



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 267 048**

51 Int. Cl.:  
**C08L 67/02** (2006.01)  
**C08L 69/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04710353 .6**  
86 Fecha de presentación : **12.02.2004**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1597316**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **23.11.2005**

54 Título: **Empleo de composiciones a base de mixturas de tereftalato de polialquileno/policarbonato, modificadas a la resiliencia para la fabricación de cuerpos moldeados.**

30 Prioridad: **21.02.2003 DE 103 07 685**  
**05.03.2003 DE 103 09 452**

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

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.03.2007**

72 Inventor/es: **Persigehl, Peter;**  
**Braig, Thomas;**  
**Karbach, Alexander;**  
**Voetz, Matthias;**  
**Paul, Friedemann;**  
**Drechsler, Doris y**  
**Tillack, Jörg**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.03.2007**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 267 048 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

Empleo de composiciones a base de mixturas de tereftalato de polialquileno/policarbonato, modificadas a la resiliencia para la fabricación de cuerpos moldeados.

La presente invención se refiere al empleo de composiciones a base de mixturas de tereftalato de polialquileo/policarbonato, modificadas a la resiliencia, para la fabricación de artículos semielaborados y de piezas moldeadas, lacados.

Se conocen masas de moldeo, modificadas a la resiliencia, que contienen poliésteres parcialmente cristalinos, policarbonatos amorfos y su empleo como sustratos para lacas de base. Tales masas de moldeo se emplean, por ejemplo, en el sector del automóvil para piezas moldeadas tales como parachoques, guardabarros, rejillas para el refrigerador, parasoles, parasoles traseros, apoyapiés, parachoques traseros, picaportes para puertas, tapas para el depósito de combustible, revestimientos, piezas de construcción horizontales tales como las caperuzas para el motor o los elementos para el techo, módulos para puertas o similares. Las condiciones previas para el empleo en el sector del automóvil son, entre otras cosas, la elevada estabilidad dimensional al calor, la elevada capacidad de fluencia en fusión, elevada resiliencia, incluso a bajas temperaturas y una buena adherencia de las lacas.

El lacado de estos sustratos puede llevarse a cabo, en este caso, por medio de un sistema de laca con una capa, con dos capas o con varias capas. La constitución de las lacas puede contener, entre otras, las capas siguientes: capa adherente de fondo, capa conductora de fondo, capa de fondo, masilla, laca de base, laca transparente y/o laca de cobertura.

El lacado se ha llevado a cabo durante mucho tiempo con sistemas de laca, que están basados en disolventes orgánicos y que se denominan, como consecuencia, sistemas de laca orgánicos, de manera que los sustratos a base de mixturas de tereftalato de polialquileo/policarbonato, modificadas a la resiliencia, han sido modificado para una adherencia máxima de los sistemas orgánicos de laca. En este caso pertenecen al estado de la técnica, especialmente, las composiciones a base de mixturas de tereftalato de polibutileno/policarbonato, modificadas a la resiliencia, que muestran además de una buena adherencia de la laca, también una estabilidad dimensional en caliente y una tenacidad a baja temperatura elevadas. Esto se ha descrito, por ejemplo, en las publicaciones DE-A 3 118 526 y WO-A 0234833.

Actualmente se emplean cada vez más, con objeto de proteger el medio ambiente, sistemas de laca que emplean agua como base de los disolventes y que se denominarán en esta descripción como lacas hidrobásicas o hidrolacas. Se ha observado que los sustratos optimizados para el empleo de sistemas orgánicos de laca, a base de mixturas de policarbonato/tereftalato de polialquileo modificadas a la resiliencia, proporcionaban una adherencia defectuosa de la laca cuando se utilizaban lacas hidrobásicas. Cuando se utilizan sistemas de laca con varias capas, en los cuales se emplean disolventes orgánicos y acuosos para las capas de laca individuales, es decisivo, según la invención, el disolvente de la capa de laca situada en el punto más bajo. Se observan, especialmente, adherencias defectuosas de la laca cuando se aplica una hidrolaca o una laca hidrobásica directamente sobre el sustrato sin aplicación previa de una capa de fondo o carga.

La tarea de esta invención consistía, por lo tanto, en optimizar el sustrato a base de mixturas de tereftalato de polialquileo/policarbonato, modificadas a la resiliencia, para la adherencia de la laca hidrobásica, manteniéndose las otras propiedades clave de esta clase de materiales tales como, por ejemplo, la estabilidad dimensional al calor, la tenacidad a baja temperatura, la rigidez y la capacidad de fluencia.

Sorprendentemente, se ha encontrado que puede aumentarse la adherencia de las lacas hidrobásicas con composiciones a base de mixturas modificadas a la resiliencia constituidas por policarbonato y por tereftalatos de polialquileo manteniéndose las otras propiedades clave, citadas, si los componentes de tereftalato de polialquileo contienen una mezcla formada por, al menos, dos tereftalatos de polialquileo diferentes con diferentes longitudes de las cadenas de alquileo, preferentemente constituidos por, al menos, tereftalato de polibutileno y por tereftalato de polietileno. Las masas de moldeo según la invención se caracterizan, además, por una elevada estabilidad dimensional al calor, elevada aptitud a la fluencia en fusión, elevada rigidez, elevada estabilidad dimensional y elevada tenacidad a baja temperatura.

El objeto de la invención está constituido por el empleo de composiciones, que contienen

- A) desde 4 hasta 80, preferentemente desde 10 hasta 60, de forma especialmente preferente desde 12 hasta 40, especialmente desde 15 hasta 30 partes en peso, al menos de un tereftalato de polialquileo, preferentemente, al menos, de un tereftalato de polibutileno,
- B) desde 4 hasta 80, preferentemente desde 6 hasta 60, de forma especialmente preferente desde 8 hasta 40, especialmente desde 10 hasta 30 partes en peso, al menos de un tereftalato de polialquileo, con una cadena de alquileo diferente de la del componente A), preferentemente, al menos, de un tereftalato de polietileno,
- C) desde 10 hasta 90, preferentemente desde 20 hasta 80, de forma especialmente preferente desde 25 hasta 60, en particular desde 35 hasta 55 partes en peso de, al menos, un policarbonato aromático,

## ES 2 267 048 T3

D) desde 1 hasta 30, preferentemente desde 3 hasta 25, de forma especialmente preferente desde 6 hasta 20, en particular desde 8 hasta 16 partes en peso de, al menos, un polímero cauchoelástico o copolímeros de injerto,

5 E) desde 0,1 hasta 20 partes en peso, preferentemente desde 0,15 hasta 15 partes en peso, de forma especialmente preferente desde 0,2 hasta 10 partes en peso de aditivos y de agentes auxiliares para la transformación, usuales,

que, en conjunto, suman 100 partes en peso, en caso dado contienen, además

10

F) desde 0 hasta 60, preferentemente desde 2 hasta 45, de forma especialmente preferente desde 4 hasta 30 partes en peso, al menos, de una carga mineral en forma de partículas,

15 para la fabricación de piezas moldeadas lacadas, fabricándose cuerpos moldeados a partir de A) hasta F) y lacándose éstos con hidrolacas, teniendo que estar constituido, al menos el disolvente de la primera capa de laca, la más profunda, con base acuosa en el caso de sistemas de laca de varias capas con disolventes diferentes.

Como *componente A*, las composiciones contienen, según la invención, un tereftalato de polialquileno o una mezcla formada por dos o varios tereftalatos de polialquileno diferentes. Los tereftalatos de polialquileno, en el sentido de la invención, son tereftalatos de polialquileno que se derivan del ácido tereftálico (o de sus derivados reactivos) y de alcanodiolos, por ejemplo a base de etilenglicol, de propilenglicol o de butanodiol. Según la invención, se emplearán a modo de componente A, preferentemente, el tereftalato de polibutileno, el tereftalato de politrimetileno, en el caso más preferente se empleará el tereftalato de polibutileno.

25 Los tereftalatos de polialquileno, en el sentido de la invención, son productos de reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos o de sus derivados reactivos (por ejemplo los ésteres de dimetilo o los anhídridos) y de dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos y mezclas de estos productos de reacción.

30 Los tereftalatos de polialquileno, preferentes, pueden obtenerse a partir del ácido tereftálico (o de sus derivados reactivos) y de dioles alifáticos o cicloalifáticos con 2 hasta 10 átomos de carbono según métodos conocidos (Kunststoff-Handbuch, tomo VIII, página 695 y siguientes, Karl-Hanser-Verlag, München 1973).

35 Los tereftalatos de polialquileno preferentes contienen, al menos, un 80% en moles, preferentemente un 90% en moles, referido a los ácidos dicarboxílicos, de restos de ácido tereftálico y, al menos, un 80% en moles, preferentemente al menos un 90% en moles, referido al componente diol, de restos de etilenglicol y/o de propanodiol-1,3 y/o de butanodiol-1,4.

40 Los tereftalatos de polialquileno preferentes pueden contener, además de los restos del ácido tereftálico, hasta un 20% en moles de restos de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos con 8 hasta 14 átomos de carbono o de ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 hasta 12 átomos de carbono, tales como restos del ácido ftálico, del ácido isoftálico, del ácido naftalin-2,6-dicarboxílico, del ácido 4,4'-difenildicarboxílico, del ácido succínico, del ácido adípico, del ácido sebáico, del ácido azelaico, del ácido ciclohexanodiacético, del ácido ciclohexanodicarboxílico.

45 Los tereftalatos de polialquileno preferentes pueden contener, además de los restos de etileno- o bien de propanodiol-1,3-glicol o bien de los restos de butanodiol-1,4-glicol, hasta un 20% en moles de otros dioles alifáticos con 3 hasta 12 átomos de carbono o de dioles cicloalifáticos con 6 hasta 21 átomos de carbono, por ejemplo restos de propanodiol-1,3, de 2-etilpropanodiol-1,3, de neopentilglicol, de pentano-diol-1,5, de hexanodiol-1,6, de ciclohexanodimetanol-1,4, de 3-metilpentanodiol-2,4, de 2-metilpentanodiol-2,4, de 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3 y -1,6, de 2-etilhexanodiol-1,3, de 2,2-dietilpropanodiol-1,3, de hexanodiol-2,5, de 1,4-di-( $\beta$ -hidroxietoxi)-benceno, de 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, de 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, de 2,2-bis-(3- $\beta$ -hidroxietoxifenil)-propano y de 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (DE-A 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

55 Los tereftalatos de polialquileno pueden ramificarse mediante la incorporación de pequeñas cantidades de alcoholes trivalentes o tetravalentes o de ácidos carboxílicos tribásicos o tetrabásicos, tales como los que se han descrito, por ejemplo, en la publicación DE-A 19 00 270 y en la publicación US-A 3 692 744. Ejemplos de agentes ramificadores preferentes son el ácido trimesínico, el ácido trimelítico, el trimetiloletano y el trimetilolpropano y la pentaeritritita.

60 Es recomendable no emplear una proporción mayor que el 1% en moles de los agentes de ramificación, con relación a los componentes ácidos.

Son especialmente preferentes los tereftalatos de polialquileno que hayan sido preparados únicamente a partir del ácido tereftálico y de sus derivados reactivos (por ejemplo de sus ésteres de dialquilo) y a partir de etilenglicol y/o de propanodiol-1,3 y/o de butanodiol-1,4 (tereftalato de polietileno y de polibutileno), y mezclas de estos tereftalatos de polialquileno.

