metacrilato de metilo sobre una base de injerto de 1,3-butadieno, isopreno, acrilato de n-butilo, estireno y/o acrilato de 2-etilhexilo, más preferiblemente mediante reacción de injerto de acrilonitrilo, estireno y/o metacrilato de metilo sobre una base de injerto de 1,3-butadieno, isopreno, acrilato de n-butilo, estireno y/o acrilato de 2-etilhexilo.

Según la invención se prefieren especialmente copolímeros de injerto, en los que metacrilato de metilo o una mezcla de metacrilato de metilo y estireno se injertan sobre una base de injerto basada en 1,3-butadieno o sobre una base de injerto de una mezcla de 1,3-butadieno y estireno, que también se denominan cauchos MBS (metacrilato de metilo-butadieno-estireno). Según la invención también se prefieren especialmente copolímeros de injerto, en los que acrilonitrilo o una mezcla de acrilonitrilo y estireno se injertan sobre una base de injerto basada en 1,3-butadieno o sobre una base de injerto de una mezcla de 1,3-butadieno y estireno, que también se denominan cauchos ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno).

Como componente B) también se utilizan preferiblemente copolímeros de injerto, en los que acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de etilo, acrilato de metilo, 1,3-butadieno, isopreno y/o acrilato de 2-etilhexilo se injertan sobre una base de injerto de 1,3-butadieno, isopreno, acrilato de n-butilo, estireno y/o acrilato de 2-etilhexilo.

Expresamente, las mezclas de monómeros que se injertan sobre la base de injerto, también con grupos reactivos adicionales, como por ejemplo grupos epoxi o glicidilo, carboxilo, anhídrido de ácido carboxílico, amino y/o amida, pueden comprender monómeros funcionalizados con un doble enlace etilénico, como por ejemplo acilamida, metacrilamida, acrilato de (N,N-dimetilamino)etilo, preferiblemente ácido maleico, ácido fumárico, anhídrido del ácido maleico, éter alilglicidílico, éter vinilglicidílico, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo.

Según la invención también pueden incluirse por polimerización monómeros reticulantes en la base de injerto y/o en las capas externas, como por ejemplo divinilbenceno, ftalato de dialilo, acrilato de dihidrodiciclopentadieno y/o 1,3-butadieno.

Además, también pueden utilizarse los denominados monómeros reticulantes de injerto que poseen al menos dos dobles enlaces polimerizables, en los que los dobles enlaces se polimerizan en la polimerización con distintas velocidades. Un doble enlace se polimeriza preferiblemente con aproximadamente la velocidad de los monómeros habituales; por el contrario, el otro u otros dobles enlaces claramente más lentos, de manera que de esto resulta una cierta proporción de dobles enlaces en el caucho. En el injerto de otra fase pueden reaccionar partes de estos dobles enlaces con los monómeros de injerto y con ello unirse la fase injertada de manera parcialmente química a la base de injerto. En este punto son de mencionar a modo de ejemplo ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados como acrilato de alilo, metacrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo o compuestos mencionados en el documento US-A 4148846.

Además, el componente B) comprende preferiblemente un polímero de injerto o una mezcla de dos o más polímeros de injerto diferentes con una base de injerto basada en acrilatos con una temperatura de transición vítrea inferior a -5°C (tales polímeros de injerto se denominan en general cauchos acrílicos y son conocidos para el experto) o un polímero de bloque o una mezcla de dos o más polímeros de bloque elásticos diferentes, especialmente polímeros de dos o tres bloques basados en compuestos aromáticos de vinilo y dienos, o mezclas de polímeros de injerto y polímeros de bloque elásticos.

Los cauchos acrílicos ya mencionados que también pueden utilizarse preferiblemente como componente B) comprenden preferiblemente copolímeros de injerto con propiedades elásticas de caucho que pueden obtenerse esencialmente a partir de al menos 2 de los siguientes monómeros: éster del ácido (met)acrílico con 1 a 18 átomos de C en el

ES 2 290 527 T3

componente de alcohol, cloropreno, 1,3-butadieno, isopreno, estireno, acrilonitrilo, etileno, propileno y acetato de vinilo, en los que la base de injerto contiene al menos un éster del ácido (met)acrílico, también polímeros, como también se describe, por ejemplo, en "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), tomo 14/1, editorial Georg Thieme, Stuttgart 1961, páginas 393-406 y en C.B. Bucknall, "Thoughened Plastics", Appl. Science Publishers, Londres 1977.

Los polímeros B) preferidos están parcialmente reticulados y poseen contenidos de gel superiores al 5% en peso, preferiblemente al 20% en peso, preferiblemente superiores al 40% en peso, especialmente superiores al 60% en peso.

Cauchos acrílicos preferidos como componente B) son copolímeros de injerto que contienen

B.1) 95 al 5, preferiblemente del 10 al 80% en peso, referido al componente B, de soporte de injerto basado en al menos un monómero polimerizable etilénicamente insaturado como monómero de injerto, y

B.2) 5 al 95, preferiblemente del 20 al 90% en peso, referido al componente B, de caucho acrílico con una temperatura de transición vítrea $< -10^{\circ}\text{C}$, preferiblemente $< -20^{\circ}\text{C}$ como base de injerto. B.2) puede contener con especial preferencia polímeros de ésteres del ácido acrílico o ésteres del ácido metacrílico que pueden contener hasta el 40% en peso, referido a B.2), de otros monómeros etilénicamente insaturados.

Los cauchos acrílicos según D.2 son preferiblemente polímeros de ésteres alquílicos del ácido acrílico o ésteres alquílicos del ácido metacrílico, dado el caso con hasta el 40% en peso, referido a D.2, de otros monómeros polimerizables etilénicamente insaturados. A los ésteres del ácido acrílico o ésteres del ácido metacrílico preferidos pertenecen éster alquílico $\text{C}_1\text{-C}_8$, especialmente éster metílico, etílico, butílico, n-octílico y 2-etilhexílico; así como ésteres halogenoalquílicos, preferiblemente ésteres halogenoalquílicos $\text{C}_1\text{-C}_8$ como acrilato de cloroetilo, así como mezclas de estos monómeros.

Ésteres alquílicos del ácido acrílico y ésteres alquílicos del ácido metacrílico son preferiblemente ésteres del ácido acrílico o ácido metacrílico con alcoholes monovalentes con 1 a 18 átomos de C. Se prefieren especialmente éster metílico, éster etílico y éster propílico del ácido metacrílico, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo y metacrilato de t-butilo.

Los monómeros de injerto del soporte de injerto D.1 se seleccionan preferiblemente de al menos un monómero, preferiblemente 2 ó 3 monómeros del grupo compuesto por estireno, α -metilestireno, estirenos sustituidos en el núcleo de halógeno o metilo, éster alquílico $\text{C}_1\text{-C}_8$ del ácido (met)acrílico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, anhídrido del ácido maleico, maleinimidas alquil $\text{C}_1\text{-C}_4$ o fenil-N-sustituidas o mezclas de éstos.

Copolímeros de injerto B) especialmente preferidos comprenden polímeros de injerto de:

B.1) 5 a 95, preferiblemente de 10 a 80, especialmente de 30 a 80 partes en peso de una mezcla de

B.1.1 50 al 99, preferiblemente del 65 al 90% en peso de metacrilato de metilo, estireno, α -metilestireno, estirenos sustituidos en el núcleo de halógeno o metilo o mezclas de estos compuestos y

B.1.2 1 al 50, preferiblemente del 35 al 10% en peso de metacrilato de metilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, anhídrido del ácido maleico, maleinimidas alquil $\text{C}_1\text{-C}_4$ o fenil-N-sustituidas o mezclas de estos compuestos sobre

B.2) 5 a 95, preferiblemente de 20 a 90, especialmente de 20 a 70 partes en peso de polímero sobre base de acrilato de alquilo con una temperatura de transición vítrea inferior a -10°C , preferiblemente menor de -20°C ,

en los que la suma de las partes en peso de B.1) y B.2) da 100.

