



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 315 557**

⑯ Int. Cl.:

**C08L 69/00** (2006.01)

**C08L 51/04** (2006.01)

⑫

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **03789418 .5**

⑯ Fecha de presentación : **24.12.2003**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1583799**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **12.10.2005**

④ Título: **Composiciones homogéneamente teñidas con penetración basadas en mezclas de poli(tereftalato de alquileno)/policarbonato modificadas con resistencia al impacto.**

⑩ Prioridad: **07.01.2003 DE 103 00 110**

⑬ Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**  
**51368 Leverkusen, DE**

⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.04.2009**

⑦ Inventor/es: **Braig, Thomas;**  
**Paul, Friedemann y**  
**Warth, Holger**

⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.04.2009**

⑭ Agente: **Carpintero López, Mario**

**ES 2 315 557 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Composiciones homogéneamente teñidas con penetración basadas en mezclas de poli(tereftalato de alquíleno)/polícarbonato modificadas con resistencia al impacto.

La presente invención se refiere a composiciones teñidas basadas en mezclas de poli(tereftalato de alquíleno)/polícarbonato modificadas con resistencia al impacto y a masas de moldeo preparadas a partir de éstas, a productos semiacabados y piezas moldeadas que se usan sin barnizar o sólo recubiertas con un barniz claro transparente, por ejemplo para aplicaciones exteriores en automóviles.

Se conocen masas de moldeo modificadas con resistencia al impacto que contienen poliésteres semicristalinos, polícarbonatos amorfos y copolímeros de injerto. Las masas de moldeo de este tipo se usan, por ejemplo, en el sector del automóvil para piezas moldeadas como parachoques, aleros, rejillas del radiador, paneles, paneles traseros, apoyapiés, alerones traseros, tiradores de puertas, tapas del tanque, revestimientos, piezas horizontales como cubiertas del motor o elementos del techo, módulos para puertas o similares. Requisitos previos para el uso en aplicaciones en automóviles son alta estabilidad dimensional al calor, alta fluidez en la masa fundida, buena adhesión del barniz, alta resistencia a productos químicos, alta rigidez, alta estabilidad dimensional y alta tenacidad a bajas temperaturas.

Las piezas moldeadas de mezclas de poli(tereftalato de alquíleno)/polícarbonato modificadas con resistencia al impacto se barnizan habitualmente con un barniz cromóforo, el denominado barniz de base. Antes del barniz de base, las piezas moldeadas pueden recubrirse opcionalmente además con imprimación y/o relleno. Sobre el barniz de base puede aplicarse además opcionalmente un barniz claro transparente. Estos sistemas se llaman a continuación sistemas con barniz de cubrición. En los sistemas con barniz de cubrición, el color propio de las masas de moldeo es irrelevante ya que la tinción se realiza mediante el barniz de base.

Alternativamente a los sistemas con barniz de cubrición, hay sistemas que a continuación se denominan sistemas teñidos con penetración. En los sistemas teñidos con penetración, el color de la pieza moldeada en la aplicación se determina mediante el color propio de la masa de moldeo, es decir, los sistemas teñidos con penetración no se barnizan con una imprimación, relleno o barniz de base cromóforo. Sin embargo, los sistemas teñidos con penetración pueden estar recubiertos opcionalmente con barniz claro transparente. La ventaja en los sistemas teñidos con penetración radica en el ahorro de costes ya que se suprimen las etapas de trabajo de la primera capa con imprimación y/o rellenos, así como del barnizado con barnices de base cromóforos y de los secados correspondientes.

Por el contrario, en sistemas teñidos con penetración no se produce ninguna función de bloqueo UV de un barniz de base de cubrición. En el mejor de los casos, un barniz claro UV puede impedir la mayor parte de la radiación UV perjudicial en sistemas teñidos con penetración. No obstante, las masas de moldeo que se basan en sistemas teñidos con penetración deben presentar una alta estabilidad UV, por lo que no pueden usarse modificadores de la resistencia al impacto basados en cauchos con dienos conjugados, como por ejemplo butadieno en cauchos ABS o MBS.

Por tanto, las mezclas de PC/poliéster resistentes a la intemperie usan, por ejemplo, cauchos de acrilato como se describió en el documento DE-A1 3302124.

El documento EP-B1 0 787 769 describe el uso de mezclas de PC/poliéster con una combinación de cauchos AES y de acrilato para obtener masas de moldeo con resistencia a la intemperie mejorada y buena tenacidad.

Sin embargo, en sistemas teñidos con penetración, además de la resistencia a la intemperie, también es de gran importancia la homogénea capacidad de tinción. Precisamente en mezclas de PC/poliéster modificadas con resistencia al impacto con modificadores de la resistencia al impacto de acrilato, en piezas moldeadas por moldeo por inyección faltas de homogeneidad en el color no deseadas, en las que perpendicularmente a la dirección de flujo durante el proceso de moldeo por inyección se forman periódicamente zonas recurrentes menos teñidas que parecen ópticamente más claras, con zonas teñidas intensas que parecen ópticamente más oscuras o de color más intenso, que también se denominan rayas de tigre. Estos efectos de rayas de tigre no son aceptables para piezas moldeadas que son ópticamente perceptibles para el usuario en la aplicación final, como por ejemplo chapa externa de automóviles - como por ejemplo, aleros, parachoques; puerta del maletero, panel, alerón trasero, rejilla de toma de aire, cubierta del motor, techo de automóvil -, interior del automóvil, carcasa para equipos eléctricos, carcasa para equipos electrónicos.

El objetivo era el desarrollo de masas de moldeo de poli(tereftalato de alquíleno)/polícarbonato modificadas con resistencia al impacto homogéneamente teñidas para aplicaciones en los denominados sistemas teñidos con penetración. En sistemas teñidos con penetración se exigen estrictos requisitos a la tinción homogénea de las masas de moldeo o de las piezas moldeadas ya que la tinción de las masas de moldeo es en la aplicación simultánea al fenómeno de tinción de la pieza moldeada acabada.