65 Los tereftalatos de polialquileno preferentes son también copoliésteres, que se han preparado a partir de, al menos, dos de los componentes ácidos anteriormente citados y/o a partir de, al menos, dos de los componentes alcohólicos

## ES 2 267 048 T3

anteriormente citados, los copoliésteres especialmente preferentes son los tereftalatos de poli-(etilenglicol/butanodiol-1,4).

5 Los tereftalatos de polialquileno tienen, en general, una viscosidad intrínseca desde aproximadamente 0,4 hasta 1,5 dl/g, preferentemente desde 0,5 hasta 1,3 dl/g, medida respectivamente en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25°C.

10 Preferentemente, los poliésteres, preparados según la invención, pueden emplearse, también, en mezcla con otros poliésteres y/o con otros polímeros. De forma especialmente preferente se emplean mezclas de tereftalatos de polialquileno con otros poliésteres.

Los poliésteres se les pueden mezclarse con los aditivos usuales tales como, por ejemplo, agentes para el desmoldeo, estabilizantes y/o agentes de fluencia, en fusión o pueden aplicarse superficialmente.

15 Como *componente B*, las composiciones contienen, según la invención, al menos un tereftalato de polialquileno correspondiente al componente A, que se diferencia del componente A) por la longitud de la cadena de alquileno del alcanodiol empleado.

20 Preferentemente se empleará, como componente B), al menos un tereftalato de polietileno, muy especialmente cuando se utilice, al menos, un tereftalato de polibutileno como componente A.

Los tereftalatos de polialquileno, en el sentido de la invención, son tereftalatos de polialquileno que se derivan del ácido tereftálico (o de sus derivados reactivos) y de alcanodiolos a base de etilenglicol.

25 Los tereftalatos de polietileno (denominados a continuación PET) alquileno, pueden obtenerse a partir del ácido tereftálico (o de sus derivados reactivos) y de dioles alifáticos o cicloalifáticos con la unidad de etilenglicol, según métodos conocidos (Kunststoff-Handbuch, tomo VIII, página 695-703, Karl-Hanser-Verlag, München 1973).

30 Los tereftalatos de polialquileno preferentes contienen, al menos, un 80% en moles, preferentemente un 90% en moles, referido a los ácidos dicarboxílicos, de restos de ácido tereftálico y, al menos, un 80% en moles, preferentemente al menos un 90% en moles, referido al componente diol, de restos de etilenglicol.

35 Los tereftalatos de polialquileno preferentes pueden contener, además de los restos del ácido tereftálico, hasta un 20% en moles de restos de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos con 8 hasta 14 átomos de carbono o de ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 hasta 12 átomos de carbono, preferentemente del ácido ftálico, del ácido isoftálico, del ácido naftalin-2,6-dicarboxílico, del ácido 4,4'-difenildicarboxílico, del ácido succínico, del ácido adípico, del ácido sebáico, del ácido azelaico, del ácido ciclohexanodiacético.

40 Los tereftalatos de polietileno preferentes pueden contener, además de los restos de etilenglicol, hasta un 20% en moles de otros dioles alifáticos con 3 hasta 12 átomos de carbono o de dioles cicloalifáticos con 6 hasta 21 átomos de carbono, por ejemplo restos de propanodiol-1,3, de 2-etilpropanodiol-1,3, de neopentilglicol, de pentano-diol-1,5, de hexanodiol-1,6, de ciclohexano-dimetanol-1,4, de 3-metilpentanodiol-2,4, de 2-metilpentanodiol-2,4, de 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3 y -1,6, de 2-etilhexanodiol-1,3, de 2,2-dietilpropanodiol-1,3, de hexanodiol-2,5, de 1,4-di-( $\beta$ -hidroxietoxi)-benceno, de 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, de 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, de 45 2,2-bis-(3- $\beta$ -hidroxietoxifenil)-propano y de 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (DE-A 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932). Los tereftalatos de polietileno pueden contener, además, también, hasta un 20% en moles de estructuras de éter o bien de poliéter.

50 Los tereftalatos de polietileno pueden ramificarse mediante la incorporación de pequeñas cantidades de alcoholes trivalentes o tetravalentes o de ácidos carboxílicos tribásicos o tetrabásicos, tales como los que se han descrito, por ejemplo, en la publicación DE-A 19 00 270 y en la publicación US-A 3 692 744. Ejemplos de agentes ramificadores preferentes son el ácido trimesínico, el ácido trimelítico, el trimetiloletano y el trimetilolpropano y la pentaeritrita. Es recomendable no emplear una proporción mayor que el 1% en moles de los agentes de ramificación, con relación a los componentes ácidos.

55 También, son preferentes Los tereftalatos de polietileno preferentes son, también, que hayan sido preparados a partir de, al menos, dos componentes ácidos y/o a partir de, al menos dos componentes alcohólicos, siendo especialmente preferentes los copolímeros de tereftalato de poli-(etilenglicol/butanodiol-1,4).

60 Son especialmente preferentes los tereftalatos de polietileno, que hayan sido preparados únicamente a partir del ácido tereftálico y de sus derivados reactivos (por ejemplo de sus ésteres de dialquilo) y a partir de etilenglicol.

65 Los tereftalatos de polietileno tienen, en general, una viscosidad intrínseca desde aproximadamente 0,3 hasta 1,5 dl/g, preferentemente desde 0,4 hasta 1,3 dl/g, de manera especialmente preferente desde 0,5 hasta 0,8 dl/g, medida respectivamente en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25°C.

Son especialmente preferentes los tereftalatos de polietileno, que cristalicen rápidamente, es decir los tereftalatos de polietileno, que presenten, según el método DSC (análisis calorimétrico diferencial) para isotermas de cristalización

## ES 2 267 048 T3

a 215°C, tiempos de cristalización, en general, menores que 15 minutos, preferentemente menores que 10 minutos y, de forma especialmente preferente, menores que 5 minutos.

Se consigue una rápida cristalización de los tereftalatos de polietileno, según la invención, preferentemente mediante la adición al tereftalato de polietileno de agentes de cristalización en el momento de su fabricación o a continuación, por ejemplo por incorporación en la fusión de tereftalato de polietileno. Como agentes de cristalización se emplearán, preferentemente, sales metálicas de ácidos carboxílicos orgánicos, tales como, por ejemplo, las sales de los metales alcalinos o de los metales alcalinotérreos del ácido benzoico o del ácido benzoico sustituido.

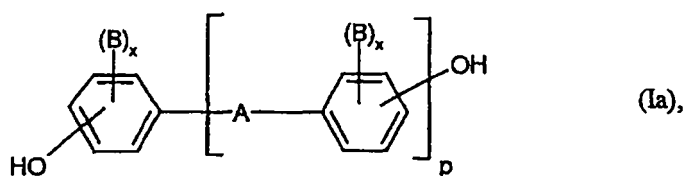
Como *componente C*, las composiciones contienen, según la invención, un policarbonato o una mezcla de policarbonatos.

Los policarbonatos preferentes son aquellos homopolicarbonatos y copolicarbonatos a base de bisfenoles de la fórmula general (I),



en la que Z significa un resto orgánico divalente con 6 hasta 30 átomos de carbono, que contiene uno o varios grupos aromáticos.

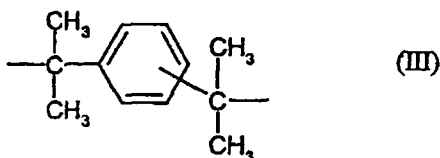
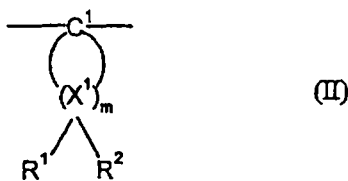
Son preferentes los bisfenoles de la fórmula (Ia)



en la que

A significa un enlace sencillo, alquileo con 1 a 5 átomos de carbono, alquilideno con 2 a 5 átomos de carbono, cicloalquilideno con 5 a 6 átomos de carbono, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, arileno con 6 a 12 átomos de carbono, sobre el cual pueden estar condensados otros anillos aromáticos que contengan, en caso dado, heteroátomos,

o significa un resto de la fórmula (II) o (III)



B significan, respectivamente, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente metilo, halógeno, preferentemente cloro y/o bromo,

x significan, respectivamente, de manera independiente entre sí, 0, 1 o 2,

p significan 1 o 0 y

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> que pueden elegirse individualmente para cada X<sup>1</sup>, significan, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno, metilo o etilo,

## ES 2 267 048 T3

X<sup>1</sup> significa carbono y

m significa un número entero desde 4 hasta 7, preferentemente significa 4 o 5, con la condición de que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> sean simultáneamente alquilo al menos en un átomo de X<sup>1</sup>.

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

También son ejemplos de bisfenoles según la fórmula general (I), derivados de los bisfenoles citados, que pueden ser obtenidos, por ejemplo, mediante alquilación o halogenación sobre los anillos aromáticos de los bisfenoles citados.

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

Los policarbonatos, especialmente preferentes, son el homopolicarbonato a base de bisfenol A, el homopolicarbonato a base de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y los copolicarbonatos a base de ambos monómeros constituidos por el bisfenol A y por el 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

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

Los bisfenoles citados y los procedimientos para su obtención han sido descritos, por ejemplo en la monografía de H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, tomo 9, páginas 77-98, Interscience Publishers, New York, Londres, Sidney, 1964 y en las publicaciones US-A 3 028 635, US-A 3 062 781, US-A 2 999 835, US-A 3 148 172, US-A 2 991 273, US-A 3 271 367, US-A 4 982 014, US-A 2 999 846, DE-A 1570 703, DE-A 2 063 050, DE-A 2 036 052, DE-A 2 211 956, DE-A 3 832 396, y FR-A 1561 518 así como en las solicitudes de patente japonesas publicadas, no examinadas con los números de solicitud JP-A 620391986, JP-A 62040 1986 y JP-A 105550 1986.

El 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y su obtención se han descrito, por ejemplo, en la publicación US-A 4 982 014.

Los indanobisfenoles y su obtención se han descrito, por ejemplo, en las publicaciones US-A 3 288 864, JP-A 60 035 150 y US-A 4 334 106. Los indanobisfenoles pueden prepararse, por ejemplo, a partir de isopropenilfenol o de sus derivados o a partir de dímeros del isopropenilfenol o de sus derivados, en presencia de un catalizador de Friedel-Craft en disolventes orgánicos.

Los policarbonatos pueden prepararse según procedimientos conocidos. Los procedimientos adecuados para la obtención de los policarbonatos son, por ejemplo, la obtención a partir de bisfenoles con fosgeno según el procedimiento de la superficie de límite entre las fases o a partir de bisfenoles con fosgeno según el procedimiento en fase homogénea, el procedimiento denominado a la piridina, o a partir de bisfenoles con ésteres del ácido carbónico según el procedimiento de la transesterificación en fusión. Estos procedimientos de obtención están descritos, por ejemplo, en la publicación de H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, tomo 9, páginas 31-76, Interscience Publishers, New York, Londres, Sydney, 1964. Los citados procedimientos de obtención han sido descritos, también, en D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, H. Nouvertne, "Polycarbonates" en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, volumen 11, Second Edition, 1988, páginas 648 hasta 718 y en por U. Grigo, K. Kircher y P.R. Müller "Polycarbonate" en Becker, Braun, Kunststoff-Handbuch, tomo 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Viena 1992, páginas 117 hasta 299 y por D.C. Preyorsek, 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, Vol. 19, 75-90 (1980).