Especialmente se prefieren copolímeros de injerto B) que pueden obtenerse mediante reacción de injerto de

α 10 al 70, preferiblemente del 15 al 50, especialmente del 20 al 40% en peso, referido al polímero de injerto D, de al menos un éster del ácido (met)acrílico o del 10 al 70, preferiblemente del 15 al 50, especialmente del 20 al 40% en peso de una mezcla del 10 al 50, preferiblemente del 20 al 35% en peso, referido a la mezcla, de acrilonitrilo o éster del ácido (met)acrílico y del 50 al 90, preferiblemente del 65 al 80% en peso, referido a la mezcla, de estireno, como soporte de injerto D.1 sobre

β 30 al 90, preferiblemente del 50 al 85, especialmente del 60 al 80% en peso, referido al copolímero de injerto B), de una base de injerto B.2), del 70 al 100% en peso de al menos un acrilato de alquilo con 1 a 8 átomos de C en el resto alquilo, preferiblemente acrilato de n-butilo y/o acrilato de metil-n-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo, especialmente acrilato de n-butilo como único acrilato de alquilo, del 0 al 30, preferiblemente del 0 al 15% en peso de otro monómero copolimerizable monoetilénicamente insaturado, como butadieno, isopreno, estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo o éter vinilmetílico o sus mezclas, del 0 al 5% en peso de un monómero copolimerizable, polifuncional, preferiblemente bi y trifuncional que produce reticulación, en el que los datos de peso se refieren al peso total de la base de injerto.

Polímeros de injerto B) preferidos basados en cauchos acrílicos son, por ejemplo, bases B.2) injertadas con ésteres alquídicos del ácido (met)acrílico y/o estireno y/o acrilonitrilo. Los cauchos acrílicos basados en acrilato de n-butilo se prefieren especialmente como base de injerto B.2).

5 Polímeros de injerto B) especialmente preferidos basados en cauchos acrílicos son especialmente aquellos que contienen menos del 5% en peso de unidades de poliestireno, preferiblemente menos del 1% en peso de unidades de poliestireno, referido el peso total del injerto, se prefiere especialmente ninguna unidad de poliestireno.

El componente B) también puede ser una mezcla de distintos copolímeros de injerto.

10

La proporción de gel de la base de injerto β asciende en general a al menos el 20% en peso, preferiblemente el 40% en peso (medida en tolueno) y el grado de injerto G en general a de 0,15 a 0,55.

15 El diámetro medio de partícula del copolímero de injerto del componente B) asciende preferiblemente a de 0,01 a $2\ \mu\text{m}$, más preferiblemente de 0,05 a 1,0, con especial preferencia de 0,1 a 0,08, especialmente de 0,1 a $0,4\ \mu\text{m}$.

20 El diámetro medio de partícula se determina mediante dimensionado de una cantidad representativa (aproximadamente 50) de partículas, por ejemplo, de fotografías con microscopio electrónico (TEM) de secciones ultrafinas de las masas moldeadas según la invención, se tratan con OsO_4 y RuO_4 .

25 El tamaño medio de partícula d_{50} determinado mediante ultracentrifugación (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. y Z. Polymere 250 (1972), 782-796) es el diámetro por encima y por debajo del cual están respectivamente el 50% en peso de las partículas. El tamaño medio de partícula d_{50} de los polímeros de injerto B) asciende preferiblemente a de 0,1 a $0,6\ \mu\text{m}$.

30 El contenido de gel de la base de injerto D.2 se determina a 25°C en dimetilformamida (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I y II, editorial Georg Thieme, Stuttgart 1977).

El gado de injerto G significa la relación de peso de monómeros de injerto injertados respecto a la base de injerto y es adimensional.

35 Para reticular preferiblemente los polímeros B) basados en cauchos acrílicos pueden copolimerizarse monómeros con más de un doble enlace polimerizable. Ejemplos preferidos de monómeros reticulantes son ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados con 3 a 8 átomos de C y alcoholes monovalentes insaturados con 3 a 12 átomos de C o polioles saturados con 2 a 4 grupos OH y de 2 a 20 átomos de C, como por ejemplo dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo; compuestos heterocíclicos varias veces insaturados, como por ejemplo cianurato de trivinilo y trialilo; compuestos vinílicos polifuncionales, como di y trivinilbencenos; pero también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo. Los monómeros reticulantes preferidos son metacrilato de alilo, dimetilacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que presentan al menos 3 grupos etilénicamente insaturados. Monómeros reticulantes especialmente preferidos son los monómeros cíclicos cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, cianurato de trivinilo, triacriloilhexahidro-s-triazina, trialilbencenos, éster del ácido acrílico del alcohol triclododecenílico.

40 La cantidad de monómeros reticulantes asciende preferiblemente a del 0,02 al 5, especialmente del 0,05 al 2% en peso, referido a la base de injerto B.2.

45 En el caso de monómeros cíclicos que van reticularse con al menos 3 grupos etilénicamente insaturados es ventajoso limitar la cantidad a menos del 1% en peso de la base de injerto B.2.

50 Los polímeros de injerto B) pueden obtenerse según procedimientos conocidos como procedimientos en masa, suspensión, emulsión o masa-suspensión.

Como es sabido, como en la reacción de injerto los monómeros de injerto no se injertan necesariamente completamente sobre la base de injerto, por polímeros de injerto B) también se entienden según la invención aquellos productos que se obtienen mediante polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto.

55

Los polímeros de injerto B) se utilizan preferiblemente en forma compactada.

60 El componente B) según la invención comprende además polímeros de bloque con propiedades elásticas de caucho, especialmente por ejemplo copolímeros de dos (A-B) y tres (A-B-A) bloques. Los copolímeros de bloque del tipo A-B y A-B-A pueden mostrar comportamiento típico de elastómeros termoplásticos. Los copolímeros de bloque preferidos del tipo A-B y A-B-A contienen uno o dos bloques aromáticos de vinilo (con especial preferencia basados en estireno) y un bloque de caucho (con especial preferencia un bloque de dieno-caucho, lo más preferido un bloque de polibutadieno o bloque de isopreno), que especialmente dado el caso también pueden estar parcialmente o completamente hidrogenados.

65

Copolímeros de bloque adecuados del tipo A-B y A-B-A se describen, por ejemplo, en los documentos US-A3078254, 3402159, 3297793, 3265765 y 3594452 y en el documento GB-A1264741. Ejemplos de copolímeros de bloque típicos del tipo A-B y A-B-A son: poliestireno-polibutadieno (SBR), poliestireno-poli(etileno-propileno), po-

ES 2 290 527 T3

5 liestireno-poliisopreno, poli(ϵ -metilestireno)-polibutadieno, poliestireno-polibutadieno-poliestireno (SBR), poliestireno-poli(etileno-propileno)-poliestireno, poliestireno-poliisopreno-poliestireno y poli(ϵ -metilestireno)-polibutadieno-poli(ϵ -metilestireno), así como versiones hidrogenadas de los mismos, como por ejemplo y preferiblemente poliestireno-polibutadieno-poliestireno (SEBS) hidrogenado y poliestireno-poliisopreno (SEP) hidrogenado. El uso de copolímeros de bloque hidrogenados correspondientes, dado el caso en mezcla con la etapa previa no hidrogenada como modificador de la resistencia al impacto, se describe, por ejemplo, en los documentos DE-A2750515, DE-A2434848, DE-A038551, EP-A0080666 y WO-A83/01254. Mediante el presente documento se hace referencia explícita a la publicación de los documentos mencionados.