La experiencia de la práctica muestra que, para aplicaciones en automóviles, los materiales usados pueden presentar grandes variaciones en las propiedades enumeradas dependiendo del campo de uso concreto. Sin embargo, la capacidad de tinción es en último lugar decisiva para aplicaciones en sistemas teñidos con penetración. Esta capacidad de tinción homogénea es un criterio clave para el uso de materiales en sistemas teñidos con penetración, además de las propiedades de materiales ya mencionadas como, por ejemplo, rigidez del material, estabilidad dimensional al calor y resistencia al impacto a bajas temperaturas.

# ES 2 315 557 T3

Sorprendentemente se ha encontrado ahora que con modificadores de la resistencia al impacto basados en composiciones de copolímeros de injerto basadas en acrilonitrilo/cauchos de etileno-propileno/estireno (AES) pueden prepararse mezclas de poli(tereftalato de alquileno)/policarbonato modificadas con resistencia al impacto teñidas que llevan a piezas moldeadas con tinción muy homogénea. Las masas de moldeo según la invención destacan además

5 por alta estabilidad dimensional al calor, alta fluidez en la masa fundida, buena adhesión del barniz, alta resistencia a productos químicos, alta rigidez, alta estabilidad dimensional y alta tenacidad a bajas temperaturas. Como los cauchos AES no contienen restos de dobles enlaces, además son estables a UV.

10 Es objeto de la invención el uso de composiciones que contienen

- A) 4 al 80, preferiblemente 10 al 60, con especial preferencia 12 al 40, especialmente 19 al 29% en peso de al menos un poli(tereftalato de alquileno), preferiblemente de un poli(tereftalato de etileno) o un poli(tereftalato de butileno), con especial preferencia de un poli(tereftalato de etileno),
- B) 10 al 90, preferiblemente 20 al 80, con especial preferencia 25 al 55, especialmente 30 al 50% en peso de al menos un policarbonato aromático,
- C) 1,5 al 30, preferiblemente 3 al 25, con especial preferencia 6 al 20, especialmente 8 al 17% en peso de al menos un polímero de injerto de AES,
- D) 0 al 54, preferiblemente 3 al 34, con especial preferencia 6 al 25, especialmente 8 al 21% en peso de al menos una carga mineral particulada,
- E) 0,01 al 10% en peso, preferiblemente 0,05 al 6% en peso, con especial preferencia 0,1 al 3% en peso de colorantes habituales,
- F) 0 al 10% en peso, preferiblemente 0,05 al 3% en peso, con especial preferencia 0,1 al 0,9% en peso de otros aditivos habituales,

30 para preparar piezas moldeadas modificadas con resistencia al impacto homogéneamente teñidas.

Como componente A, las composiciones según la invención contienen uno o una mezcla de dos o más poli(tereftalatos de alquileno) diferentes. Los poli(tereftalatos de alquileno) en el sentido de la invención son poli(tereftalatos de alquileno) que se derivan de ácido tereftálico (o sus derivados reactivos) y alcanodioles, por ejemplo basados en etilenglicol, propilenglicol o butanodiol. Según la invención, como componente A se usa preferiblemente poli(tereftalato de butileno), poli(tereftalato de trimetileno) y/o poli(tereftalato de etileno), con especial preferencia poli(tereftalato de butileno) y/o poli(tereftalato de etileno), lo más preferido poli(tereftalato de etileno).

40 En el sentido de la invención, los poli(tereftalatos de alquileno) son productos de reacción de ácido dicarboxílico aromático o sus derivados reactivos (por ejemplo, ésteres dimetílicos o anhídridos) y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos y mezclas de estos productos de reacción.

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

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

55 Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos pueden contener, además de restos de ácido tereftálico, hasta el 20% en mol de restos de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos con 8 a 14 átomos de C o ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 12 átomos de C, como restos de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, adípico, sebálico, ácido azelaíco, ácido ciclohexanodiáctico, ácido ciclohexanodicarboxílico.

60 Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos pueden contener, además de restos glicólicos de etileno o 1,3-propanodiol o 1,4-butanodiol, hasta el 20% en mol de otros dioles alifáticos con 3 al 12 átomos de C o dioles cicloalifáticos con 6 a 21 átomos de C, por ejemplo, restos de 1,3-propanodiol, 2-etyl-1,3-propanodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 3-metil-2,4-pantanodiol, 2-metil-2,4-pantanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pantanodiol y 2,2,4-trimetil-1,6-pantanodiol, 2-etyl-1,3-hexanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2,5-hexanodiol, 1,4-di-( $\beta$ -hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2-bis-(3- $\beta$ -hidroxietoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (documentos DE-A 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

65 Los poli(tereftalatos de alquileno) pueden ramificarse mediante introducción de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes tri o tetrahidroxílicos o ácidos carboxílicos tri o tetrabásicos como se describen, por ejemplo, en los

# ES 2 315 557 T3

documentos DE-A 19 00 270 y US-A 3 692 744. Ejemplos de agentes de ramificación preferidos son ácido trimésico, ácido trimelítico, trimetiloletano y trimetilolpropano y pentaeritritol.

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

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

10 También son poli(tereftalatos de alquíleno) preferidos copoliésteres que se preparan a partir de al menos dos de los componentes de ácido anteriormente mencionados y/o a partir de al menos dos de los componentes de alcohol anteriormente mencionados, copoliésteres especialmente preferidos son poli(tereftalatos de etilenglicol/1,4-butanodiol).

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

20 Los poliésteres preparados según la invención también pueden usarse preferiblemente en mezcla con otros poliésteres y/u otros polímeros. Se usan con especial preferencia mezclas de poli(tereftalatos de alquíleno) con otros poliésteres, de manera muy especialmente preferida mezclas de poli(tereftalato de butileno) con poli(tereftalato de etileno).