El procedimiento de transesterificación en fusión ha sido descrito, por ejemplo, en la publicación de H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, tomo 9, páginas 44 hasta 51, Interscience Publishers, New York, Londres, Sidney, 1964 así como en la publicación DE-A 1 031 512.

## ES 2 267 048 T3

En la obtención del policarbonato se emplearán, preferentemente, materias primas y productos auxiliares con un bajo grado de impurezas. Especialmente en el caso de la obtención según el procedimiento de la transesterificación en fusión, los bisfenoles empleados y los derivados del ácido carbónico empleados deben estar tan exentos como sea posible de iones alcalinos y de iones alcalinotérreos. Tales materias primas puras pueden obtenerse, por ejemplo, por 5 recristalización, por lavado o por destilación de los derivados del ácido carbónico, por ejemplo los ésteres del ácido carbónico y los bisfenoles.

Los policarbonatos, a ser empleados, según la invención, tienen preferentemente un peso molecular promedio en 10 peso ( $\overline{M}_w$ ), que puede ser determinado, por ejemplo, mediante ultracentrifugación o mediante medida de la difracción de la luz, desde 10.000 hasta 200.000 g/mol. De forma especialmente preferente tienen un peso molecular, promedio en peso, desde 12.000 hasta 80.000 g/mol, de forma especialmente preferente desde 20.000 hasta 35.000 g/mol.

El peso molecular medio de los policarbonatos, a ser empleados según la invención, puede ajustarse, por ejemplo, 15 de manera conocida mediante una cantidad correspondiente de interruptores de las cadenas. Los interruptores de las cadenas pueden emplearse individualmente o en forma de mezcla de diversos interruptores de cadenas.

Los interruptores de las cadenas, adecuados, son tanto monofenoles como también ácidos monocarboxílicos. Los monofenoles adecuados son, por ejemplo, el fenol, el p-clorofenol, el p-terc.-butilfenol, el cumilfenol o el 2,4,6- 20 tribromofenol, así como los alquilfenoles de cadena larga, tales como por ejemplo el 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol o los monoalquilfenoles o bien los dialquilfenoles con, en total, 8 hasta 20 átomos de carbono en los substituyentes alquilo, tales como, por ejemplo, el 3,5-di-terc.-butilfenol, el p-terc.-octilfenol, el p-dodecilfenol, el 2-(3,5-dimetil-heptil)-fenol o el 4-(3,5-dimetil-heptil)-fenol. Los ácidos monocarboxílicos adecuados son el ácido benzoico, los ácidos alquilbenzoicos y los ácidos halógenobenzoicos.

Los interruptores de cadenas preferentes son el fenol, el p-terc.-butilfenol, el 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol y el cumilfenol. 25

La cantidad de interruptores de cadena, a ser empleados, está comprendida, preferentemente, entre un 0,25 y un 10% en moles, referido a la suma de los bisfenoles empleados en cada caso. 30

Los policarbonatos adecuados, según la invención, pueden estar ramificados de manera conocida y, concretamente, de manera preferente mediante la incorporación de ramificadores trifuncionales o con una funcionalidad mayor que tres. Los ramificadores adecuados son, por ejemplo, aquellos con tres o con más de tres grupos fenólicos o aquellos con tres o con más de tres grupos de ácidos carboxílicos. 35

Los ramificadores, adecuados son, por ejemplo, la floroglucina, el 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hepteno- 2, el 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, el 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, el 1,1,1-tris-(4-hidroxifenil)-etano, el tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, el 2,2-bis-[4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, el 2,4-bis-(4-hidro- 40 xifenil-isopropil)-fenol, el 2,6-bis-(2-hidroxil-5'-metil-bencil)-4-metilfenol, el 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, el tereftalato de hexa-(4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenilo), el tetra-(4-hidroxifenil)-metano, el tetra-(4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenoxi)-metano y el 1,4-bis-(4',4''-dihidroxitriifenil)-metilbenceno así como el ácido 2,4-dihidroxibenzoico, el ácido trimesínico, el cloruro de cianuro, el 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol, el tricloruro del ácido trimesínico y el  $\alpha, \alpha', \alpha''$ -tris-(4-hidroxifenil)-1,3,5-triisopropilbenceno.

Los ramificadores preferentes, a ser empleados, son el 1,1,1-tris-(4-hidroxifenil)-etano y el 3,3-bis-(3-metil-4- 45 hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

La cantidad de los ramificadores empleados, en caso dado, está comprendida, preferentemente, desde un 0,05% en moles hasta un 2% en moles, referido a los moles de los bisfenoles empleados. 50

Los ramificadores pueden disponerse, por ejemplo, en el caso de la obtención del policarbonato según el procedimiento de la superficie límite entre las fases, con los bisfenoles y con los interruptores de las cadenas en la fase acuosa, alcalina, o pueden añadirse disueltos en un disolvente orgánico, junto con los derivados del ácido carbónico. En el caso del procedimiento de la transesterificación, se dosificarán los ramificadores, preferentemente, junto con los 55 dihidroxiaromatos o con los bisfenoles.

Los catalizadores, a ser empleados preferentemente en la obtención del policarbonato según el procedimiento de la transesterificación en fusión, son las sales de amonio y las sales de fosfonio conocidas por la literatura (véanse, por 60 ejemplo, las publicaciones US-A 3 442 564, JP-A-14742/72, US-A 5 399 659 y DE-A 19 539 290).

También, según la invención pueden emplearse copolicarbonatos. Los copolicarbonatos, en el sentido de la invención, son, especialmente, copolímeros bloque de polidiórganosiloxano-policarbonato, cuyo peso molecular, promedio en peso, ( $\overline{M}_w$ ) se encuentra comprendido, preferentemente, desde 10.000 hasta 200.000 g/mol, de forma especialmente preferente desde 20.000 hasta 80.000 g/mol (determinado por medio de cromatografía de gel tras calibrado previo 65 mediante medida de la dispersión de la luz o mediante ultracentrifugación). El contenido en unidades estructurales de carbonato, aromáticas, en los copolímeros bloque de polidiórganosiloxano-policarbonato está comprendido, preferentemente, entre el 75 y el 97,5% en peso, de forma especialmente preferente entre el 85 y el 97% en peso. El contenido

## ES 2 267 048 T3

en unidades estructurales de polidiórganosiloxano en los copolímeros bloque de polidiórganosiloxano-policarbonato está comprendido, preferentemente, desde un 25 hasta un 2,5% en peso, de forma especialmente preferente desde un 15 hasta un 3% en peso. Los copolímeros bloque de polidiórganosiloxano-policarbonato pueden prepararse, por ejemplo, a partir de polidiórganosiloxanos, que contengan grupos extremos de  $\alpha,\omega$ -bishidroxilariloxi, con un grado de polimerización medio, preferente, de  $P_n = 5$  hasta 100, de forma especialmente preferente  $P_n = 20$  hasta 80.

A los policarbonatos se les pueden añadir los aditivos usuales tales como por ejemplo agentes para el desmoldeo en la fusión o pueden aplicarse sobre la superficie. Preferentemente los policarbonatos, a ser empleados, contienen ya agentes para el desmoldeo como paso previo al amasado con los otros componentes de las masas de moldeo según la invención.

Como *componente D)* las composiciones contienen, según la invención, un copolímero de injerto o una mezcla formada por dos o varios copolímeros de injerto, con una temperatura de transición vítrea por debajo de  $-5^\circ\text{C}$ , preferentemente por debajo de  $-15^\circ\text{C}$ , preferentemente por debajo de  $-30^\circ\text{C}$ , en el caso más preferente por debajo de  $-50^\circ\text{C}$ , que se denominan frecuentemente como modificadores de la resiliencia, elastómeros o cauchos.

El componente D), según la invención, está constituido, en general, por copolímeros, preferentemente por copolímeros de injerto constituidos por al menos dos, preferentemente por tres de los monómeros siguientes: el estireno, el acrilonitrilo, el butadieno, los ésteres del ácido acrílico o bien del ácido metacrílico de alcoholes con 1 hasta 18 átomos de carbono como componente alcohólico, el acetato de vinilo, el etileno, el propileno, el 1,3-butadieno, el isobuteno, el isopreno y/o el cloropreno. Tales polímeros del componente D) se describen, por ejemplo, en las publicaciones "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), tomo 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, páginas 392-406 y en la publicación C.B. Bucknall, "Thoughtened Plastics", Appl. Science Publishers, Londres 1977. El caso de los copolímeros de injerto se sobreinjerta sobre un núcleo, al menos, una vaina externa.

Los copolímeros de injerto empleados preferentemente como componente D) se obtienen, por ejemplo, mediante reacción de injerto de estireno, de acrilonitrilo y/o de metacrilato de metilo sobre una base para el injerto de 1,3-butadieno, de isopreno, de acrilato de n-butilo, de estireno y/o de acrilato de 2-etilhexilo, preferentemente mediante reacción de injerto de acrilonitrilo, de estireno y/o de metacrilato de metilo sobre una base para el injerto de 1,3-butadieno, de isopreno, de acrilato de n-butilo, de estireno y/o de acrilato de 2-etilhexilo.

Según la invención son especialmente preferentes los polímeros de injerto en los que se sobreinjerter metacrilato de metilo o una mezcla formada por metacrilato de metilo y por estireno sobre una base para el injerto, a base de 1,3-butadieno, o sobre una base para el injerto constituida por una mezcla formada por 1,3-butadieno y por estireno, que se denominan también como cauchos MBS (metacrilato de metilo-butadieno-estireno). Según la invención son especialmente preferentes, también, los copolímeros de caucho en los que se hayan sobreinjerter el acrilonitrilo o una mezcla de acrilonitrilo y de estireno sobre una base para el injerto a base de 1,3-butadieno o sobre una base para el injerto constituida por una mezcla formada por 1,3-butadieno y por estireno, que se denominan, también, como cauchos ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno).

Preferentemente se emplearán también como componente D) los copolímeros de injerto, en los que se hayan sobreinjerter el acrilato de n-butilo, el metacrilato de n-butilo, el acrilato de etilo, el acrilato de metilo, el 1,3-butadieno, el isopreno y/o el acrilato de 2-etilhexilo sobre una base para el injerto constituida por 1,3-butadieno, por isopreno, por acrilato de n-butilo, por estireno y/o por acrilato de 2-etilhexilo.

Las mezclas de monómeros, que se sobreinjerter sobre la base para el injerto, pueden abarcar, expresamente, también monómeros funcionalizados con grupos reactivos adicionales tales como por ejemplo grupos epoxi o bien glicidilo, carboxilo, anhídrido de ácido carboxílico, amino y/o amido, tales como por ejemplo la acrilamida, la metacrilamida, el acrilato de (N,N-dimetilamino)etilo, preferentemente el ácido maleico, el ácido fumárico, el anhídrido del ácido maleico, el alilglicidiléter, el vinilglicidiléter, el acrilato de glicidilo, el metacrilato de glicidilo.

Según la invención pueden incorporarse por polimerización también monómeros reticulantes en la base para el injerto y/o en la vaina externa, tales como, por ejemplo, el divinilbenceno, el ftalato de dialilo, el acrilato de dihidrodiciclopentadieno y/o el 1,3-butadieno.