10 También pueden utilizarse mezclas de los polímeros de bloque mencionados.

Se prefieren especialmente copolímeros de bloque parcialmente o completamente hidrogenados, especialmente se prefiere poliestireno-polibutadieno-poliestireno (SEBS) hidrogenado y poliestireno-poliisopreno (SEP) hidrogenado.

15 Tales polímeros de bloque del tipo A-B y A-B-A pueden obtenerse comercialmente de una serie de fuentes, como por ejemplo, de Phillips Petroleum bajo el nombre comercial SOLPRENE, de Shell Chemical Co. bajo el nombre comercial KRATON, de Dexco bajo el nombre comercial VECTOR y de Kuraray bajo el nombre comercial SEPTON.

20 El componente B también comprende además uno o varios polímeros de injerto modificados con caucho. El polímero de injerto B modificado con caucho comprende un (co)polímero estadístico de monómeros de vinilo B.1, preferiblemente según B.1.1 y B.1.2, así como un caucho B.2 injertado con monómeros de vinilo, preferiblemente según B.1.1 y B.1.2. La obtención de B tiene lugar de manera conocida mediante polimerización radicalica, por ejemplo, según un procedimiento de polimerización en emulsión, masa o disolución o masa-suspensión, como se describe, por ejemplo, en los documentos US-A3243481, US-A3509237, US-A3660535, US-A4221833 y US-A4239863. Los polímeros de ABS también son cauchos de injerto especialmente adecuados que pueden obtenerse mediante iniciación redox con un sistema de iniciador de hidroperóxido orgánico y ácido ascórbico según el documento US-A4937285.

30 Se prefieren uno o varios polímeros de injerto del 5 al 95, preferiblemente del 20 al 90% en peso de por lo menos un monómero de vinilo B.1 sobre el 95 al 5, preferiblemente del 80 al 10% en peso de una o varias bases de injerto B.2 con temperaturas de transición vítrea $< 10^{\circ}\text{C}$, preferiblemente $< -10^{\circ}\text{C}$.

35 Monómeros B.1.1 preferidos son estireno, α -metilestireno, estirenos sustituidos en el núcleo de halógeno o alquilo como p-metilestireno, p-cloroestireno, ésteres alquílicos $\text{C}_1\text{-C}_8$ del ácido (met)acrílico como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y acrilato de terc.-butilo. Monómeros B.1.2 preferidos son nitrilos insaturados como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ésteres alquílicos $\text{C}_1\text{-C}_8$ del ácido (met)acrílico como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc.-butilo, derivados (como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados como anhídrido del ácido maleico y N-fenil-maleinimida o mezclas de éstos.

40 Monómeros B.1.1 especialmente preferidos son estireno, α -metilestireno y/o metacrilato de metilo, monómeros B.1.2 con especial preferencia son acrilonitrilo, anhídrido del ácido maleico y/o metacrilato de metilo.

Monómeros especialmente preferidos son B.1.1 estireno y B.1.2 acrilonitrilo.

45 Cauchos B.2 adecuados para los polímeros de injerto B modificados con caucho son, por ejemplo, cauchos de dieno, cauchos acrílicos, de poliuretano, de silicona, de cloropreno y de etileno/acetato de vinilo. Igualmente son adecuados como bases de injerto los materiales compuestos de distintos de los cauchos mencionados.

50 Cauchos B.2 preferidos son cauchos de dieno (por ejemplo basados en butadieno, isopreno, etc.) o mezclas de cauchos de dieno o copolímeros de cauchos de dieno o sus mezclas con otros monómeros de vinilo copolimerizables (por ejemplo, según B.1.1 y B.1.2), con la condición de que la temperatura de transición vítrea del componente B.2 esté por debajo de 10°C , preferiblemente por debajo de -10°C . Se prefiere especialmente caucho de polibutadieno puro. Otros monómeros copolimerizables pueden contener hasta el 50% en peso, preferiblemente hasta el 30, especialmente hasta el 20% en peso (referido a la base de caucho B.2) en la base de caucho.

55 Cauchos acrílicos adecuados según B.2 de los polímeros B son preferiblemente polímeros de ésteres alquílicos del ácido acrílico, dado el caso con hasta el 40% en peso, referido a B.2, de otros monómeros polimerizables etilénicamente insaturados. A los ésteres del ácido acrílico polimerizables preferidos pertenecen ésteres alquílicos C_1 a C_8 , por ejemplo éster metílico, etílico, butílico, n-octílico y 2-etilhexílico; ésteres halogenoalquílicos, preferiblemente ésteres halogenoalquílicos $\text{C}_1\text{-C}_8$ como acrilato de cloroetil, así como mezclas de estos monómeros.

60 “Otros” monómeros polimerizables etilénicamente insaturados preferidos que, además de los ésteres del ácido acrílico pueden servir, dado el caso, para la obtención de la base de injerto B.2, son, por ejemplo, acrilonitrilo, estireno, α -metilestireno, acrilamidas; éter vinilalquílico $\text{C}_1\text{-C}_6$, metacrilato de metilo, butadieno. Cauchos acrílicos preferidos como base de injerto B.2 son polímeros en emulsión que presentan un contenido de gel de al menos el 60% en peso.

65 Otras bases de injerto adecuadas según B.2 son cauchos de silicona con sitios activos para el injerto como se describen en los documentos DE-A3704657, DE-A3704655, DE-A3631540 y DE-A3631539.

ES 2 290 527 T3

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

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

10 El componente B puede contener, en caso de que sea necesario y cuando mediante esto no se vean influidas las propiedades del caucho del componente B.2, adicionalmente todavía pequeñas cantidades, normalmente menores del 5% en peso, preferiblemente menores del 2% en peso, referido a B.2, de monómeros etilénicamente insaturados que actúan de manera reticulante. Ejemplos de tales monómeros que actúan de manera reticulante son ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados con 3 a 8 átomos de C y de alcoholes monovalentes insaturados con 3 a 12 átomos de C, o polioles saturados con 2 a 4 grupos OH y de 2 a 20 átomos de C, compuestos heterocíclicos varias veces insaturados, compuestos vinílicos polifuncionales, como di(met)acrilatos de alquilendiol, di(met)acrilatos de poliéster, 15 divinilbenceno, trivinilbenceno, cianurato de trivinilo, cianurato de trialilo, (met)acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, fosfato de trialilo y ftalato de dialilo.

20 Los monómeros reticulantes preferidos son metacrilato de alilo, dimetilacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que presentan al menos tres grupos etilénicamente insaturados.

El polímero de injerto B modificado con caucho se obtiene en el caso de la obtención mediante polimerización en masa o disolución o masa-suspensión mediante polimerización de injerto de 50 a 99, preferiblemente de 65 a 98, con especial preferencia de 75 a 97 partes en peso de una mezcla de 50 a 99, preferiblemente de 60 a 95 partes en peso de monómeros según B.1.1 y de 1 a 50, preferiblemente de 5 a 40 partes en peso de monómeros según B.1.2 en presencia 25 de 1 a 50, preferiblemente de 2 a 35, con especial preferencia de 2 a 15, especialmente de 2 a 13 partes en peso del componente de caucho B.2.