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

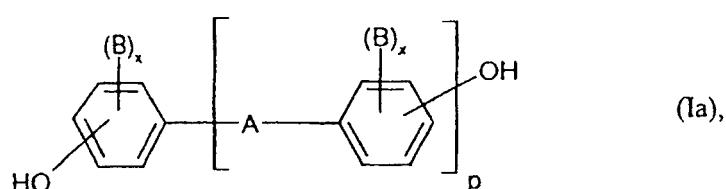
Como componente B, las composiciones según la invención contienen según la invención un policarbonato o una mezcla de policarbonatos.

30 Policarbonatos preferidos son aquellos homopolicarbonatos y copolicarbonatos basados en bisfenoles de fórmula general (I)



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

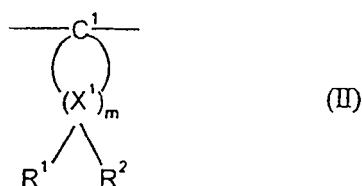
Se prefieren bisfenoles de fórmula (Ia)

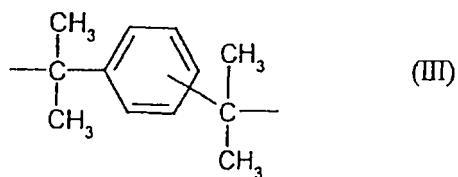


50 en la que

55 A significa un enlace sencillo, alquíleno C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, alquilideno C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, cicloalquilideno C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, arileno C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, al que pueden estar condensados otros anillos aromáticos que dado el caso contienen heteroátomos,

55 o un resto de fórmula (II) o (III)





- 10 B respectivamente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, preferiblemente metilo, halógeno, preferiblemente cloro y/o bromo  
 x respectivamente, independientemente entre sí, 0, 1 ó 2,  
 p son 1 ó 0, y
- 15 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> para cada X<sup>1</sup> seleccionable individualmente, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,  
 preferiblemente hidrógeno, metilo o etilo,
- 20 X<sup>1</sup> carbono y  
 m un número entero de 4 a 7, preferiblemente 4 ó 5, con la condición de que en al menos un átomo X<sup>1</sup>, R<sup>1</sup> y  
 R<sup>2</sup> sean al mismo tiempo alquilo.

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

30 También son ejemplos de bisfenoles según de fórmula general (I) derivados de los bisfenoles mencionados que  
 están accesibles, por ejemplo, mediante alquilación o halogenación en los anillos aromáticos de los bisfenoles men-  
 cionados.

35 Ejemplos de bisfenoles según la fórmula general (I) son especialmente los siguientes compuestos: hidroquinona, resorcina, 4,4'-dihidroxidifenilo, sulfuro de bis-(4-hidroxifenilo), bis-(4-hidroxifenil)-sulfona, bis-(3,5-dimetil-4-hi-  
 droxifenil)-metano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfona, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-p/m-diisopropilben-  
 ceno, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenil-etano, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-  
 3-metilciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3-dimetilciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-4-metilciclohexano, 1,1-  
 bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxife-  
 nil)-propano, 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(4-hi-  
 droxifenil)-propano (es decir, bisfenol A), 2,2-bis-(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxife-  
 nil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano,  $\alpha,\alpha'$ -bis-(4-  
 hidroxifenil)-o-diisopropilbenceno,  $\alpha,\alpha'$ -bis-(4-hidroxifenil)-m-diisopropilbenceno (es decir, bisfenol M),  $\alpha,\alpha'$ -bis-(4-  
 hidroxifenil)-p-di-isopropilbenceno e indanbisfenol.

45 Polícarbonatos especialmente preferidos son el homopolícarbonato basado en bisfenol A, el homopolícarbonato  
 basado en 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y los copolícarbonatos basados en los dos monómeros  
 bisfenol A y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

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

55 Los bisfenoles mencionados y los procedimientos para su preparación se describen, por ejemplo, en la monografía  
 H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, tomo 9, pág. 77-98, Interscience Publishers,  
 Nueva York, Londres, Sidney, 1964 y en el documento US-A 3 028 635, en el documento US-A 3 062 781, en el  
 documento US-A 2 999 835, en el documento US-A 3 148 172, en el documento US-A 2 991 273, en el documento  
 US-A 3 271 367, en el documento US-A 4 982 014, en el documento US-A 2 999 846, en el documento DE-A 1 570  
 703, en el documento DE-A 2 063 050, en el documento DE-A 2 036 052, en el documento DE-A 2 211 956, en el  
 documento DE-A 3 832 396 y en el documento FR-A 1 561 518, así como en las publicaciones para información de  
 solicitud de patente japonesa con los números de solicitud JP-A 62039 1986, JP-A 62040 1986 y JP-A 105550 1986.

60 El 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y su preparación se describen, por ejemplo, en el documento  
 US-A 4 982 014.

65 Los indanbisfenoles y su preparación se describen, por ejemplo, en el documento US-A 3 288 864, en el documento  
 JP-A 60 035 150 y en el documento US-A 4 334 106. Los indanbisfenoles pueden prepararse, por ejemplo, a partir  
 de isopropenilfenol o sus derivados o a partir de dímeros del isopropenilfenol o sus derivados en presencia de un  
 catalizador de Friedel-Craft en disolventes orgánicos.