Además, pueden emplearse, también, los monómeros denominados reticulantes por injerto, que tengan al menos dos dobles enlaces polimerizables, polimerizándose los dobles enlaces durante la polimerización a velocidades diferentes. Preferentemente se polimeriza un doble enlace con aproximadamente la velocidad de los monómeros usuales, mientras que, por el contrario, el otro o los otros dobles enlaces se polimerizan más lentamente, de manera que de aquí resulta una cierta proporción de dobles enlaces en el caucho. En el caso del sobreinjerto de otra fase pueden reaccionar partes de estos dobles enlaces con los monómeros para el injerto y enlazar así la fase sobreinjerterada, en parte, químicamente sobre la base para el injerto. A manera de ejemplo pueden citarse en este caso los ésteres de los ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados tales como el acrilato de alilo, el metacrilato de alilo, el maleato de dialilo, el fumarato de dialilo o los compuestos citados en la publicación US-A 4 148 846.

Preferentemente, el componente D) abarca uno o varios polímeros de injerto de

## ES 2 267 048 T3

D.1) desde un 5 hasta un 95, preferentemente desde un 30 hasta un 90% en peso, al menos de un monómero vinílico sobre

D.2) desde un 95 hasta un 5, preferentemente desde un 70 hasta un 10% en peso, de una o varias bases para el injerto, con temperaturas de transición vítrea  $< 10^{\circ}\text{C}$ , preferentemente  $< 0^{\circ}\text{C}$ , de forma especialmente preferente  $< -20^{\circ}\text{C}$ .

La base para el injerto D.2) tiene, en general, un tamaño medio de las partículas (valor  $d_{50}$ ) desde 0,05 hasta 10  $\mu\text{m}$ , preferentemente desde 0,1 hasta 5  $\mu\text{m}$ , de forma especialmente preferente desde 0,2 hasta 1  $\mu\text{m}$ .

Los monómeros D.1) son, preferentemente, mezclas constituidas por

D.1.1) desde 50 hasta 99% en peso de vinilaromatos y/o de vinilaromatos sustituidos en el núcleo (tales como, por ejemplo, el estireno, el  $\alpha$ -metilestireno, el p-metilestireno, el p-cloroestireno) y/o los ésteres de alquilo (con 1 a 8 átomos de carbono) del ácido metacrílico (tal como el metacrilato de metilo, el metacrilato de etilo) y

D.1.2) desde 1 hasta 50% en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados tales como el acrilonitrilo y el metacrilonitrilo) y/o ésteres del alquilo (con 1 a 8 átomos de carbono) del ácido (met)acrílico (tales como el metacrilato de metilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de t-butilo) y/o derivados (tales como los anhídridos y las imidas) de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo anhídrido del ácido maleico y la N-fenilmaleinimida).

Los monómeros D.1.1) preferentes se eligen entre, al menos, uno de los monómeros constituidos por el estireno, el  $\alpha$ -metilestireno, el metacrilato de metilo, eligiéndose los monómeros D.1.2) preferentes entre, al menos, uno de los monómeros formados por el acrilonitrilo, el anhídrido del ácido maleico y el metacrilato de metilo.

Los monómeros, especialmente preferentes, son D.1.1) el estireno y D.1.2) el acrilonitrilo.

Las bases para el injerto D.2, adecuadas para los polímeros de injerto D), son, por ejemplo, los cauchos de dieno, los cauchos EP(D)M, es decir aquellos a base de etileno/propileno y, en caso dado cauchos de dieno, de acrilato, de poliuretano, de silicona, de cloropreno y de etileno/acetato de vinilo.

Las bases para el injerto D.2) son los cauchos diénicos (por ejemplo a base de butadieno, de isopreno, etc.) o mezclas de cauchos de dieno o de copolímeros de cauchos de dieno o sus mezclas con otros monómeros copolimerizables (por ejemplo según D.1.1) y D.1.2)), con la condición de que la temperatura de transición vítrea del componente D.2) se encuentre por debajo de  $< 10^{\circ}\text{C}$ , preferentemente de  $< 0^{\circ}\text{C}$ , de forma especialmente preferente de  $< -10^{\circ}\text{C}$ .

El caucho de polibutadieno puro es especialmente preferente.

Los polímeros D), especialmente preferentes son, por ejemplo, polímeros ABS (ABS en emulsión, en masa y en suspensión), como los que se han descrito, por ejemplo en la publicación DE-A 2 035 390 (=US-A 3 644 574) o en la publicación DE-A 2 248 242 (=GB-A 1 409 275) o bien en Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, tomo 19 (1980), página 280 y siguientes. El contenido en gel de la base para el injerto D.2) supone al menos un 30% en peso, preferentemente al menos un 40% en peso (medido en tolueno).

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

Los cauchos de injerto, especialmente adecuados, son también polímeros de ABS, que se preparan mediante iniciación por Redox con un sistema iniciador constituido por hidroperóxido orgánico y por ácido ascórbico según la publicación US-A 4 937 285.

Puesto que, como se sabe, durante la reacción de injerto no se injertan obligatoriamente por completo los monómeros de injerto sobre la base para el injerto, se entenderán, según la invención, por polímeros de injerto B también aquellos productos, que se obtengan mediante (co)polimerización de los monómeros para el injerto en presencia de la base para el injerto y que se presenten de manera concomitante durante la elaboración.

Los cauchos de acrilato adecuados según D.2) de los polímeros D) son, preferentemente, polímeros constituidos por acrilatos de alquilo, en caso dado con hasta un 40% en peso, referido a D.2) de otros monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables. A los ésteres del ácido acrílico polimerizables, preferentes, pertenecen los ésteres de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo los ésteres de metilo, de etilo, de butilo, de n-octilo y de 2-etilhexilo; los ésteres de halógenoalquilo, preferentemente los ésteres de halógeno-alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, tales como el acrilato de cloroetilo así como mezclas de estos monómeros.

Para la reticulación pueden copolimerizarse monómeros con más de un doble enlace polimerizable. Ejemplos preferentes de monómeros reticulantes son los ésteres de los ácidos monocarboxílicos insaturados con 3 hasta 8 átomos

## ES 2 267 048 T3

de carbono y los alcoholes monovalentes, insaturados, con 3 hasta 12 átomos de carbono o los polioles saturados con 2 hasta 4 grupos OH y 2 hasta 20 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, el dimetacrilato de etilenglicol, el metacrilato de alilo; los compuestos heterocíclicos poliinsaturados tales como, por ejemplo, el cianurato de trivinilo y de trialilo; los compuestos vinílicos polifuncionales, tales como los di- y trivinilbencenos; así como también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo.

Los monómeros reticulantes, preferentes, son el metacrilato de alilo, el dimetacrilato de etilenglicol, el ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que presenten, al menos, 3 grupos etilénicamente insaturados.

Los monómeros reticulantes, especialmente preferentes, son los monómeros cíclicos constituidos por el cianurato de trialilo, el isocianurato de trialilo, la triacriloilhexahidro-s-triazina, los trialilbencenos. La cantidad de los monómeros reticulantes está comprendida, preferentemente, entre 0,02 y 5, especialmente entre 0,05 y 2% en peso, referido a la base para el injerto D.2).

En el caso de los monómeros cíclicos, reticulantes, con al menos tres grupos etilénicamente insaturados es ventajoso limitar su cantidad a una proporción por debajo de un 1% en peso de la base de injerto D.2).

Los "otros" monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados, preferentes, que pueden servir, además de los ésteres del ácido acrílico, en caso dado para la obtención de la base para el injerto D.2), son, por ejemplo, el acrilonitrilo, el estireno, el  $\alpha$ -metilestireno, la acrilamida, los vinil-alquiléteres con 1 a 6 átomos de carbono, el metacrilato de metilo, el butadieno. Los cauchos de acrilato preferentes como base para el injerto F.2) son polímeros en emulsión, que presentan un contenido en gel de, al menos, un 60% en peso.

Otras bases para el injerto adecuadas según D.2) son los cauchos de silicona con puntos activos para el injerto, como los que se han descrito en las publicaciones DE-A 3 704 657, DE-A 3 704 655, DE-A 3 631 540 y DE-A 3 631 539.

El contenido en gel de la base para el injerto D.2) se determina a 25°C en un disolvente adecuado.

Además, el componente D) abarca, preferentemente, un polímero de injerto, o una mezcla formada por dos o varios polímeros de injerto diferentes, con una base para el injerto a base de acrilatos con una temperatura de transición vítrea menor que -5°C (tales polímeros de injerto se denominan como cauchos de acrilato y son conocidos por el técnico en la materia) o un polímero bloque elástico, o una mezcla formada por dos o varios polímeros bloque elásticos, diferentes, especialmente copolímeros con dos o con tres bloques a base de vinilaromatos y de dieno, o mezclas formadas por polímeros de injerto y por polímeros de bloque elásticos que se describirán con mayor detalle como D') y que quedan abarcados por la designación general de componente D).

Los cauchos de acrilato D'), que acaban de citarse, también como empleables preferentemente, abarcan, preferentemente, copolímeros de injerto con propiedades cauchoelásticas, que pueden obtenerse básicamente a partir de al menos 2 de los monómeros siguientes: ésteres del ácido (met)-acrílico con 1 hasta 18 átomos de carbono en el componente alcohólico, cloropreno, butadieno-1,3-isopreno, estireno, acrilonitrilo, etileno, propileno y acetato de vinilo, conteniendo la base para el injerto al menos un éster del ácido (met)acrílico, es decir polímeros como los que han sido descritos, por ejemplo, igualmente en las publicaciones "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), tomo 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, páginas 393-406 y en C.B. Bucknall, "Thoughtened Plastics", Appl. Science Publishers, Londres 1977.

Los polímeros D'), preferentes, están parcialmente reticulados y tienen contenidos en gel por encima del 5% en peso, preferentemente del 20% en peso, de forma especialmente preferente por encima del 40% en peso, en particular por encima del 60% en peso.

Los cauchos de acrilato D'), preferentes, como componente D) son copolímeros de injerto que contienen

D'.1) desde 95 hasta 5, preferentemente desde 10 hasta 80% en peso, referido al componente D), de base para el injerto basada en, al menos, un monómero etilénicamente insaturado, polimerizable, como monómero para el injerto y

D'.2) desde 5 hasta 95, preferentemente desde 20 hasta 90% en peso, referido al componente D), de caucho de acrilato con una temperatura de transición vítrea < -10°C, preferentemente < -20°C como base para el injerto. De forma especialmente preferente D'.2) pueden contener polímeros constituidos por ésteres del ácido acrílico o por ésteres del ácido metacrílico, que pueden contener hasta un 40% en peso, referido a D'.2) de otros monómeros etilénicamente insaturados.

Los cauchos de acrilato según D'.2) son polímeros preferentes constituidos por ésteres del ácido acrílico o por ésteres del ácido metacrílico, en caso dado con hasta un 40% en peso, referido a D'.2), de otros monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables. A los ésteres del ácido acrílico o a los ésteres del ácido metacrílico preferentes pertenecen los ésteres de alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono, especialmente los ésteres de metilo, de etilo, de butilo, de n-octilo y de 2-etilhexilo; así como los ésteres de halógenoalquilo, preferentemente los ésteres de halógenoalquilo con 1 a 8 átomos de carbono, tal como el acrilato de cloroetilo, así como mezclas de estos monómeros.