30 El diámetro medio de partícula d_{50} de las partículas de caucho injertadas presenta en general valores de 0,05 a 10 μm , preferiblemente de 0,1 a 5 μm , con especial preferencia de 0,2 a 1 μm .

El diámetro medio de partícula d_{50} de las partículas de caucho injertadas resultantes, que pueden obtenerse mediante el procedimiento de polimerización en masa o disolución o masa-suspensión, (determinado mediante recuento de fotografías con microscopio electrónico) está en general en el intervalo de 0,5 a 5 μm , preferiblemente de 0,8 a 2,5 μm . 35

Los copolímeros de injerto pueden estar contenidos solos o en cualquier mezcla entre sí en el componente B.

40 El componente B está contenido en la composición de polímero según invención preferiblemente en una cantidad de 0,5 a 50 partes en peso, con especial preferencia de 1 a 40 partes en peso y de manera muy especialmente preferida de 1 a 35 partes en peso.

Las composiciones según la invención contienen nanofibrillas de carbono como componente C).

45 Las nanofibrillas de carbono preferidas tienen normalmente la forma de tubos que se forman a partir de capas de grafito. Las capas de grafito están dispuestas de forma concéntrica alrededor del eje del cilindro.

Las nanofibrillas de carbono tienen una relación de longitud a diámetro de por lo menos 5, preferiblemente de al menos 100, con especial preferencia de al menos 1000. El diámetro de las nanofibrillas está normalmente en el intervalo de 0,003 a 0,5 μm , preferiblemente en el intervalo de 0,005 a 0,08 μm , con especial preferencia en el intervalo 50 de 0,006 a 0,05 μm . La longitud de las nanofibrillas de carbono asciende normalmente a de 0,5 a 1000 μm , preferiblemente de 0,8 a 100 μm , con especial preferencia de 1 a 10 μm . Las nanofibrillas de carbono poseen un núcleo cilíndrico hueco alrededor del que se enrollan técnicamente las capas de grafito. Esta cavidad tiene normalmente un diámetro de 0,001 a 0,1 μm , preferiblemente un diámetro de 0,008 a 0,015 μm . En una forma de realización típica de las nanofibrillas de carbono, la pared de las fibrillas alrededor de la cavidad está compuesta, por ejemplo, de 8 capas 55 de grafito. En este sentido, las nanofibrillas de carbono pueden estar como agregados de hasta 1000 μm de diámetro, preferiblemente de hasta 500 μm de diámetro de varias nanofibrillas. Los agregados pueden poseer la forma de nidos de pájaros, de hilo peinado o de estructuras reticuladas abiertas.

60 La adición de las nanofibrillas de carbono puede tener lugar antes, durante o después de la polimerización de los monómeros para dar materiales termoplásticos del componente A). Si la adición de las nanofibrillas según la invención tiene lugar después de la polimerización, entonces tiene lugar preferiblemente mediante adición a la masa fundida de materiales termoplásticos en una prensa extrusora o en una amasadora. Mediante el proceso de mezclado en la amasadora o prensa extrusora pueden triturarse especialmente en gran parte o incluso completamente los agregados ya descritos y las nanofibrillas de carbono se dispersan en la matriz de materiales termoplásticos. 65

En una forma de realización preferida, las nanofibrillas de carbono pueden dosificarse como mezclas madres altamente concentradas en materiales termoplásticos, que se eligen preferiblemente del grupo de los materiales termoplásticos utilizado como componente A). La concentración de las nanofibrillas de carbono en las mezclas madre está

en el intervalo del 5 al 50, preferiblemente del 8 al 30, con especial preferencia en el intervalo de 12 al 22% en peso. La obtención de mezclas madre se describe, por ejemplo, en el documento US-A5643502. Al utilizar mezclas madre puede mejorarse especialmente la trituración de los agregados. Las nanofibrillas de carbono pueden presentar, condicionado por el tratamiento para dar la masa moldeada o cuerpo moldeado en la masa moldeada o en el cuerpo
5 moldeado, distribuciones de longitudes más cortas de las que originariamente se utilizan.

Las nanofibrillas de carbono las ofrecen, por ejemplo, la empresa Hyperion Catalysis o la empresa Applied Sciences Inc. La síntesis de las nanofibrillas de carbono tiene lugar, por ejemplo, en un reactor que contiene un gas que
10 contiene carbono y un catalizador metálico, como se describe, por ejemplo, en el documento US-A5643502.

Las composiciones según la invención contienen como componente D) compuestos de carbono particulados como negro de carbón, que es adecuado para la creación de conductividad, y que también se denomina negro de carbón conductor por el experto, o polvos de grafito.

Según la invención, en el caso de los polvos de grafito se trata de grafito triturado. Por grafito entiende el experto una modificación del carbono como se describe, por ejemplo, en A.F. Hollemann, E. Wieberg, N. Wieberg, "Lehrbuch der anorganischen Chemie", edición 91-100, páginas 701-702. El grafito está compuesto por capas de carbono planas que están dispuestas superpuestas.

El grafito puede triturarse según la invención, por ejemplo, mediante molienda. El tamaño de partícula está en el intervalo de 0,01 μm a 1 mm, preferiblemente en el intervalo de 1 a 300 μm , lo más preferido en el intervalo de 2 a 20 μm .

En los negros de carbón conductores según la invención, el tamaño de partícula primario está entre 0,005 y 0,2 μm , preferiblemente entre 0,01 y 0,1 μm . La adsorción de ftalato de dibutilo de los negros de carbón conductores está entre 40 y 1000 ml por 100 g de negro de carbón, preferiblemente entre 90 y 600 ml por 100 g de negro de carbón. Sobre la superficie del negro de carbón pueden encontrarse una pluralidad de grupos que contienen oxígeno, como por ejemplo grupos carboxilo, lactol, fenol, grupos carbonilo quinoide y/o estructuras de pironas.

Los negros de carbón conductores pueden obtenerse, por ejemplo, a partir de acetileno, a partir de gas de síntesis o a partir del proceso de horno de aceite, gases portadores y aire. Los procesos de obtención se describen, por ejemplo, en R.G. Gilg, "Ruß für leitfähige Kunststoffe" en: Elektrisch leitende Kunststoffe, Hrsg.: H.J. Mair, S. Roth, 2ª edición, editorial Carl Hanser, 1989, Munich, Viena, páginas 21-36.

La adición de los negros de carbón y/o grafitos según la invención puede tener lugar antes, durante o después de la polimerización de los monómeros para dar materiales termoplásticos del componente A). Si la adición de los negros de carbón y/o grafitos según la invención tiene lugar después de la polimerización, entonces tiene lugar preferiblemente mediante adición a la masa fundida de materiales termoplásticos en una prensa extrusora o en una amasadora. Según la invención, los negros de carbón y/o grafitos también pueden dosificarse como mezclas madre altamente concentradas en materiales termoplásticos, que se eligen preferiblemente del grupo de los materiales termoplásticos utilizados como
40 componente A). La concentración de los negros de carbón y/o grafitos o en las mezclas madre está en el intervalo del 5 al 70, preferiblemente del 8 al 50, con especial preferencia en el intervalo del 12 al 30% en peso. Según la invención, los negros de carbón y/o grafitos también pueden mezclarse para mejorar la capacidad de dosificación con aglutinantes como por ejemplo ceras, ésteres de ácidos grasos o poliolefinas. Según la invención, los negros de carbón y/o grafitos
45 también pueden peletizarse o granularse con o sin aglutinantes adicionales, por ejemplo mediante el procedimiento de compresión o presión, que también sirve para mejorar la capacidad de dosificación.