- Los policarbonatos pueden prepararse según procedimientos conocidos. Procedimientos adecuados para la preparación de policarbonatos son, por ejemplo, la preparación a partir de bisfenoles con fosgeno según el procedimiento de interfase o a partir de bisfenoles con fosgeno según el procedimiento en fase homogénea, el denominado procedimiento con piridina, o a partir de bisfenoles con ésteres de ácido carbónico según el procedimiento de transesterificación en masa fundida. Estos procedimientos de preparación se describen, por ejemplo, en H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, tomo 9, pág. 31-76, Interscience Publishers, Nueva York, Londres, Sidney, 1964. Los procedimientos de preparación conocidos también se describen en D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, H. Nouvertne, "Polycarbonates" en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, volumen 11, segunda edición, 1988, páginas 648 a 718 y en U. Grigo, K. Kircher y P.R. Müller "Polycarbonates" en Becker, Braun, Kunststoff-Handbuch, tomo 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag Munich, Viena 1992, páginas 117 a 299 y en D.C. Prevorsek, B.T. Debona y Y. Kesten, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, Nueva Jersey 07960, "Synthesis of Poly(estercarbonate) Copolymers" en Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, vol. 19, 75-90 (1980).
- El procedimiento de transesterificación en masa fundida se describe especialmente en H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, tomo 9, pág. 44 a 51, Interscience Publishers, Nueva York, Londres, Sidney, 1964, así como en el documento DE-A 1 031 512, en el documento US-A 3 022 272, en el documento US-A 5 340 905 y en el documento US-A 5 399 659.
- En la preparación del policarbonato se usan preferiblemente materias primas y coadyuvantes con un pequeño grado de impurezas. Especialmente en la preparación según el procedimiento de transesterificación en masa fundida, los bisfenoles usados y los derivados de ácido carbónico usados deben estar lo más libre posible de iones alcalinos e iones alcalinotérreos. Las materias primas puras de este tipo pueden obtenerse, por ejemplo, recristalizando, lavando o destilando los derivados de ácido carbónico, por ejemplo éster de ácido carbónico, y los bisfenoles.
- Los policarbonatos adecuados según la invención tienen preferiblemente una masa molar promedio en peso ( $P_m$ ), que puede determinarse, por ejemplo, mediante ultracentrifugación o medición de luz dispersada, de 10.000 a 200.000 g/mol. Con especial preferencia tienen una masa molar promedio en peso de 12.000 a 80.000 g/mol, especialmente preferiblemente 20.000 a 35.000 g/mol.
- La masa molar promedio de los policarbonatos según la invención puede ajustarse de manera conocida, por ejemplo, mediante una cantidad correspondiente de interruptores de cadena. Los interruptores de cadena pueden usarse por separado o como mezcla de distintos interruptores de cadena.
- Interruptores de cadena adecuados son tanto monofenoles como ácidos monocarboxílicos. Monofenoles adecuados son, por ejemplo, fenol, p-clorofenol, p-terc.-butilfenol, cumilfenol o 2,4,6-tribromofenol, así como alquilfenoles de cadena larga, como por ejemplo, 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol o monoalquilfenoles o dialquilfenoles con en total 8 a 20 átomos de C en los sustituyentes alquilo como, por ejemplo, 3,5-di-terc.-butilfenol, p-terc.-octilfenol, p-do-decilfenol, 2-(3,5-dimetil-heptil)-fenol o 4-(3,5-dimetil-heptil)-fenol. Ácidos monocarboxílicos adecuados son ácido benzoico, ácidos alquilbenzoicos y ácidos halogenobenzoicos.
- Interruptores de cadena preferidos son fenol, p-terc.-butilfenol, 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol y cumilfenol.
- La cantidad de interruptores de cadena asciende preferiblemente a entre el 0,25 y el 10% en mol, referido a la suma de los bisfenoles respectivamente usados.
- Los policarbonatos adecuados según la invención pueden ser de manera conocida ramificados, y concretamente preferiblemente mediante la introducción de ramificadores trifuncionales o más de trifuncionales. Ramificadores adecuados son, por ejemplo, aquellos con tres o más de tres grupos fenólicos o aquellos con tres o más de tres grupos ácido carboxílico.
- Ramificadores adecuados son, por ejemplo, floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-2-hepteno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tris-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis-[4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, 2,6-bis-(2-hidroxi-5'-metil-bencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, éster de ácido hexa-(4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenil)-tereftálico, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, tetra-(4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenoxi)-metano y 1,4-bis-(4',4"-dihidroxifitenil)-metilbenceno, así como ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido trimésico, cloruro de cianuro, 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol, tricloruro de ácido trimésico y  $\alpha,\alpha',\alpha''$ -tris-(4-hidroxifenol)-1,3,5-triisopropilbenceno.
- Ramificadores preferidos son 1,1,1-tris-(4-hidroxifenil)-etano y 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.
- La cantidad de ramificadores que dado el caso van a usarse asciende preferiblemente a del 0,05% en mol al 2% en mol, referido a los moles de los bisfenoles usados.
- Los ramificadores pueden disponerse, por ejemplo en el caso de la preparación del policarbonato según el procedimiento de interfase, con los bisfenoles y los interruptores de cadena en la fase acuosamente alcalina, o añadirse

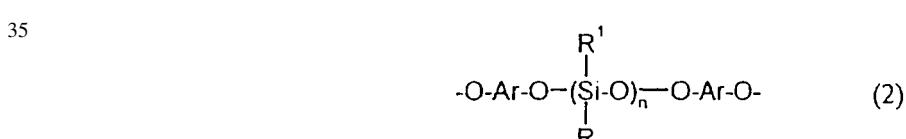
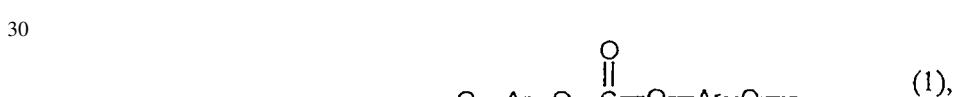
a un disolvente orgánico disuelto junto con los derivados de ácido carbónico. En caso del procedimiento de transesterificación, los ramificadores se dosifican preferiblemente junto con los compuestos aromáticos dihidroxílicos o bisfenoles.