## ES 2 267 048 T3

Los acrilatos de alquilo y los ésteres del ácido metacrílico son, preferentemente, ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico con un alcohol monovalente con 1 hasta 18 átomos de carbono. Son especialmente preferentes el metacrilato de metilo, de etilo y de propilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de t-butilo y el metacrilato de t-butilo.

5 Los polímeros de injerto de la base para el injerto D'.1) se eligen preferentemente entre al menos un monómero, preferentemente entre 2 o 3 monómeros del grupo constituido por el estireno, el  $\alpha$ -metilestireno, los estirenos substituidos en el núcleo por halógeno o por metilo, los (met)acrilatos de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, el anhídrido del ácido maleico, las maleinimidias N-substituidas por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o por fenilo, o mezclas de los mismos.

10

Los copolímeros de injerto D'), especialmente preferentes, abarcan polímeros de injerto constituidos por:

D'.1) 5 hasta 95, preferentemente 10 hasta 80, especialmente 30 hasta 80 partes en peso de una mezcla formada por

15

D'.1.1) 50 hasta 99, presentemente 65 hasta 90% en peso de metacrilato de metilo, de estireno, de  $\alpha$ -metilestireno, de estirenos substituidos en el núcleo por halógeno o por metilo o mezclas de estos compuestos y

20

D'.1.2) 1 hasta 50, preferentemente 35 hasta 10% en peso de metacrilato de metilo, de acrilonitrilo, de metacrilonitrilo, de anhídrido del ácido maleico, de maleinimidias N-substituidas por alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o por fenilo, o mezclas de estos compuestos sobre

25

D'.2) 5 hasta 95, preferentemente 20 hasta 90, especialmente 20 hasta 70 partes en peso de polímero a base de acrilato con una temperatura de transición vítrea por debajo de  $-10^{\circ}\text{C}$ , preferentemente menor que  $-20^{\circ}\text{C}$ ,

dando 100 la suma de los porcentajes en peso de D'.1) y de D'.2).

30

Son especialmente preferentes los copolímeros de injerto D'), que pueden ser obtenidos mediante reacción de injerto de

35

$\alpha$ ) desde 10 hasta 70, preferentemente desde 15 hasta 50, especialmente desde 20 hasta 40% en peso, referido al polímero de injerto D'), de al menos un (met)-acrilato o desde 10 hasta 70, preferentemente desde 15 hasta 50, especialmente desde 20 hasta 40% en peso de una mezcla formada por 10 hasta 50, preferentemente 20 hasta 35% en peso, referido a la mezcla, de acrilonitrilo o de ésteres del ácido (met)acrílico y 50 hasta 90, preferentemente 65 hasta 80% en peso, referido a la mezcla de estireno, como base para el injerto D'.1) sobre

40

$\beta$ ) desde 30 hasta 90, preferentemente 50 hasta 85, especialmente 60 hasta 80% en peso, referido al copolímero de injerto D'), de una base para el injerto D'.2), que comprende desde 70 hasta 100% en peso de, al menos, un acrilato de alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono en el resto alquilo, preferentemente acrilato de n-butilo y/o acrilato de metil-n-butilo y/o acrilato de 2-etil-hexilo, especialmente de acrilato de n-butilo como único acrilato de alquilo, desde 0 hasta 30, preferentemente desde 0 hasta 15% en peso de otro monómero monoetilénicamente insaturado, copolimerizable, tal como el butadieno, el isopreno, el estireno, el acrilonitrilo, el metacrilato de metilo o el vinilmetiléter o sus mezclas, 0 hasta 5% en peso de un monómero, de acción reticulante, copolimerizable, polifuncional preferentemente bifuncional y trifuncional, refiriéndose las indicaciones en peso al peso total de la base para el injerto.

50

Los polímeros de injerto D') preferentes a base de cauchos de acrilato son, por ejemplo, bases para el injerto D'.2) injertadas con ésteres de (met)acrilatos de alquilo y/o estireno y/o acrilonitrilo. Los cauchos de acrilato a base de acrilato de n-butilo son especialmente preferentes como base para el injerto D'.2).

55

Los polímeros de injerto D') especialmente preferentes a base de cauchos de acrilato son, especialmente, aquellos que contengan una proporción menor que el 5% en peso de unidades de poliestireno, preferentemente menor que el 1% en peso de unidades de poliestireno referido al peso total del injerto, siendo especialmente preferente que no contengan unidades de poliestireno.

60

El componente D) puede ser también una mezcla de diversos copolímeros de injerto.

La proporción en gel de la base para el injerto  $\beta$  del copolímero de injerto D') porta, en general, al menos un 20% en peso, preferentemente un 40% en peso (medido en tolueno) y el grado de injerto G) se encuentra comprendido, en general, entre 0,15 y 0,55.

65

El diámetro medio de las partículas del copolímero de injerto D') se encuentra comprendido, preferentemente, entre 0,01 y  $2\ \mu\text{m}$ , de manera preferente entre 0,05 y 1,0, de forma especialmente preferente entre 0,1 y 0,08, en particular entre 0,1 y  $0,4\ \mu\text{m}$ .

## ES 2 267 048 T3

El diámetro medio de las partículas se determina, por ejemplo, en fotografías realizadas con el microscopio electrónico (TEM) de capa ultradelgada de las masas de moldeo según la invención, tratadas con OsO<sub>4</sub> y con RuO<sub>4</sub>, llevándose a cabo la medida en cantidades de partículas (aproximadamente 50) representativas.

5 El tamaño medio de las partículas d<sub>50</sub> 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 se encuentra respectivamente el 50% en peso de las partículas. El tamaño medio de las partículas d<sub>50</sub> de los polímeros de injerto D) (o bien D') se encuentra comprendido preferentemente entre 0,08 y 0,6 μm, de forma especialmente preferente entre 0,1 y 0,4 μm.

10 El contenido en gel de las bases para el injerto D.2) (o bien D'.2) se determina a 25°C en dimetilformamida.

El grado de injerto G) designa la proporción en peso entre los monómeros de injerto sobreinjertados y la base para el injerto, y es adimensional.

15 Para la reticulación de los polímeros D) preferentes a base de cauchos de acrilato pueden copolimerizarse monómeros con más de un doble enlace polimerizable. Ejemplos preferentes de monómeros reticulantes son los ésteres de los ácidos monocarboxílicos insaturados con 3 hasta 8 átomos de carbono y alcoholes monovalentes, insaturados, con 3 hasta 12 átomos de carbono o polioles saturados con 2 hasta 4 grupos OH y 2 hasta 20 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, el dimetacrilato de etilenglicol, el metacrilato de arilo; compuestos heterocíclicos, poliinsaturados, tales como, por ejemplo, el cianurato de trivinilo y el cianurato de trialilo; compuestos vinílicos polifuncionales, como el divinilbenceno y el trivinilbenceno; así como también el fosfato de trialilo y el ftalato de dialilo. Los monómeros reticulantes preferentes son el metacrilato de alilo, el acrilato de etilenglicoldimetilo, el ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos, que presenten, al menos, 3 grupos etilénicamente insaturados. Los monómeros reticulantes, especialmente preferentes, son los monómeros cíclicos constituidos por el cianurato de trialilo, el isocianurato de trialilo, el cianurato de trivinilo, la triacriloil-hexahidro-s-triazina, los trialilbencenos, los ésteres del ácido acrílico del alcohol triciclododecénico.

La cantidad de los monómeros reticulantes está comprendida, preferentemente, entre 0,02 y 5, especialmente entre 0,05 y 2% en peso, referido a la base para el injerto D.2).

30 En el caso de los monómeros reticulantes, cíclicos, con al menos 3 grupos etilénicamente insaturados, es ventajoso que la cantidad quede reducida por debajo de un 1% en peso de la base para el injerto D.2).

35 Los polímeros para el injerto D) pueden prepararse según procedimientos conocidos tales como los procedimientos en masa, en suspensión, en emulsión o en masa-suspensión.

40 Puesto que, como se sabe, durante la reacción de injerto no tienen que injertarse los monómeros para el injerto, obligatoriamente, por completo, se entenderán, según la invención, por polímeros de injerto D) también aquellos productos que se obtienen mediante la polimerización de los monómeros para el injerto en presencia de la base para el injerto.

Los polímeros para el injerto D) se emplean preferentemente en forma compactada.

45 El componente D), según la invención, abarca, además, polímeros bloque con propiedades cauchoelásticas, especialmente por ejemplo copolímeros con dos bloques (A-B) y con tres bloques (A-B-A). Los copolímeros en bloque del tipo A-B y A-B-A pueden presentar el comportamiento típico de los elastómeros termoplásticos. Los copolímeros bloque, preferentes, del tipo A-B y A-B-A contienen uno o dos bloques vinilaromáticos (de forma especialmente preferente basados en estireno) y un bloque de caucho (de forma especialmente preferente un bloque de cauchodieno, en el caso más preferente un bloque de polibutadieno o un bloque de isopreno, que, especialmente, pueden hidrogenarse en caso dado también en parte o por completo).

50 Los copolímeros bloque adecuados del tipo A-B y A-B-A han sido descritos, por ejemplo, en las publicaciones US-A 3 078 254, 3 402 159, 3 297 793, 3 265 765 y 3 594 452 y GB-A 1 264 741. Ejemplos típicos de copolímeros bloque del tipo A-B y A-B-A son: poliestireno-polibutadieno (SBR), poliestireno-poli(etileno-propileno), poliestireno-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 las versiones hidrogenadas de los mismos tales como por ejemplo, y preferentemente, poliestireno-polibutadieno-poliestireno (SEBS) hidrogenado y poliestireno-poliisopreno (SEP) hidrogenado. El empleo de los copolímeros bloque hidrogenados, correspondientes, en caso dado en mezcla con los precursores, no hidrogenados, como modificadores de la resiliencia se ha descrito, por ejemplo, en las publicaciones DE-A 2 750 515, DE-A 2 434 848, DE-A 038 551, EP-A 0 080 666 y WO-A 83/01254. Por la presente se hará referencia expresa a la divulgación de las publicaciones citadas.

65 Del mismo modo pueden emplearse mezclas de los polímeros bloque citados.

Son especialmente preferentes los copolímeros bloque parcial o completamente hidrogenados, siendo especialmente preferentes el poliestireno-polibutadieno-poliestireno (SEBS) hidrogenado y el poliestireno-poliisopreno (SEP) hidrogenado.

## ES 2 267 048 T3

Tales polímeros bloque del tipo A-B y A-B-A pueden adquirirse en el comercio en una serie de fuentes, tales como por ejemplo en las firmas Phillips Petroleum bajo el nombre comercial SOLPRENE, Shell Chemical Co. bajo el nombre comercial KRATON, Dexco bajo el nombre comercial VECTOR y Kuraray bajo el nombre comercial SEPTON.

5

El componente D) abarca, además, también uno o varios polímeros de injerto modificados con caucho. El polímero de injerto D'), modificado con caucho, abarca un (co)polímero estadístico constituido por monómeros vinílicos D'.1), preferentemente según D'.1.1) y D'.1.2), así como un caucho D'.2) injertado con un monómero vinílico, preferentemente según D'.1.1) y D'.1.2). La obtención de D) se lleva a cabo de manera conocida mediante polimerización por medio de radicales, por ejemplo según un procedimiento de polimerización en emulsión, en masa o en solución o en masa-suspensión, tal como se ha descrito por ejemplo en la publicación US-A 3 243 481.