En una forma de realización preferida también pueden utilizarse mezclas de varios grafitos, mezclas de varios negros de carbón o mezclas de al menos un grafito y al menos un negro de carbón como componente D).

Los negros de carbón conductores según la invención pueden comprarse, por ejemplo, bajo el nombre Ketjenblack de la empresa AKZO Nobel, bajo el nombre Vulcan de la empresa Cabot o bajo el nombre Printex de la empresa Degussa.

Los grafitos según la invención pueden comprarse como polvo, por ejemplo, de la empresa Vogel & Prenner Nachf., Wiesbaden, Alemania.

Las masas moldeadas termoplásticas contienen como componente E) una carga o sustancia de refuerzo o una mezcla de dos o más cargas y/o sustancias de refuerzo diferentes, por ejemplo, basadas en talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, creta, feldespato, sulfato de bario, esferas de vidrio y/o cargas con forma de fibra y/o sustancias de refuerzo basadas en fibras de carbono y/o fibras de vidrio. Preferiblemente se utilizan cargas particuladas minerales basadas en talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, creta, feldespato, sulfato de bario y/o fibras de vidrio. Especialmente se prefieren cargas particuladas minerales según la invención basadas en talco,
65 wollastonita, caolín y/o fibras de vidrio.

ES 2 290 527 T3

Especialmente para aplicaciones en las que se requiere isotropía en la estabilidad dimensional y una alta estabilidad dimensional térmica, como por ejemplo en aplicaciones en automóviles para piezas exteriores para carrocerías, se utilizan preferiblemente cargas minerales, con especial preferencia talco, wollastonita o caolín.

- 5 En caso de que el componente B) sea un copolímero de bloque, las mezclas contienen la carga mineral preferiblemente en una cantidad de 2,5 a 34, con especial preferencia en una cantidad de 3,5 a 28, lo más preferido en una cantidad de 5 a 21 partes en peso.

10 También se prefieren especialmente cargas minerales aciculares. Por cargas minerales aciculares se entiende según la invención una carga mineral con carácter acicular fuertemente marcado. Como ejemplo son de mencionar wollastonitas aciculares. El mineral presenta preferiblemente una relación longitud : diámetro de 2:1 a 35:1, con especial preferencia de 3:1 a 19:1, lo más preferido de 4:1 a 12:1. El tamaño medio de partícula de los minerales aciculares según la invención está preferiblemente a menos de 20 μm , con especial preferencia a menos de 15 μm , se prefiere especialmente a menos de 10 μm , lo más preferido a menos de 5 μm , determinado con un granulómetro CILAS.

15 Como componente E) también se prefieren especialmente cargas minerales basadas en talco. En el sentido de la invención, como cargas minerales basadas en talco se consideran todas las cargas particuladas que une el experto con talco o polvos de talco. También se consideran todas las cargas particuladas que se ofrecen comercialmente y cuyas descripciones de producto contienen los términos talco o polvos de talco como rasgos característicos.

20 Se prefieren cargas minerales que presentan un contenido de talco según DIN 55920 superior al 50% en peso, preferiblemente superior al 80% en peso, con especial preferencia superior al 95% en peso y se prefiere especialmente superior al 98% en peso referido a la masa total de la carga. Las cargas minerales basadas en talco también pueden tratarse superficialmente. Pueden prepararse, por ejemplo, con un sistema de agentes adherentes, por ejemplo, basado en silano.

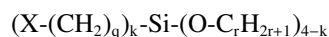
30 Las cargas minerales según la invención basadas en talco tienen preferiblemente un tamaño de partícula o de grano superior d_{97} inferior a 50 μm , preferiblemente inferior a 10, con especial preferencia inferior a 6 y se prefiere especialmente inferior a 2,5 μm . Como tamaño medio de grano d_{50} se elige preferiblemente un valor inferior a 10, preferiblemente inferior a 6, con especial preferencia inferior a 2 y se prefiere especialmente inferior a 1 μm . Los valores d_{97} y d_{50} de las cargas D se determinan según análisis de sedimentación SEDIGRAPH D 5000 o según análisis granulométricos DIN 66 165.

35 La relación media de aspecto (diámetro a espesor) de las cargas particuladas basadas en talco está preferiblemente en el intervalo de 1 a 100, con especial preferencia de 2 a 25 y se prefiere especialmente de 5 a 25, determinada en fotografías con microscopio electrónico de secciones ultrafinas de los productos acabados y dimensionado de una cantidad representativa (aproximadamente 50) de partículas de carga.

40 Dado el caso, la carga y/o sustancia de refuerzo puede modificarse superficialmente, por ejemplo, con un agente adherente o sistema de agentes adherentes, por ejemplo, basado en silano. Sin embargo, el tratamiento previo no es absolutamente necesario. Especialmente en el uso de fibras de vidrio, adicionalmente a los silanos también pueden usarse dispersiones de polímeros, formadores de película, ramificadores y/o coadyuvantes de tratamiento de la fibra de vidrio.

45 Según la invención también se prefieren especialmente fibras de vidrio, que tienen en general un diámetro de fibra entre 7 y 18, preferiblemente entre 9 y 15 μm , pueden añadirse como fibras continuas o como fibras de vidrio cortadas o molidas, pudiendo prepararse las fibras con un sistema de ensimaje adecuado y un agente adherente o sistema de agentes adherentes, por ejemplo, basado en silano.

50 Compuestos de silano comunes para el tratamiento previo tienen, por ejemplo, la fórmula general



55 en la que los sustituyentes tienen el siguiente significado:

X NH_2- , $HO-$,



q un número entero de 2 a 10, preferiblemente de 3 a 4

65 r un número entero de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 2

k un número entero de 1 a 3, preferiblemente 1

ES 2 290 527 T3

Los compuestos de silano preferidos son aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltriethoxisilano, aminobutiltriethoxisilano, así como los silanos correspondientes que contienen como sustituyente X un grupo glicídico.

5 Los compuestos de silano se utilizan en general en cantidades del 0,05 al, preferiblemente del 0,5 al 1,5 y especialmente del 0,8 al 1% en peso referido a la carga mineral respecto al recubrimiento superficial.

10 Las cargas particuladas pueden presentar, condicionado por el tratamiento para dar la masa moldeada o cuerpo moldeado en la masa moldeada o en el cuerpo moldeado, un valor d_{97} o d_{50} más pequeño que las cargas originariamente utilizadas. Las fibras de vidrio pueden presentar, condicionado por el tratamiento para dar la masa moldeada o cuerpo moldeado en la masa moldeada o en el cuerpo moldeado, distribuciones de longitudes más cortas de las que originariamente se utilizan.

15 En este sentido, los diámetros de partícula en el producto acabado pueden determinarse, por ejemplo, tomando fotografías con microscopio electrónico de secciones finas de la mezcla polimérica y recurriendo al menos a 25, preferiblemente al menos a 50 partículas de carga para la evaluación.

20 Además, las composiciones según la invención pueden contener compatibilizadores como componente F). Como compatibilizadores se utilizan preferiblemente polímeros termoplásticos con grupos polares. Según la invención se utilizan polímeros que

F.1 contienen un monómero aromático de vinilo,

25 F.2 por lo menos un monómero seleccionado del grupo de metacrilatos de alquilo C_2 a C_{12} , acrilatos de alquilo C_2 a C_{12} , metacrilonitrilos y acrilonitrilos y

F.3 componentes α,β -insaturados que contienen anhídridos de ácidos dicarboxílicos.

30 Como monómeros aromáticos de vinilo F.1 se prefiere especialmente estireno.

Para el componente F.2 se prefiere especialmente acrilonitrilo.