5 Los catalizadores que van a usarse preferiblemente en la preparación del policarbonato según el procedimiento de transesterificación en masa fundida son las sales de amonio y sales de fosfonio conocidas en la bibliografía (véanse, por ejemplo, los documentos US-A 3 442 864, JP-A-14742/72, US-A 5 399 659 y DE-A 19 539 290).

10 También pueden usarse copolicarbonatos. Copolicarbonatos en el sentido de la invención son especialmente copolímeros de bloque de polidiorganosiloxano-policarbonato cuya masa molar promedio en peso ( $P_m$ ) asciende preferiblemente a de 10.000 a 200.000 g/mol, con especial preferencia 20.000 a 80.000 g/mol (determinada mediante cromatografía en gel después de previo calibrado mediante medición de la dispersión de la luz o ultracentrifugación). El contenido de unidades estructurales de carbonato aromático en los copolímeros de bloque de polidiorganosiloxano-policarbonato asciende preferiblemente a del 75 al 97,5% en peso, con especial preferencia del 85 al 97% en peso. El 15 contenido de unidades estructurales de polidiorganosiloxano en los copolímeros de bloque de polidiorganosiloxano-policarbonato asciende preferiblemente a del 25 al 2,5% en peso, con especial preferencia del 15 al 3% en peso. Los copolímeros de bloque de polidiorganosiloxano-policarbonato pueden prepararse, por ejemplo, partiendo de polidiorganosiloxanos que contienen grupos terminales  $\alpha,\omega$ -bishidroxiariloxi con un grado de polimerización promedio de preferiblemente  $P_n = 5$  a 100, con especial preferencia  $P_n = 20$  a 80.

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

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



40 en las que

Ar son restos aromáticos difuncionales iguales o distintos y

45 R y R<sup>1</sup> son iguales o distintos y significan alquilo lineal, alquilo ramificado, alquenilo, alquilo lineal halogenado, alquilo ramificado halogenado, arilo o arilo halogenado, preferiblemente metilo, y

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

50 Alquilo es en la fórmula (2) precedente preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, alquenilo es en la fórmula (2) precedente preferiblemente alquenilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>; arilo es en la fórmula (2) precedente preferiblemente arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>. Halogenado significa en las fórmulas precedentes parcial o completamente clorado, bromado o fluorado.

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

Los copolímeros de bloque de polidiorganosiloxano-policarbonato de este tipo y su preparación se describen, por ejemplo, en los documentos US-A 3 189 662, US-A 3 821 325 y US-A 3 832 419.

60 Copolímeros de bloque de polidiorganosiloxano-policarbonato preferidos pueden prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar polidiorganosiloxanos que contienen grupos terminales  $\alpha,\omega$ -bishidroxiariloxi junto con otros bisfenoles, dado el caso con uso conjunto de ramificadores, en las cantidades habituales, por ejemplo, según el procedimiento de dos interfases (como se describe, por ejemplo, en H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, tomo 9, pág. 31-76, Interscience Publishers, Nueva York, Londres, Sidney, 1964). Los polidiorganosiloxanos 65 que contienen grupos terminales  $\alpha,\omega$ -bishidroxiariloxi usados como reactivos para esta síntesis y su preparación se describen, por ejemplo, en el documento US-A 3 419 634.

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

5 Como componente C) se usa según la invención un copolímero de injerto o una mezcla de dos o varios que se obtienen mediante copolimerización de una mezcla de estireno y acrilonitrilo sobre una base de un copolímero de etileno-propileno (EPM) o copolímero de etileno-propileno-dieno no conjugado (EPDM) y se denominan cauchos AES.

10 Los polímeros de injerto usados según la invención en las composiciones son aquellos con cauchos EP(D)M como base de injerto. La temperatura de transición vítrea de tales cauchos puede ascender a de 0 a -60°C, sólo tienen un bajo número de dobles enlaces, por ejemplo menos de 20 cada 1000 átomos de carbono. A modo de ejemplo se usan copolímeros o terpolímeros que contienen al menos un etileno y propileno con preferiblemente sólo un bajo número de dobles enlaces, en este sentido se remite a los documentos EP-A 163 411 y 244 857. Estos últimos se 15 preparan mediante polimerización de al menos el 30% en peso de etileno, al menos aproximadamente el 30% en peso de  $\alpha$ -olefina, como por ejemplo propileno, 1-buteno, octeno, hexeno y dado el caso del 0,5 al 15% en peso de un componente diolefínico no conjugado. Como componente ter se usan generalmente diolefinas con al menos cinco átomos de carbono como 5-etilidennorborneno, diciclopentadieno, 2,2,1-diciclopentadieno y 1,4-hexadieno. Además, son adecuados polialilenámeros como polipentámero, polioctenámero, polidodecanámero o sus mezclas. 20 Finalmente también se consideran cauchos de polibutadieno parcialmente hidrogenado en los que están hidrogenados al menos el 70% de los dobles enlaces residuales. Generalmente, los cauchos EP(D)M tienen una viscosidad Mooney ML1-4 (100°C) de 25 a 120. Pueden conseguirse en el comercio. Además, también pueden usarse análogamente los elastómeros de poliolefina o poliolefinas de eteno/octeno ofrecidos bajo el nombre comercial Engage. Se injertan compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo y cianuros de vinilo y/o 25 ésteres de alquilo ( $C_1$ - $C_8$ ) de ácido (met)acrílico.

Se prefieren polímeros de injerto de

30 C1) 5 al 95% en peso, preferiblemente 10 al 80% en peso, especialmente 20 al 50% en peso de por lo menos un monómero de vinilo sobre

C2) 95 al 5% en peso, preferiblemente 90 al 20, especialmente 80 al 20% en peso de una o varias bases de injerto con temperaturas de transición vítrea del componente de caucho < 0°C, preferiblemente < -20°C, con especial preferencia < -40°C basadas en cauchos EP(D)M.