10

Son preferentes uno o varios polímeros de injerto con 5 hasta 95, preferentemente con 20 hasta 90% en peso al menos de un monómero vinílico D'.1) sobre 95 hasta 5, preferentemente 80 hasta 10% en peso de una o varias bases para el injerto D'.2) con temperaturas de transición vítrea  $< 10^{\circ}\text{C}$ , preferentemente  $< -10^{\circ}\text{C}$ .

15

Los monómeros preferentes D'.1.1) son el estireno, el  $\alpha$ -metilestireno, los estirenos sustituidos en el núcleo por halógeno o por alquilo, tales como el p-metilestireno, el p-cloroestireno, los (met)acrilatos de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono tales como el metacrilato de metilo, el acrilato de n-butilo y el acrilato de terc.-butilo. Los monómeros B.1.2) preferentes son los nitrilos insaturados tales como el acrilonitrilo, el metacrilonitrilo, los (met)acrilatos de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono tales como el metacrilato de metilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de terc.-butilo, derivados (tales como los anhídridos y las imidas) de ácidos carboxílicos insaturados tales como el anhídrido del ácido maleico y la N-fenil-maleinimida o mezclas de los mismos.

20

Los monómeros D'.1.1) especialmente preferentes son el estireno, el  $\alpha$ -metilestireno y/o el metacrilato de metilo, los monómeros D'.1.2) especialmente preferentes son el acrilonitrilo, el anhídrido del ácido maleico y/o el metacrilato de metilo.

25

Los monómeros D'.1.1) especialmente preferentes son el estireno y D'.1.2) el acrilonitrilo.

30

Los cauchos D'.2), adecuados para los polímeros de injerto D'), modificados con caucho, son, por ejemplo, el caucho de dieno, los cauchos de acrilato, de poliuretano, de silicona, de cloropreno y de etileno/acetato de vinilo. Del mismo modo son adecuados materiales compuestos por varios de los cauchos citados como base para el injerto.

35

Los cauchos D'.2) preferentes son los cauchos de dieno (por ejemplo a base de butadieno, de isopreno, etc.) o mezclas de los cauchos de dieno o copolímeros de los cauchos de dieno o de sus mezclas con otros monómeros vinílicos copolimerizables (por ejemplo según D'.1.1) y D'.1.2)), con la condición de que la temperatura de transición vítrea del componente D'.2) se encuentre por debajo de  $10^{\circ}\text{C}$ , preferentemente que se encuentre por debajo de  $-10^{\circ}\text{C}$ . Será especialmente preferente el caucho de polibutadieno puro.

40

Otros monómeros copolimerizables pueden contener hasta un 50% en peso, preferentemente, al menos, hasta un 30, especialmente hasta un 20% en peso (referido a la base para el caucho D'.2) en la base para el caucho.

45

Los cauchos de acrilato adecuados según D'.2) del polímero D') son, preferentemente, polímeros constituidos por acrilatos de alquilo, en caso dado con hasta un 40% en peso, referido a D'.2) de otros monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables. A los acrilatos de alquilo polimerizables, preferentes, pertenecen los ésteres de alquilo con 1 hasta 8 átomos de carbono, por ejemplo los ésteres de metilo, de etilo, de butilo, de n-octilo y de 2-etilhexilo, los ésteres de halógenoalquilo, preferentemente los ésteres de halógeno-alquilo con 1 a 8 átomos de carbono tal como el acrilato de cloroetilo, así como mezclas de estos monómeros.

50

Los "otros" monómeros etilénicamente insaturados, polimerizables, preferentes, que pueden servir, junto a los ésteres del ácido acrílico, en caso dado, para la obtención de la base para el injerto D'.2) son, por ejemplo, el acrilonitrilo, el estireno, el  $\alpha$ -metilestireno, la acrilamida, los vinil-alquiléteres con 1 a 6 átomos de carbono, el metacrilato de metilo, el butadieno. Los cauchos de acrilato preferentes como base para el injerto D'.2) son polímeros en emulsión que presenten un contenido en gel de al menos el 60% en peso.

55

Otras bases para el injerto adecuadas, según D'.2) son los cauchos de silicona con puntos activos para el injerto, como los que se han descrito por ejemplo en la publicación DE-A 3 704 657.

60

Las composiciones según la invención pueden contener, como *componente E*) además aditivos usuales, que pueden añadirse, en general, hasta un 15, preferentemente en una cantidad desde 0,01 hasta 10, de forma especialmente preferente desde un 0,05 hasta un 5, de forma particularmente preferente desde un 0,1 hasta un 3% en peso, referido al peso total de las masas de moldeo.

65

Entran en consideración todos los aditivos usuales tales como por ejemplo los estabilizantes (por ejemplo estabilizantes frente a los UV, termoestabilizantes), antiestáticos, agentes formadores de película, agentes para el desmoldeo, aditivos para la protección contra la llama, emulsionantes, agentes de nucleación, plastificantes, lubricantes, aditivos para reducir el valor del pH (por ejemplo compuestos que contengan grupos carboxilo), aditivos para aumentar la

conductibilidad, colorantes y pigmentos. Los aditivos citados y otros aditivos adecuados están descritos, por ejemplo, en la publicación de Gächter, Müller, Kunststoff-Additive, 3ª edición, Hanser-Verlag, München, Viena, 1989. Los aditivos pueden emplearse solos o en mezcla o bien en forma de mezclas madre. Los aditivos pueden incorporarse por mezcla y/o pueden aplicarse sobre la superficie.

5 Como estabilizantes pueden emplearse, por ejemplo, fenoles estéricamente impedidos y/o fosfitos, hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas tal como la difenilamina, resorcinas substituidas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas así como diversos representantes substituidos de estos grupos o sus mezclas.

10 Como agentes de nucleación pueden emplearse, por ejemplo, el fenilfosfinato de sodio, el óxido de aluminio, el dióxido de silicio así como, preferentemente, el talco y los otros agentes de nucleación que se describirán más adelante.

15 Como agentes lubricantes y para el desmoldeo pueden emplearse ceras de tipo éster, estearato de pentaeritrita (PETS), ácidos grasos de cadena larga (por ejemplo ácido esteárico o ácido behénico), sus sales (por ejemplo estearato de Ca o estearato de Zn) así como derivados de amida (por ejemplo la etilen-bis-estearilamida) o cera de Montana (mezclas constituidas por ácidos carboxílicos saturados, de cadena lineal, con longitudes de cadena desde 28 hasta 32 átomos de carbono) así como ceras de polietileno o de polipropileno de bajo peso molecular.

20 Como plastificantes pueden emplearse, por ejemplo, el ftalato de dioctilo, el ftalato de dibencilo, el ftalato de butilbencilo, aceites hidrocarbonados, la N-(n-butil)benzenosulfonamida.

Para obtener masas conductoras pueden añadirse hollines, hollines conductores, fibrillas de carbono, fibras de grafito a nanoescala (nanotubos), grafito, polímeros conductores, fibras metálicas así como otros aditivos usuales para aumentar la conductibilidad.

25 Como agentes protectores contra la llama pueden emplearse los compuestos halogenados orgánicos usuales en el comercio con sinérgicos o con compuestos nitrogenados orgánicos, usuales en el comercio o compuestos del fósforo orgánicos/inorgánicos individualmente o en mezcla. También pueden emplearse aditivos minerales protectores contra la llama tales como el hidróxido de magnesio o el hidrato del carbonato de Ca-Mg (véase por ejemplo la publicación DE-A 4 236 122). Como compuestos halogenados, especialmente bromados y clorados pueden citarse, a manera de ejemplo: la etilen-1,2-bistetrahromofthalimida, la resina epoxidada de tetrahromobisfenol A, el oligocarbonato de tetrahromobisfenol-A, el oligocarbonato de tetrahlorobisfenol-A, el pentabromopoliacrilato, el poliestireno bromado. Como compuestos orgánicos del fósforo son adecuados los compuestos del fósforo según la publicación WO-A 98/17720 (PCT/EP/05705), por ejemplo el fosfato de trifenilo (TPP) el bis-(difenilfosfato) de resorcinol con inclusión de los oligómeros así como el bis-difenilfosfato de bisfenol-A con inclusión de los oligómeros (véanse, por ejemplo, las publicaciones EP-A 363 608 y EP-A 640 655), el fosfato de melamina, el pirofosfato de melamina, el polifosfato de melamina y sus mezclas. Como compuestos nitrogenados entran en consideración especialmente la melamina y el cianurato de melamina. Como sinérgicos son adecuados, por ejemplo, los compuestos de antimonio, especialmente el trióxido de antimonio y el pentóxido de antimonio, los compuestos de cinc, los compuestos de estaño tal como por ejemplo el estannato de estaño y los boratos. Pueden añadirse formadores de carbono y polímeros de tetrafluoretileno. Los agentes protectores contra la llama, en caso dado con un sinérgico, tales como los compuestos de antimonio, y los agentes antigoteo se emplearán, en general, en una cantidad de hasta un 30, preferentemente de hasta un 20% en peso (referido al conjunto de la composición).

45 Como aditivos pueden añadirse también productos reforzantes, por ejemplo en forma de fibras de vidrio.

Como *componente F*), las masas de moldeo termoplásticas pueden contener, además, una carga o un producto reforzante o una mezcla formada por dos o por varias cargas y/o productos reforzantes diferentes, por ejemplo a base de talco, de mica, de silicato, de cuarzo, de dióxido de titanio, de wollastonita, de caolín, de ácidos silícicos amorfos, de carbonato de magnesio, de creta, de feldespato, de sulfato de bario, de bolas de vidrio y/o cargas en forma de fibras y/o productos reforzantes a base de fibras de carbono y/o de fibras de vidrio. Preferentemente se emplearán cargas minerales en forma de partículas a base de talco, de mica, de silicato, de cuarzo, de dióxido de titanio, de wollastonita, de caolín, de ácidos silícicos amorfos, de carbonato de magnesio, de creta, de feldespato, de sulfato de bario y/o de fibras de vidrio. Según la invención serán especialmente preferentes las cargas minerales en forma de partículas a base de talco, de wollastonita y/o de fibras de vidrio. En el caso más preferente se emplearán cargas a base de talco.

60 Especialmente, para aplicaciones en las que se exija isotropía en la estabilidad dimensional y una elevada estabilidad dimensional al calor, tal como por ejemplo en aplicaciones para vehículos automóviles para piezas externas de carrocerías, se emplearán, preferentemente, cargas minerales, de forma especialmente preferente talco, wollastonita o caolín.

También son especialmente preferentes las cargas minerales en forma de agujas. Según la invención se entenderá por cargas minerales en forma de agujas, las cargas minerales con un carácter acicular muy marcado. Como ejemplo puede citarse la wollastonita en forma de agujas. Preferentemente el mineral presenta una relación longitud:diámetro desde 2:1 hasta 35:1, de forma especialmente preferente desde 3:1 hasta 19:1, en el caso más preferente desde 4:1 hasta 12:1. El tamaño medio de las partículas de los minerales en forma de aguja, según la invención, es, preferentemente, menor que 20  $\mu\text{m}$ , de forma especialmente preferente menor que 15  $\mu\text{m}$ , de forma muy especialmente preferente menor que 10  $\mu\text{m}$ , en el caso más preferente menor que 5  $\mu\text{m}$ , determinado con un CILAS GRANULOMETER.