35 Para componentes α,β -insaturados que contienen anhídridos de ácidos dicarboxílicos F.3 se prefiere especialmente anhídrido del ácido maleico.

Preferiblemente se utilizan como componente F.1, F.2 y F.3 terpolímeros de los monómeros mencionados. Por consiguiente se utilizan preferiblemente terpolímeros de estireno, acrilonitrilo y anhídrido del ácido maleico. Estos terpolímeros contribuyen especialmente a la mejora de las propiedades mecánicas, como resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura. La cantidad de anhídrido del ácido maleico en el terpolímero puede oscilar en amplios límites. La cantidad asciende preferiblemente del 0,2 al 5% en mol. Se prefieren especialmente cantidades entre 0,5 y 1,5% en mol. En este intervalo se logran propiedades mecánicas especialmente buenas en lo referente a la resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura.

45 El terpolímero puede obtenerse de una manera conocida en sí.

Un procedimiento adecuado es la disolución de componentes monoméricos del terpolímero, por ejemplo, de estireno, anhídrido del ácido maleico o acrilonitrilo, en un disolvente adecuado, por ejemplo, metiletilcetona (MEK). A esta disolución se añaden uno o, dado el caso, varios iniciadores químicos. Iniciadores adecuados son, por ejemplo, peróxidos. Entonces, la mezcla se polimeriza durante varias horas a altas temperaturas.

50 A continuación se elimina el disolvente y los monómeros no reaccionados de una manera conocida en sí. La relación entre el componente 0,1 (monómero aromático de vinilo) y el componente D.2, por ejemplo el monómero de acrilonitrilo en el terpolímero, está preferiblemente entre 80:20 y 50:50. Para mejorar la miscibilidad del terpolímero con el copolímero de injerto del componente B) se selecciona preferiblemente una cantidad de monómero aromático de vinilo F.1 que se corresponde con la cantidad de monómero de vinilo B.1 en el copolímero de injerto B.

55 Ejemplos de compatibilizadores F que pueden utilizarse según la invención se describen en los documentos EP-A785234 y EP-A202214. Según la invención se prefieren especialmente los polímeros mencionados en el documento EP-A785234.

60 Los compatibilizadores pueden estar contenidos en el componente D solos o en cualquier mezcla entre sí.

Otra sustancia especialmente preferida como compatibilizador es un terpolímero de estireno y acrilonitrilo en la relación de peso 2,1:1 que contiene el 1% en mol de anhídrido del ácido maleico.

65 La cantidad de componente F) en las composiciones de polímero según la invención está preferiblemente entre 0,5 y 30 partes en peso, especialmente entre 1 y 20 partes en peso y con especial preferencia entre 2 y 10 partes en peso. Se prefieren a lo sumo cantidades entre 3 y 7 partes en peso.

ES 2 290 527 T3

Además, las composiciones según la invención pueden contener como componente G) uno o varios (co)polímeros de vinilo termoplástico.

(Co)polímeros de vinilo adecuados para el componente G) 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) del ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados, así como derivados (como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados. Especialmente adecuados son (co)polímeros de

G.1 50 a 99, preferiblemente 60 a 80 partes en peso de compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo (como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres alquílicos (C_1-C_8) del ácido metacrílico (como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo), y

G.2 1 a 50, preferiblemente 20 a 40 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados) como acrilonitrilo y metacrilonitrilo y/o ésteres alquílicos ($C_{11}-C_8$) del ácido (met)acrílico (como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc.-butilo) y/o imidas de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo, N-fenilmaleinimida).

Los (co)polímeros G) son resinosos, termoplásticos y sin caucho. Se prefiere especialmente el copolímero de G.1 estireno y G.2 acrilonitrilo.

Los (co)polímeros G son conocidos y pueden obtenerse mediante polimerización radicalica, especialmente mediante polimerización en emulsión, suspensión, disolución o masa. Los (co)polímeros poseen preferiblemente pesos moleculares medios P_m (promedio en peso, determinado mediante dispersión de la luz o sedimentación) entre 15.000 y 200.000.

Los (co)polímeros de vinilo pueden estar contenidos en el componente E solos o en cualquier mezcla entre sí.

El componente E está contenido en la composición de polímero preferiblemente en una cantidad de 0 a 30 partes en peso, especialmente de 0 a 25 partes en peso y con especial preferencia de 0 a 20 partes en peso, especialmente de 0,5 a 10 partes en peso.

Además de los componentes A), B), C), D), E), F) y G), las composiciones según la invención puede contener además aditivos como, por ejemplo, agentes retardadores de la llama. Adicionalmente, las masas moldeadas de poliamida todavía pueden contener agentes de protección contra incendios como, por ejemplo, compuestos de fósforo, compuestos halogenados orgánicos, compuestos nitrogenados y/o hidróxido de magnesio, estabilizadores, pigmentos, coadyuvantes de tratamiento como por ejemplo lubricantes, agentes de nucleación, polímeros elásticos como el caucho (frecuentemente también se denominan modificador de la resistencia al impacto, elastómero o caucho), como por ejemplo, cauchos o poliolefinas, entre otros.

Como agentes retardadores de la llama son adecuados compuestos orgánicos o compuestos halogenados habituales en el comercio con sinergistas o compuestos de nitrógeno orgánico o compuestos de fósforo orgánico/inorgánico habituales en el comercio o fósforo rojo. También pueden utilizarse aditivos retardadores de la llama como hidróxido de magnesio o carbonado de Ca-Mg hidratado (por ejemplo, el documento DE-4236122). Como compuestos que contienen halógenos, especialmente bromados y clorados, son de mencionar, por ejemplo: ftalimida de etilen-1,2-bis-2,4,6-tris-2,4,6-tris, resina de tetrabromobisfenol A epoxidado, oligocarbonato de tetrabromobisfenol A, oligocarbonato de tetraclorobisfenol A, poliácido de pentabromo, poliestireno bromado. Como compuestos de fósforo orgánico son adecuados los compuestos de fósforo según el documento WO-A 98/17720, por ejemplo, fosfato de trifenilo (TPP), resorcinol-bis-(difenilfosfato), incluidos oligómeros (RDP), así como bisfenol A-bis-difenilfosfato, incluidos oligómeros (BDP), fosfato de melamina, pirofosfato de melamina, polifosfato de melamina y sus mezclas. Como compuestos nitrogenados se consideran especialmente melamina y cianurato de melamina. Como sinergistas son adecuados, por ejemplo, compuestos de antimonio, especialmente trióxido de antimonio y pentóxido de antimonio, compuestos de cinc, compuestos de estaño como por ejemplo estannatos de estaño y boratos u óxidos de hierro. Pueden añadirse formadores de carbono y polímeros de tetrafluoroetileno.

Además, el hidróxido de magnesio ha dado buen resultado desde hace tiempo como agente retardador de la llama para poliamida.

Las masas moldeadas según la invención pueden contener aditivos habituales, como agentes contra la descomposición térmica, agentes contra la reticulación térmica, agentes contra el deterioro por luz ultravioleta, plastificante, lubricantes y agentes de desmoldeo, agentes de nucleación, antiestáticos, dado el caso otros estabilizadores.

Las masas moldeadas según la invención se fabrican mezclando los constituyentes respectivos de manera conocida y se mezclan en masa fundida o se extruyen en masa fundida a temperaturas entre 200°C y 380°C, principalmente entre 250°C y 350°C, en unidades habituales como por ejemplo amasadoras internas, prensas extrusoras, transportadores de doble husillo. En la etapa de mezclado en masa fundida o extrusión en masa fundida pueden añadirse otros aditivos como por ejemplo sustancias de refuerzo, estabilizadores, lubricantes y agentes de desmoldeo, agentes de nucleación y otros aditivos.