35 La base de injerto C2) tiene en general un tamaño medio de partícula (valor de  $d_{50}$ ) de 0,05 a 5  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 0,10 a 2  $\mu\text{m}$ , con especial preferencia 0,15 a 1  $\mu\text{m}$ .

40 Los monómeros C1) son preferiblemente mezclas

45 C1.1) de 50 a 99, preferiblemente 60 a 80 partes en peso de compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno y/o éster de alquilo ( $C_1$ - $C_8$ ) de ácido metacrílico como metacrilato de metilo y metacrilato de etilo y

50 C1.2) 1 a 50, preferiblemente 40 a 20 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo) y/o ésteres de alquilo ( $C_1$ - $C_8$ ) de ácido (met)acrílico como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo y/o derivados como anhídridos e imidas de ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo anhídrido de ácido maleico y N-fenilmaleinimida.

55 Monómeros C1.1) especialmente preferidos se seleccionan de al menos uno de los monómeros estireno,  $\alpha$ -metilestireno, metacrilato de metilo, monómeros C2.2) especialmente preferidos se seleccionan de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido de ácido maleico y metacrilato de metilo.

60 La preparación del polímero de injerto basado en EP(D)M puede realizarse, por ejemplo, preparando una disolución del elastómero de EP(D)M en la mezcla de monómeros y dado el caso en diferentes disolventes y realizando la reacción de injerto mediante iniciadores de radicales como compuestos azoicos o peróxidos a mayores temperaturas. A modo de ejemplo son de mencionar los procedimientos de los documentos DE-AS 23 02 014 y DE-A 25 33 991. También es posible trabajar en una suspensión conforme al documento US-A 4 202 948 o en masa.

65 Se prefieren especialmente cauchos AES como se describen en el documento EP-A1 0 502 237. Los cauchos AES de este tipo pueden adquirirse, por ejemplo, bajo el nombre Blendex WX 270 de la empresa Ube Cycon Ltd, Tokio, Japón o Royaltuf 374 de la empresa Uniroyal, Gran Bretaña o AES 665 de la empresa Techno Polymers, Tokio, Japón.

70 Como componente D), las masas de moldeo termoplásticas contienen una carga o sustancia de refuerzo o una mezcla de dos o más cargas y/o sustancias de refuerzo diferentes, por ejemplo, basada en talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, wollastonita, caolín, ácidos sílicos amorfos, carbonato de magnesio, creta, feldespato, sulfato de bario, esferas de vidrio y/o cargas fibrosas y/o sustancias de refuerzo basadas en fibras de carbono y/o fibras de vidrio.

# ES 2 315 557 T3

Se usan preferiblemente cargas particuladas minerales basadas en talco, mica, silicato, cuarzo, dióxido de titanio, wollastonita, caolín, ácidos silícicos amorfos, carbonato de magnesio, creta, feldespato, sulfato de bario y/o fibras de vidrio. Especialmente se prefieren según la invención cargas particuladas minerales basadas en talco, wollastonita y/o fibras de vidrio. Lo más preferido son cargas basadas en talco.

5 Especialmente para aplicaciones en las que se requieren isotropía en la estabilidad dimensional y una alta estabilidad dimensional térmica, como por ejemplo en aplicaciones en automóviles para piezas exteriores de la carrocería, se usan preferiblemente cargas minerales, especialmente talco, wollastonita o caolín.

10 También se prefieren especialmente cargas minerales con forma de aguja. Por cargas minerales con forma de aguja se entiende según la invención una carga mineral con carácter con forma de aguja fuertemente marcado. Como ejemplo son de mencionar wollastonitas con forma de aguja. El mineral presenta preferiblemente una relación longitud : diámetro de 2:1 a 35:1, con especial preferencia de 3:1 a 19:1, lo más preferido de 4:1 a 12:1. El tamaño medio de 15 partícula de los minerales con forma de aguja según la invención se sitúa preferiblemente en menos de 20  $\mu\text{m}$ , con especial preferencia en menos de 15  $\mu\text{m}$ , especialmente preferiblemente en menos de 10  $\mu\text{m}$ , lo más preferido en menos de 5  $\mu\text{m}$  determinado con un granulómetro CILAS.

20 Los más preferidos como componente D) son cargas minerales basadas en talco. En el sentido de la invención, como cargas minerales basados en talco se consideran todas las cargas particuladas que une el experto con talco. 25 También se consideran todas las cargas particuladas que se ofrecen comercialmente y cuyas descripciones de producto contienen como rasgos caracterizadores el término talco.

Se prefieren cargas minerales que presentan un contenido de talco según DIN 55920 superior al 50% en peso, preferiblemente superior al 80% en peso, con especial preferencia superior al 95% en peso y especialmente preferiblemente 25 superior al 98% en peso referido a la masa total de carga.

Las cargas minerales basadas en talco también pueden estar tratadas superficialmente. Pueden estar dotadas de, por ejemplo, un sistema de agentes adherentes, por ejemplo, basado en silano.

30 Las cargas minerales según la invención basadas en talco tienen preferiblemente un tamaño de partícula o de grano superior d97 inferior a 50  $\mu\text{m}$ , preferiblemente inferior a 10, con especial preferencia inferior a 6 y especialmente preferiblemente inferior a 2,5  $\mu\text{m}$ . Como tamaño medio de grano d50 se elige preferiblemente un valor inferior a 10, preferiblemente inferior a 6, con especial preferencia inferior a 2 y especialmente preferiblemente inferior a 1  $\mu\text{m}$ . Los 35 valores d97 y d50 de las cargas D se determinan según el análisis de sedimentación SEDIGRAPH D 5 000 o según el análisis granulométrico de DIN 66 165.

La relación de aspecto promedio (diámetro respecto a espesor) de las cargas particuladas basadas en talco se encuentra preferiblemente en el intervalo 1 a 100, con especial preferencia 2 a 25 y especialmente preferiblemente 5 a 40 25, determinada en fotografías de microscopio electrónico de secciones ultrafinas de productos acabados y medición de una cantidad representativa (aproximadamente 50) de partículas de carga.