## ES 2 267 048 T3

Las cargas minerales a base de talco serán las más presentes como componente D). Como cargas minerales a base de talco en el sentido de la invención entran en consideración todas las cargas en forma de partículas, que el técnico en la materia relaciona con el talco o bien con el talco en polvo. Del mismo modo entran en consideración todas las cargas en forma de partículas que son ofrecidas comercialmente y cuyas descripciones como producto estén contenidas como referencias características en la expresión de talco o bien de talco en polvo.

Son preferentes las cargas minerales, que presenten un contenido en talco según DIN 55920 mayor que el 50% en peso, preferentemente mayor que el 80% en peso, de forma especialmente preferente mayor que el 95% en peso y, de forma particularmente preferente, mayor que el 98% en peso referido a la masa total de la carga.

Las cargas minerales a base de talco también pueden estar tratadas superficialmente. De este modo pueden acabarse por ejemplo con un sistema favorecedor de la adherencia, por ejemplo a base de silano.

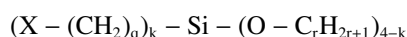
Las cargas minerales, a ser empleadas según la invención, a base de talco tienen, preferentemente, un tamaño superior de partícula superior o bien de grano d97 menor que 50  $\mu\text{m}$ , preferentemente menor que 10  $\mu\text{m}$ , de forma especialmente preferente menor que 6  $\mu\text{m}$  y, de forma particularmente preferente, menor que 2,5  $\mu\text{m}$ . Como tamaño medio de grano d50 se elegirá preferentemente un valor menor que 10  $\mu\text{m}$ , preferentemente menor que 6  $\mu\text{m}$ , de forma especialmente preferente menor que 2  $\mu\text{m}$  y de forma particularmente preferente menor que 1  $\mu\text{m}$ . Los valores d97 y d50 de las cargas se determinan según el análisis de sedimentación SEDIGRAPH D 5 000 o bien según el análisis por tamización DIN 66 165.

La relación media del aspecto (diámetro con respecto al espesor) de las cargas en forma de partículas, a base de talco, se encuentra, preferentemente, en el intervalo desde 1 hasta 100, de forma especialmente preferente desde 2 hasta 25 y, de manera particularmente preferente desde 5 hasta 25, determinado mediante fotografías realizadas con el microscopio electrónico de capas ultradelgadas de los productos acabados y medida de una cantidad representativa (aproximadamente 50) de las partículas de carga.

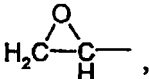
La carga y/o el producto de refuerzo pueden estar, en caso dado, superficialmente modificados, por ejemplo con un favorecedor de la adherencia o bien con un sistema favorecedor de la adherencia, por ejemplo a base silano. Sin embargo el tratamiento previo no es incondicionalmente necesario. Especialmente, cuando se utilicen fibras de vidrio, podrán emplearse, además de los silanos, también dispersiones polímeras, formadores de película, ramificadores y/o agentes para la elaboración de las fibras de vidrio.

Según la invención pueden emplearse también, de forma especialmente preferente, las fibras de vidrio que tengan, en general, un diámetro de las fibras comprendido entre 7 y 18  $\mu\text{m}$ , preferentemente comprendido entre 9 y 15  $\mu\text{m}$ . Estas pueden añadirse en forma de fibras continuas o en forma de fibras de vidrio cortadas o molidas, pudiendo estar acabadas las fibras con un sistema de encolado adecuado y con un favorecedor de la adherencia o bien con un sistema favorecedor de la adherencia, por ejemplo a base de silano.

Los compuestos de silano, empleables para el tratamiento previo con un sistema de encolado tienen, por ejemplo, la fórmula general



en la que los sustituyentes tienen el significado siguiente:

x significa  $\text{NH}_2$ -, HO-, ,

q significa un número entero desde 2 hasta 10, preferentemente desde 3 hasta 4,

r significa un número entero desde 1 hasta 5, preferentemente desde 1 hasta 2,

k significa un número entero desde 1 hasta 3, preferentemente significa 1.

Los compuestos de silano preferentes son el aminopropiltrimetoxisilano, el aminobutiltrimetoxisilano, el aminopropiltriethoxisilano, el aminobutiltriethoxisilano así como los silanos correspondientes, que contengan un grupo de glicidilo a modo de sustituyente X.

Los compuestos de silano se emplearán, en general, en cantidades desde 0,05 hasta 2% en peso, preferentemente 0,5 a 1,5% en peso y, especialmente, desde 0,8 hasta 1% en peso, referido a la carga mineral, para el recubrimiento superficial.

Las cargas en forma de partículas pueden presentar en las masas de moldeo o bien en el cuerpo moldeado, en función de la elaboración para la obtención de las masas de moldeo o bien de los cuerpos moldeados, un valor d97 o bien d50 menor que la carga originalmente empleada. Las fibras de vidrio pueden presentar en las masas de moldeo o

## ES 2 267 048 T3

bien en el cuerpo moldeado distribuciones longitudinales más cortas, que las de las originales empleadas, en función de la elaboración para la formación de las masas de moldeo o bien de los cuerpos moldeados.

5 En este caso pueden determinarse, por ejemplo, los diámetros de las partículas en el producto acabado mediante la toma de fotografías por medio del microscopio electrónico de capas delgadas de la mezcla polímera y tomarse en consideración 25, preferentemente al menos 50 partículas de carga para la evaluación.

10 La obtención de las composiciones, empleadas según la invención, se lleva a cabo según procedimientos en sí conocidos por mezcla de los componentes. Puede ser ventajoso mezclar componentes individuales. Preferentemente se lleva a cabo la mezcla de los componentes A) hasta D) así como la de otros componentes, a temperaturas desde 220 hasta 300°C mediante amasado, extrusión o laminación, en conjunto, de los componentes.

15 Las composiciones, según la invención, pueden elaborarse según los procedimientos usuales para dar artículos semielaborados o piezas moldeadas de cualquier tipo. Como ejemplos de los procedimientos de elaboración pueden citarse los procedimientos de extrusión y los procedimientos de colada por inyección. Como ejemplos de artículos semielaborados pueden citarse láminas y placas.

20 Según la invención, las piezas moldeadas son lacadas, después de su fabricación, con, al menos, una laca acuosa, siendo acuosa, según la invención, al menos la capa de laca, que se aplica directamente sobre el sustrato, cuando se utilicen sistemas de laca con varias capas, en los cuales las capas de laca individuales puedan ser fabricadas mediante el empleo de lacas que contengan disolventes o de lacas acuosas.

25 Los sistemas acuosos de laca pueden contener perfectamente una proporción de hasta un 30% de co-disolvente orgánico. Los sistemas con una proporción del 10 al 5% de co-disolventes orgánicos constituyen el estado de la técnica actual. En el caso ideal los sistemas acuosos de laca no contienen co-disolventes.

Los co-disolventes son disolventes para lacas empleados en la industria de las lacas. Éstos se requieren, entre otras cosas, para la dispersión y también como agentes auxiliares de coalescencia.

30 Los sistemas acuosos de lacas pueden ser sistema de un componente "1K", por ejemplo sistemas de secado físico o sistemas con endurecedores bloqueados que se desbloquean a temperaturas elevadas y, a continuación, se reticular por medio de una reacción química, o sistemas de dos componentes "2K". Los sistemas de dos componentes se endurecen por medio de una reacción química, en los que reaccionaría uno de los participantes ya bajo las condiciones de almacenamiento. Por lo tanto, los componentes se mezclan entre sí sólo poco antes de la aplicación. Los sistemas de 2 componentes "2K" tienen el inconveniente de requerir una tecnología costosa de instalación y de que presentan una transformabilidad limitada en el tiempo, tras la mezcla. La ventaja de los sistemas de dos componentes reside en la mejor calidad reside en la mejor calidad de los recubrimientos resultantes.

40 En este caso deben citarse especialmente las lacas acuosas de PUR de dos componentes, que presentan como mecanismo de reticulación la reacción de los grupos isocianato con los grupos OH.

45 Con el fin de obtener un resultado óptimo del lacado, el sustrato debe estar limpio. Esto se garantiza a escala industrial frecuentemente mediante el empleo de una instalación de lavado potente "Power-Wash-Anlage". Sin embargo existe perfectamente la posibilidad de limpiar las superficies con ayuda de disolventes.

Cuando la polaridad superficial no sea suficiente tras la limpieza, podrá activarse la superficie, entre otras cosas, mediante

- 50 - flameado,
- fluoración,
- tratamiento con plasma,

55 o mediante tratamiento con corona.

Además existe la posibilidad de establecer una adherencia de la laca mediante el empleo de una capa de fondo adherente.

60 Las superficies conductoras de la electricidad pueden limpiarse mediante el empleo de las denominadas capas de fondo conductoras.

65 Preferentemente se barnizarán las piezas moldeadas, sin tratamiento previo, tras la limpieza, directamente con una laca acuosa. En una forma muy especialmente preferente, la laca acuosa está constituida por una laca hidrobásica, proporcionadora de color. Preferentemente esta laca hidrobásica puede recubrirse con una capa de una laca transparente, que contenga disolventes, acuosa o exenta de disolventes.

## ES 2 267 048 T3

De forma especialmente preferente se transformarán las masas de moldeo, empleadas según la invención, para dar piezas moldeadas en el sector interno y externo, preferentemente en el sector externo de vehículos automóviles tales como por ejemplo parachoques, guardabarros, puertas y partes de las puertas, coberturas para el tanque, capos para el motor, parasoles y parasoles traseros, rejillas para la introducción de aire, parachoques traseros, superficies de carga, coberturas para superficies de carga, techos o piezas para techos y se barnizarán con al menos una hidrolaca. Las piezas moldeadas pueden ser de pequeño o de gran calibre.

Las piezas moldeadas o bien los artículos semielaborados constituidos por las masas de moldeo/composiciones según la invención pueden encontrarse también en combinación con otros materiales tales como por ejemplo metal o material sintético. Las masas de moldeo, según la invención, o bien las piezas moldeadas/artículos semielaborados, constituidos por las masas de moldeo según la invención, pueden emplearse en combinación con otros materiales por medio de las técnicas usuales de la conexión y de la unión de varios componentes o piezas tales como, por ejemplo, la coextrusión, la inyección por el reverso de las láminas, la inyección periférica de piezas incrustadas, el pegado, la soldadura, el atornillado o el grapado o pueden emplearse por sí mismas para la fabricación de piezas acabadas tales como, por ejemplo, partes externas de la carrocería.

Las piezas moldeadas, según la invención, pueden emplearse también para un gran número de otras aplicaciones, lacadas con hidrolacas. A manera de ejemplo puede citarse el empleo en la tecnología eléctrica y electrónica, así como en el sector de la construcción. En los campos de aplicación indicados pueden emplearse piezas moldeadas constituidas por las masas de moldeo según la invención, por ejemplo, en forma de coberturas para lámparas, en forma de acristalados de seguridad, en forma de material para casetas para aparatos electrónicos, en forma de material para casetas para aparatos domésticos, en forma de placas para la fabricación de techumbres.