ES 2 290 527 T3

Como ejemplos de inhibidores de la oxidación y estabilizadores térmicos se mencionan fenoles y/o fosfitos estéricamente impedidos, hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas como difenilaminas, distintos representantes sustituidos de estos grupos y sus mezclas en concentraciones de hasta el 1% en peso, referido al peso de las masas moldeadas termoplásticas.

Como estabilizadores de UV, que se usan en general en cantidades de hasta el 2% en peso, referido a la masa moldeada, son de mencionar distintos resorcinolos, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas sustituidos.

Pueden añadirse pigmentos inorgánicos, como dióxido de titanio, azul ultramarino, óxido de hierro y negro de carbón, además de pigmentos orgánicos como ftalocianinas, quinacridonas, perilenos, así como tintes como nigrosina y antraquinonas como colorantes, así como otros colorantes, debiendo utilizarse preferiblemente tales colorantes que no perjudiquen demasiado las propiedades mecánicas de la masa moldeada.

Como agentes formadores de núcleos cristalinos pueden utilizarse, por ejemplo, fenilfosfinato de sodio, óxido de aluminio, dióxido de silicio, así como preferiblemente polvos de talco.

Lubricantes y agentes de desmoldeo, que normalmente se utilizan en cantidades de hasta el 1% en peso, son preferiblemente ceras de ésteres, estearato de pentaeritritol (PETS), ácidos grasos de cadena larga (por ejemplo ácido esteárico o ácido behénico), sus sales (por ejemplo, estearato de Ca o Zn), así como derivados de amida (por ejemplo etilen-bis-estearilamida) o ceras montana, así como ceras de polietileno o polipropileno de bajo peso molecular.

Como ejemplos de plastificantes son de mencionar éster dioctílico del ácido ftálico, éster dibencílico del ácido ftálico, éster butilbencílico del ácido ftálico, aceites de hidrocarburos, N-(n-butil)bencenosulfonamida.

Se prefiere especialmente la utilización adicional de polímeros elásticos como el caucho (frecuentemente también se denominan modificador de la resistencia al impacto, elastómero o caucho).

Además, objeto de la invención son un procedimiento para la obtención de las composiciones, el uso de la composición según la invención para la obtención de cuerpos moldeados, masas moldeadas, productos semielaborados y piezas moldeadas, así como cuerpos moldeados, masas moldeadas, productos semielaborados y piezas moldeadas obtenidos a partir de éstas.

La obtención de las composiciones según la invención tiene lugar según un procedimiento conocido en sí mediante mezclado de los componentes. Puede ser ventajoso mezclar previamente componentes por separado. El mezclado de los componentes A a E, así como otros constituyentes, se produce preferiblemente a temperaturas de 220 a 330°C mediante amasado, extrusión o laminado conjunto de los componentes.

Las masas moldeadas y cuerpos moldeados según la invención poseen resistencias superficiales en el intervalo de 10^{15} a 10^1 , preferiblemente en el intervalo de 10^{14} a 10^3 , con especial preferencia en el intervalo de 10^{12} a 10^4 Ohm.

Las composiciones según la invención pueden tratarse según procedimientos habituales para dar productos semielaborados o piezas moldeadas de todo tipo. Como ejemplos de procedimientos de tratamiento son de mencionar procedimientos de extrusión y procedimientos de moldeo por inyección. Como ejemplos de productos semielaborados son de mencionar láminas y placas.

Las piezas moldeadas pueden ser pequeñas o grandes y utilizarse para aplicaciones en exteriores o interiores. Se prefieren piezas moldeadas grandes para la construcción de vehículos, especialmente el sector del automóvil. A partir de las masas moldeadas según la invención pueden obtenerse especialmente piezas exteriores para carrocerías como por ejemplo guardabarros, puertas del maletero, capós, parachoques, plataformas de carga, cubiertas para plataformas de carga, techos de automóviles u otras piezas montadas de la carrocería que son extraordinariamente adecuadas para pintura electrostática.

Las piezas moldeadas pequeñas se fabrican preferiblemente para mecanismos de dosificación para aerosoles, polvos o gránulos, para soportes para chips, para soportes o embalajes de componentes electrónicos para la electrotecnia, tecnología del embalaje o tecnología médica.

Mediante la extrusión, por ejemplo para dar láminas, las composiciones tratadas se utilizan preferiblemente en la industria del embalaje o para inyección trasera.

Ejemplos

Componente A1

Poli(tereftalato de butileno) lineal (Pocan B 1300, producto comercial de Bayer AG, Leverkusen, Alemania) con una viscosidad intrínseca de aproximadamente $0,93 \text{ cm}^3/\text{g}$ (medida en fenol : 1,2-diclorobenceno = 1:1 a 25°C).

ES 2 290 527 T3

Componente C1

Nanofibrillas de carbono o nanotubos de carbono de la empresa Hyperion Catalysis International, Cambridge, MA 02138, EE.UU. Los nanotubos de carbono se usaron como mezcla madre con una proporción en peso del 15% de nanofibrillas de carbono en PBT (Pocan B 1300, producto comercial de Bayer AG, Leverkusen, Alemania). La mezcla madre se obtuvo mediante mezclado en una prensa extrusora de doble husillo. En las tablas de los ejemplos se indica el contenido real de nanofibrillas de carbono referido a la composición total.

Componente D1

Negro de carbón conductor del tipo Vulcan XC 72 de la empresa Cabot, Suresnes-Cedex, Francia. El negro de carbón conductor se como mezcla madre con una proporción en peso del 25% de negro de carbón conductor en PBT (Pocan B 1300, producto comercial de Bayer AG, Leverkusen, Alemania). La mezcla madre se obtuvo mediante mezclado en una prensa extrusora de doble husillo. En las tablas de los ejemplos se indica el contenido real de negro de carbón conductor referido a la composición total.

Componente E1

Fibra de vidrio acabada con compuestos que contienen silano con un diámetro de 10 μm (CS 7967, producto comercial de Bayer Antwerpen N.V., Amberes, Bélgica).

Como aditivos se usaron estabilizadores habituales, como estabilizadores de fosfito y/o de ésteres de fosfito y/o estabilizadores de fosfonato y/o de ésteres de fosfonato, agentes de nucleación y agentes de desmoldeo habituales en el comercio.

Los mezclados tuvieron lugar en una prensa extrusora de doble husillo del tipo ZSK32 (Werner y Pfleiderer) a temperaturas de masa de 260 a 312°C.

Las probetas de ensayo se moldearon por inyección en una máquina de moldeo por inyección del tipo Arburg 320-210-500 a temperaturas de masa de 250 a 280°C y temperaturas del molde de 70 a 90°C.

Las comprobaciones de las masas moldeadas según la invención tuvieron lugar según los siguientes procedimientos:

Vicat B: estabilidad dimensional al calor o resistencia a la deformación por calor según DIN ISO 306/B 120 en aceite de silicona.

Resistencia al impacto Izod: tenacidad según ISO 180, procedimiento 1 U.

MVR: fluidez según DIN/ISO 1133 a 260°C y 2,16 kg.

Módulo de flexión, resistencia a la flexión y alargamiento límite de las fibras a resistencia a la flexión: determinados según ISO 178.

Resistencia superficial: según DIN IEC 60093 (12,93) en placas redondas con 80 mm de diámetro y 2 mm de espesor.