45 La carga y/o sustancia de refuerzo puede estar dado el caso modificada superficialmente, por ejemplo con un agente adherente o sistema de agentes adherentes, por ejemplo, basado en silano. Sin embargo, el tratamiento previo no es obligatoriamente necesario. Especialmente en el uso de fibras de vidrio, adicionalmente a los silanos también pueden usarse dispersiones poliméricas, formadores de película, ramificadores y/o coadyuvantes del procesamiento de fibra de vidrio.

Según la invención también se prefieren especialmente fibras de vidrio que en general tienen un diámetro de fibra 50 entre 7 y 18, preferiblemente entre 9 y 15  $\mu\text{m}$ , que se añaden como fibras continuas o como fibras de vidrio cortadas o trituradas, pudiendo dotarse las fibras de un sistema de ensimaje adecuado y un agente adherente o sistema de agentes adherentes, por ejemplo, basado en silano.

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

55 
$$(X-(\text{CH}_2)_q)_k \text{Si}-(\text{O}-\text{CrH}_2r+1)4-k$$

en la que los sustituyentes tienen el siguiente significado:

60 
$$X \quad \text{NH}_2\text{-}, \text{HO}\text{-},$$

65

## ES 2 315 557 T3

- q un número entero de 2 a 10, preferiblemente 3 a 4
- r un número entero de 1 a 5, preferiblemente 1 a 2
- 5 k un número entero de 1 a 3, preferiblemente 1.

10 Compuestos de silano preferidos son aminopropiltrimetoxisilano, aminobutiltrimetoxisilano, aminopropiltetoxisilano, aminobutiltetoxisilano, así como los silanos correspondientes que contienen como sustituyente X un grupo glicidilo.

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

20 Las cargas particuladas pueden presentar en la masa de moldeo o en el cuerpo moldeado, debido al procesamiento para dar la masa de moldeo o el cuerpo moldeado, un valor d97 o d50 más pequeño que el de las cargas originariamente usadas. Las fibras de vidrio pueden presentar en la masa de moldeo o en el cuerpo moldeado, debido al procesamiento para dar la masa de moldeo o el cuerpo moldeado, distribuciones de longitudes más cortas que las originariamente usadas.

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

30 Como componente E), las composiciones según la invención pueden contener colorantes y/o pigmentos habituales, como por ejemplo dióxido de titanio, azul ultramarino, óxido de hierro, negro de humo, ftalocianinas, quinacridonas, perilenos, nigrosina y antraquinonas y se usan sus derivados. Los colorantes y/o pigmentos pueden añadirse en sustancia o como mezclas madre, por ejemplo, en el componente A), componente B), componente C), polietileno, polipropileno, ceras o parafina.

35 Las composiciones según la invención pueden contener además como componente F) aditivos habituales que en general pueden añadirse hasta el 15, preferiblemente en una cantidad del 0,01 al 10, con especial preferencia del 0,05 al 5, especialmente preferiblemente del 0,1 al 3% en peso, referido al peso total de las masas de moldeo.

40 Todos los aditivos habituales, como por ejemplo estabilizadores (por ejemplo, estabilizadores de UV, termoestabilizadores), antiestáticos, coadyuvantes de fluidez, agentes de desmoldeo, aditivos de protección contra incendios, emulgentes, agentes de nucleación, plastificantes, lubricantes, aditivos reductores del valor de pH (por ejemplo, compuestos que contienen grupos carboxilo), aditivos para aumentar la conductividad eléctrica, tintes y pigmentos. Los aditivos mencionados y otros adecuados se describen, por ejemplo, en Gächter, Müller, Kunststoff-Additive, 3<sup>a</sup> edición, Hanser-Verlag, Munich, Viena, 1989. Los aditivos pueden usarse solos o en mezcla o en forma de mezclas madre. Los aditivos pueden mezclarse y/o aplicarse sobre la superficie.

45 Como estabilizadores pueden usarse, por ejemplo, fenoles y/o fosfitos estéricamente impedidos, hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas como difenilaminas, resorcinas sustituidas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas, así como distintos representantes sustituidos de estos grupos y sus mezclas.

50 Como agentes de nucleación pueden usarse, por ejemplo, fenilfosfato de sodio, óxido de aluminio, dióxido de silicio, así como preferiblemente talco y los otros agentes de nucleación descritos anteriormente.

55 Como lubricantes y agentes de desmoldeo pueden usarse, por ejemplo, ceras de ésteres, estearato de pentaeritritol (PETS), ácidos grasos de cadena larga (por ejemplo, ácido esteárico o ácido behénico), sus sales (por ejemplo, estearato de Ca o Zn), así como derivados de amida (por ejemplo, etilen-bis-estearilamida) o ceras montana (mezclas de ácidos carboxílicos saturados de cadena lineal con longitudes de cadena de 28 a 32 átomos de C), así como ceras de polietileno o polipropileno de bajo peso molecular.

60 Como plastificantes pueden usarse, por ejemplo, éster dioctílico de ácido ftálico, éster dibencílico de ácido ftálico, éster butilbencílico de ácido ftálico, aceites de hidrocarburos, N-(n-butil)bencenosulfonamida.

65 Para obtener masas de moldeo conductoras pueden añadirse negros de humo, negros de humo conductores, fibrillas de carbono, fibras de grafito a escala nano (nanotubos), grafito, polímeros conductores, fibras metálicas, así como otros aditivos habituales para aumentar la conductividad.