Las piezas moldeadas, lacadas según la invención, a base de las masas de moldeo según la invención, se caracterizan por una excelente adherencia de la laca. La adherencia de la laca puede ensayarse, por ejemplo, mediante el ensayo de cortes en cuadrícula, ensayo de platina y/o preferentemente mediante el ensayo de chorro de vapor según DaimlerChrysler norma DBL 5431. La adherencia de la laca en las masas de moldeo según la invención es muy crítica en este caso, especialmente en las zonas en las que se presenten rozamientos por cizalla durante el desmoldeo de la pieza moldeada. Además las masas de moldeo según la invención cumplen los elevados requisitos relativos a la estabilidad durante la transformación, la aptitud a la fluencia de la fusión, la tenacidad, la tenacidad a baja temperatura, la rigidez, la estabilidad dimensional al calor, la dilatación térmica, la calidad superficial, la aptitud al lacado, la resistencia a los productos químicos y la resistencia a los combustibles.

### Ejemplos

Componente A)

Tereftalato de polietileno lineal (Pocan B 1500, producto comercial de la firma Bayer AG, Leverkusen, Alemania) con una viscosidad intrínseca de 1,25 cm<sup>3</sup>/g aproximadamente (medida en fenol : 1,2-diclorobenceno = 1 : 1 a 25°C).

Componente B)

Tereftalato de polietileno: se trata de tereftalato de polietileno con una viscosidad intrínseca IV de 0,74 cm<sup>3</sup>/g y con un tiempo de cristalización isoterma a 215°C de 4,2 minutos aproximadamente.

La viscosidad intrínseca se mide en fenol/o-diclorobenceno (partes en peso 1 : 1) a 25°C.

La determinación del tiempo de cristalización isoterma del PET con el método DSC (análisis calorimétrico diferencial "differential scanning calorimetry") se lleva a cabo con un dispositivo PERKIN ELMER DSC 7 Differential Scanning Calometer (pesada 10 mg aproximadamente, plaquetas perforadas de Al) con el siguiente programa de temperaturas:

1. calentamiento desde 30°C hasta 290°C con una velocidad de 40°C/minuto,
2. isoterma durante 5 minutos a 290°C,
3. enfriamiento desde 290°C hasta 215°C con una velocidad de 160°C/minuto,
4. isoterma durante 30 minutos a 215°C (temperatura de cristalización).

El programa informático de evaluación es el PE Termal Analysis 4.00.

Componente C)

Policarbonato lineal (Makrolon 2805 de la firma Bayer AG, Leverkusen, Alemania) a base de bisfenol A con una viscosidad  $\eta_{rel}$  de 129 aproximadamente (condiciones de medición: 5 g de policarbonato por litro de cloruro de metileno, 25°C) y un peso molecular  $M_w$  de aproximadamente 29.000 g/mol (determinado con el método GPC frente al patrón de policarbonato).

## ES 2 267 048 T3

### Componente D)

Copolímero de injerto ABS (tipo P7528B4, producto de ensayo de la firma Bayer AG, Leverkusen) con un tamaño de las partículas de 280 hasta 400 nm.

### Componente E)

Como aditivos del componente E) se empleó una mezcla de estabilizantes, de agentes de nucleación y de agentes para el desmoldeo, usuales.

El amasado se llevó a cabo en una extrusora de dos árboles del tipo ZSK23 (Werner und Pfleiderer) a temperaturas de la masa desde 250 hasta 290°C.

Las probetas se inyectaron en una máquina de colada por inyección del tipo Arburg 320-210-500 con temperaturas de la masa desde 260 hasta 280°C y con temperaturas del útil desde 70 hasta 90°C.

Los ensayos de las masas de moldeo según la invención se llevaron a cabo según los métodos siguientes:

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

Resiliencia al impacto Izod: tenacidad según ISO 180 método 1 U a -50°C.

Resiliencia con entalla Izod: tenacidad según ISO 180 método 1 A a -20°C.

Módulo de tracción: rigidez según DIN/EN/ISO 527-2/1A.

Dilatación a la rotura: dilatación determinada según DIN/EN/ISO 527-2/1A.

Viscosidad en fusión: determinada según DIN 54811 / ISO 11443 a 280°C y con una velocidad de cizalla de 1.000  $\text{seg}^{-1}$  con el dispositivo Viscorobo 94.00 de la firma Göttfert tras secado del granulado a 120°C durante 4 horas en el secadero en vacío.

El ensayo de la adherencia de la laca se llevó a cabo mediante el ensayo de chorro de vapor según DaimlerChrysler norma 5431.

Para la adherencia de la laca se fabricaron las denominadas placas con coeficientes de rozamiento con una temperatura en la masa de 280°C y con una temperatura en el útil de 60°C a partir de las masas de moldeo según la invención, en las cuales se aplicó un rozamiento por cizalla durante el procedimiento de desmoldeo. Las placas con coeficiente de rozamiento están constituidas por placas redondas que corresponden al esquema siguiente. Una vez lleno el útil se hace girar el punzón, a una presión del punzón de 50 N/cm<sup>2</sup> en la zona marginal del círculo durante un período de tiempo de 15 segundos, un ángulo de 37°. A continuación se retira el punzón de la superficie. El útil con coeficiente de rozamiento, que se emplea para la fabricación de las placas con coeficiente de rozamiento ha sido descrito, por ejemplo, en la publicación PCT 02/03211.

Tras la colada por inyección se almacenan las placas durante aproximadamente 1 semana a temperatura ambiente, a continuación se termostatan durante 30 minutos a 80°C y, a continuación, se barnizan con una laca hidrobásica del tipo 101894 (color negro obsidiana de la firma Wörwag, Stuttgart). A continuación se secan las placas durante aproximadamente 5 minutos a temperatura ambiente y después durante aproximadamente 30 minutos a 70°C aproximadamente. El espesor de la película seca es aproximadamente de 8 hasta 12  $\mu\text{m}$ . A continuación se barnizan las placas con una laca transparente, que contiene disolventes, del tipo 68945 (firma Wörwag, Stuttgart), se secan durante aproximadamente 7 minutos a temperatura ambiente y a continuación durante aproximadamente 40 minutos a 80°C. El espesor de la película seca es de 30  $\mu\text{m}$  aproximadamente.

Las placas lacadas se almacenan durante aproximadamente 1 semana a temperatura ambiente. A continuación se lleva a cabo en cuatro puntos en anillo (esquema siguiente), sobre los que se había aplicado el rozamiento por cizalla durante el desmoldeo de la pieza moldeada, un corte cruzado y se lleva a cabo el ensayo el ensayo con chorro de vapor según DBL-norma 5431. En total se llevaron a cabo por ensayo 12 verificaciones en 4 placas de una parte.

La evaluación de la adherencia de la laca se llevó a cabo de acuerdo con DBL 5431:

0 = sin disminución, en orden

1 = desprendimiento hasta 2 mm<sup>2</sup>, en orden

2 = desprendimiento de 0,5 mm por lado, en orden

3 = desprendimientos superficiales de hasta 40 mm<sup>2</sup>, no en orden

## ES 2 267 048 T3

4 = desprendimientos superficiales de gran tamaño de hasta 250 mm<sup>2</sup>, no en orden

5 = desprendimientos superficiales de gran tamaño en el tamaño del chorro > 250 mm<sup>2</sup>, no en orden

5 Tal como se puede verse por la tabla 1, las masas de moldeo según la invención muestran que tanto el componente A, tal como por ejemplo el tereftalato de polibutileno, como también el componente B, tal como por ejemplo el tereftalato de polietileno, presentan (ejemplos 1, 2 y 3) una cuota de fallos menor y una mejor evaluación en el ensayo de chorro de vapor según DBL 5431 y, por lo tanto, una adherencia de la laca mejor de la hidrolaca que en el caso de los ejemplos comparativos, en los cuales únicamente se empleó componente A o componente B.

10

Las propiedades mecánicas, la estabilidad dimensional al calor y la viscosidad permanecen en este caso casi sin ser influenciadas y cumplen, en cualquier caso, los requisitos de las masas de moldeo.

15 La composición y las propiedades de las masas de moldeo termoplásticas, según la invención, pueden verse en la tabla 1.

TABLA 1

20		476	b	c	d	e	f
	Ejemplos		Comp. 1	Ejp. 1	Ejp. 2	Ejp. 3	Comp. 2
	Componente A, tereftalato de polibutileno	[%]	41,8	26,8	21,8	11,8	--.
25	Componente B, tereftalato de polietileno	[%]	--	15,0	20,0	30,0	41,8
	Componente C, policarbonato	[%]	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
30	Componente D, caucho ABS	[%]	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0
	Aditivos	[%]	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
	Vicat B	[°C]	129	131	130	130	138
35	Resiliencia al impacto Izod a -50°C	[kJ/m <sup>2</sup> ]	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.	n.g.
	Resiliencia con entalla Izod a -20°C	[kJ/m <sup>2</sup> ]	52	51	49	47	31
40	Módulo de tracción	[MPa]	2095	2130	2106	2108	2131
	Dilatación a la rotura	[%]	144	142	150	124	129
	Viscosidad en fusión (280°C/1000s <sup>-1</sup> )	[Pas]	384	375	382	380	245
45	Evaluación individual en el ensayo HDW		9x"0" 2x"4,5" 1x"5"	11x"0" 1x"5"	12x"0"	12x"0"	6x"0" 3x"0,5" 1x"2" 1x"2,5" 1x"4"
50	Cuota de fallo en el ensayo HDW	[%]	25	8	0	0	25
55	n.g. = no rompe						

60

65

# ES 2 267 048 T3

## REIVINDICACIONES

### 1. Empleo de composiciones que contienen

- 5 A) desde 4 hasta 80 partes en peso al menos de un tereftalato de polialquileno,
- B) desde 4 hasta 80 partes en peso al menos de un tereftalato de polialquileno con una longitud de la cadena de alquileno diferente de la del componente A),
- 10 C) desde 10 hasta 90 partes en peso al menos de un policarbonato aromático,
- D) desde 1 hasta 30 partes en peso al menos de un polímero cauchoelástico o de un copolímero de injerto,
- E) desde 0,1 hasta 20 partes en peso de aditivos usuales y de agentes auxiliares para la transformación,
- 15 que proporcionan conjuntamente 100 partes en peso, conteniendo en caso además
- F) desde 0 hasta 60 partes en peso al menos de una carga mineral en forma de partículas,

20 para la fabricación de piezas moldeadas lacadas, fabricándose cuerpos moldeados a partir de A) hasta F) y éstos se lacan con hidrolacas, teniendo que estar constituido en base acuosa al menos el disolvente de la primera capa de laca, la que está situada en el punto más bajo, en el caso de sistemas de laca con varias capas con disolventes diferentes.

25 2. Empleo según la reivindicación 1, en el que las piezas moldeadas se limpian y/o se tratan previamente a su lacado.

3. Piezas moldeadas y/o partículas semielaborados fabricados según la reivindicación 1 y/o según la reivindicación 2.

30 4. Empleo de las piezas moldeadas según la reivindicación 3 en la tecnología eléctrica y electrónica y en el sector de la construcción civil.

5. Empleo de las piezas moldeadas según la reivindicación 3 como partes externas de vehículos automóviles.

35

40

45

50

55

60

65