La composición y propiedades de las masas moldeadas termoplásticas según la invención se deducen de las tablas 1 a 2.

Los ejemplos de la tabla 1 muestran para materiales termoplásticos sin reforzar que aunque con nanofibrillas de carbono (comparación 2) pueden proporcionarse buenas conductividades, la fluidez es inaceptablemente mala. Con negros de carbón conductores solos (comparación 3) se proporcionan concretamente, a igual contenido de carbono, fluideces aceptables, pero la resistencia superficial es inaceptablemente alta y se corresponde aproximadamente con la del material termoplástico sin aditivos (comparación 1). Sin embargo, mediante la combinación de negro de carbón conductor y nanofibrillas de carbono pueden proporcionarse, a igual contenido total de carbono, resistencias superficiales aceptablemente bajas y, simultáneamente, fluideces aceptablemente altas (ejemplo 1). Simultáneamente, la resistencia al impacto en el ejemplo 1 de una combinación de negro de carbón conductor y nanofibrillas de carbono es superior que en la comparación 2, en la que sólo se utilizan nanofibrillas de carbono. El ejemplo 1 fue excelentemente adecuado para el lacado electrostático con un sistema de barnices que contiene disolventes.

Los ejemplos de la tabla 2 muestran para materiales termoplásticos reforzados que aunque con nanofibrillas de carbono (comparación 5) pueden proporcionarse concretamente buenas conductividades, la fluidez es inaceptablemente mala. Con negros de carbón conductores solos (comparación 6) se proporcionan concretamente, a igual contenido de carbono, fluideces aceptables, pero la resistencia superficial es inaceptablemente alta y se corresponde aproximadamente con la del material termoplástico sin aditivos (comparación 4). Sin embargo, mediante la combinación de negro

ES 2 290 527 T3

de carbón conductor y nanofibrillas de carbono pueden proporcionarse, a igual contenido total de carbono, resistencias superficiales aceptablemente bajas y, simultáneamente, fludeces aceptablemente altas (ejemplo 2). El ejemplo 2 fue excelentemente adecuado para el lacado electrostático con un sistema de barnices que contiene disolventes.

Tabla 1		Compara- ción 1	Compara- ción 2 656a	Ejemplo 1	Compara- ción 3
Componente A1	[%]	99,6	95,2	95,2	95,2
Componente C1	[%]	-	4,4	2,4	-
Componente D1	[%]	-	-	2	4,4
Aditivos	[%]	0,4	0,4	0,4	0,4
Contenido total de carbono = comp. C1 + comp. D2	[%]		4,4	4,4	4,4
MVR (260°C/ 2,16 kg)	[cm ³ /10 min]	68	7	26	27
Vicat B 120	[°C]	197	197	196	194
Resistencia al impacto Izod (23°C)	[kJ/m ²]	120	26	38	37
Resistencia superficial	[Ω]	$6 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^{16}$

Tabla 2		Comparación 4 654j	Comparación 5654 d	Ejemplo 26 54e	Comparación 66 54f
Componente A1	[%]	68,6	65,6	65,6	65,6
Componente C1	[%]	-	3	1,5	
Componente D1	[%]	-		1,5	3
Componente E1	[%]	30	30	30	30
Aditivos	[%]	1,4	1,4	1,4	1,4
Contenido total de carbono = comp. C1 + comp. D2	[%]	0	3,0	3,0	3,0
MVR (260°C/ 2,16 kg)	[cm ³ /10 min]	16	1	6	14
Vicat B 120	[°C]	216	214	215	214
Resistencia al impacto Izod (23°C)	[kJ/m ²]	53	46	42	41
Resistencia superficial	[Ω]	2·10 ¹⁶	9·10 ⁴	1·10 ¹³	1·10 ¹⁶

REIVINDICACIONES

1. Composiciones, que contienen

A) 99,6 a 10 partes en peso de al menos un material termoplástico,

B) 0 a 50 partes en peso de al menos un polímero elástico como el caucho,

C) 0,2 a 10,0 partes en peso de nanofibrillas de carbono,

D) 0,2 a 10,0 partes en peso de al menos un compuesto de carbono particulado, preferiblemente negro de carbón o polvo de grafito,

E) 0 a 50 partes en peso de al menos una carga y/o agente de refuerzo, **caracterizadas** porque como material termoplástico se utiliza policarbonatos, poliamidas, poliésteres o mezclas de dos de estos materiales termoplásticos, preferiblemente una mezcla de poli(tereftalato de alquilen) y policarbonato.

2. Composiciones según la reivindicación 1, que contienen

A) 99,0 a 55 partes en peso de al menos un material termoplástico,

B) 5 a 25 partes en peso de al menos un polímero elástico como el caucho,

C) 1,5 a 2,5 partes en peso de nanofibrillas de carbono,

D) 1,5 a 4,0 partes en peso de al menos un compuesto de carbono particulado como negro de carbón o polvo de grafito que es adecuado como aditivo de conductividad,

E) 5 a 30 partes en peso de al menos una carga y/o agente de refuerzo.

3. Composiciones según una o varias de las reivindicaciones anteriormente mencionadas, que como componente A) contienen al menos un poliéster.

4. Composiciones según una o varias de las reivindicaciones anteriormente mencionadas, que como componente A) contienen una mezcla de poli(tereftalato de alquilen) y policarbonato.

5. Composiciones según la reivindicación 1, que como componente A) contienen al menos una poliamida.

6. Composiciones según una o varias de las reivindicaciones anteriormente mencionadas, que como componente B) contienen al menos un polímero elástico como el caucho.

7. Composiciones según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en las que las nanofibrillas de carbono (c) presentan una relación de longitud a diámetro de al menos 1000.

8. Composiciones según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en las que en el caso del componente D se trata de grafito con el tamaño de partícula en el intervalo 0,1 μm a 1 mm.

9. Composiciones según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en las que en el caso del componente D se trata de negro de carbón conductor con un tamaño de partícula primario de 0,005 μm a 0,2 μm .

10. Composiciones según una o varias de las reivindicaciones anteriormente mencionadas, que como otro componente F) contienen un compatibilizador.

11. Uso de las composiciones según una o varias de las reivindicaciones anteriormente mencionadas para la fabricación de piezas moldeadas.

12. Piezas moldeadas fabricadas según una o varias de las reivindicaciones anteriormente mencionadas.

13. Piezas moldeadas según la reivindicación 12, **caracterizadas** porque se imprimen electrostáticamente.

14. Piezas moldeadas según las reivindicaciones 12 ó 13, **caracterizadas** porque en esto se unen al menos dos materiales termoplásticos, de los cuales al menos uno comprende una composición que se corresponde con las reivindicaciones 1 a 10.

15. Composiciones y piezas moldeadas según una o varias de las reivindicaciones anteriormente mencionadas que presentan una resistencia superficial de 10^{13} a 10^2 Ohm.

ES 2 290 527 T3

16. Composiciones y piezas moldeadas según una o varias de las reivindicaciones anteriormente mencionadas que presentan una resistencia superficial de 10^{10} a 10^4 Ohm.

5 17. Composición según la reivindicación 3 con del 0 al 5% de carga o sustancia de refuerzo E, que medida a $260^{\circ}\text{C}/2,16$ kg presenta una velocidad del volumen de fundido (MVR) de al menos $10\text{ cm}^3/\text{min}$.

18. Composición según la reivindicación 3 con más del 5% de carga o sustancia de refuerzo E, que medida a $260^{\circ}\text{C}/2,16$ kg presenta una velocidad del volumen de fundido (MVR) de al menos $5\text{ cm}^3/\text{min}$.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65