70 Como agentes ignífugos pueden usarse compuestos halogenados orgánicos habituales en el comercio con sinteristas o compuestos de nitrógeno orgánicos habituales en el comercio o compuestos de fósforo orgánicos/inorgánicos solos o en mezcla. También pueden usarse aditivos ignífugos minerales como hidróxido de magnesio o hidratos de carbonato de Ca-Mg (por ejemplo, el documento DE-A 4 236 122). Como compuestos halogenados, especialmente bromados y clorados, son de mencionar, por ejemplo: etilen-1,2-bistetrabromoftalimida, resina de tetrabromobisfenol A epoxidada, oligocarbonato de tetrabromobisfenol A, oligocarbonato de tetraclorobisfenol A, poli(acrilato de pen-

tabromo), poliestireno bromado. Como compuestos de fósforo orgánicos son adecuados los compuestos de fósforo según el documento WO-A 98/17720 (PCT/EP/05705), por ejemplo, fosfato de trifenilo (TPP), bis-(difenilfosfato) de resorcinol incluidos oligómeros, así como bis-difenilfosfato de bisfenol A incluidos oligómeros (véanse, por ejemplo, los documentos EP-A 363 608 y EP-A 640 655), fosfato de melamina, pirofosfato de melamina, polifosfato de melamina y sus mezclas. Como compuestos de nitrógeno se consideran especialmente melamina y cianurato de melamina. Como sinergistas son adecuados, por ejemplo, compuestos de antimonio, especialmente trióxido de antimonio y pentóxido de antimonio, compuestos de cinc, compuestos de estaño, como por ejemplo estannato de estaño y bortos. Pueden añadirse formadores de carbón y polímeros de tetrafluoroetileno. Los agentes ignífugos, dado el caso con un sinergista, como compuestos de antimonio, y los agentes antigoteo se usan en general hasta una cantidad del 30, 10 preferiblemente del 20% en peso (referido a la composición total).

Como aditivos también pueden añadirse sustancias de refuerzo, por ejemplo, en forma de fibras de vidrio.

15 Todavía son objeto de la invención un procedimiento para preparar las composiciones, el uso de la composición según la invención para preparar productos semiacabados y piezas moldeadas, así como productos semiacabados y piezas moldeadas fabricados a partir de ésta.

20 La preparación de las composiciones según la invención se realiza según procedimientos conocidos en sí mediante mezclado de los componentes. Puede ser ventajoso mezclar previamente los componentes por separado. Preferiblemente se produce el mezclado de los componentes A a D, así como otros constituyentes, a temperaturas de 220 al 330°C mediante amasado, extrusión o laminado conjunto de los componentes.

25 Las composiciones según la invención pueden procesarse según procedimientos habituales para dar productos semiacabados o piezas moldeadas de cualquier tipo. Como ejemplos de procedimientos de procesamiento son de mencionar el procedimiento de extrusión y el procedimiento de moldeo por inyección. Como ejemplos de productos semiacabados son de mencionar láminas y placas.

30 Las piezas moldeadas son especialmente adecuadas debido a la alta homogeneidad del color para aplicaciones que son visibles y ópticamente significativas. Las piezas moldeadas pueden usarse según la invención sin barnizar o recubiertas con un sistema de barniz claro transparente. Las piezas moldeadas pueden ser pequeñas o grandes y usarse para aplicaciones exteriores o interiores. Preferiblemente se fabrican piezas moldeadas grandes para la construcción de 35 vehículos, especialmente para el sector del automóvil. A partir de las masas de moldeo según la invención se fabrican especialmente piezas exteriores de carrocería, como por ejemplo aleros, puertas del maletero, cubiertas del motor, parachoques, plataformas de carga, cubiertas para plataformas de carga, techos de automóvil, rejillas de toma de aire, alerones traseros y otros componentes de carrocería.

40 Las piezas moldeadas o productos semiacabados de las masas de moldeo/composiciones según la invención también pueden encontrarse en conexión con otros materiales, como por ejemplo metal o plástico. Las masas de moldeo según la invención o las piezas moldeadas/productos semiacabados de las masas de moldeo según la invención pueden usarse mediante técnicas habituales de unión y ensamblaje de varios componentes o piezas como, por ejemplo, coextrusión, inyección trasera de láminas, moldeo por inyección alrededor de insertos, pegado, soldadura, atornillado o engrapado en conexión con otros materiales o en sí mismo para la fabricación de piezas acabadas, como por ejemplo piezas exteriores de carrocería.

45 Las masas de moldeo según la invención también pueden usarse para numerosas otras aplicaciones. Por ejemplo, son de mencionar el uso en la electrotecnia y la electrónica, así como en el sector de la construcción. En los campos de uso mencionados, las piezas moldeadas de las masas de moldeo según la invención pueden usarse, por ejemplo, como cubiertas de lámparas, como pantallas de seguridad, como material de carcasa para aparatos electrónicos, como material de carcasa para electrodomésticos, como placas para la fabricación de cubiertas.

50 Las composiciones según la invención destacan por una muy buena homogeneidad del color. Además, cumplen estrictas exigencias en lo referente a la estabilidad durante el procesamiento, fluidez de la masa fundida, tenacidad, tenacidad a bajas temperaturas, rigidez, estabilidad dimensional al calor, expansión térmica, calidad superficial, capacidad de barnizado, resistencia a productos químicos y resistencia a combustibles.

55

## Ejemplos

### Componente A

60

Poli(tereftalato de etileno) tipo A1: se trata de poli(tereftalato de etileno) con una viscosidad intrínseca VI de 0,74 cm<sup>3</sup>/g y un tiempo de cristalización isoterma a 215°C de aproximadamente 4,2 minutos.

65

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

La determinación del tiempo de cristalización isoterma del PET con el procedimiento de DSC (calorimetría diferencial de barrido “differential scanning calorimetry”) se realiza con un calorímetro diferencial de barrido PERKIN ELMER DSC 7 (pesada de aproximadamente 10 mg, platillo A1 perforado) con el siguiente programa de temperatura:

## ES 2 315 557 T3

1. Calentamiento de 30°C a 290°C con 40°C/min,
2. 5 min isotermo a 290°C,
- 5 3. Enfriamiento de 290°C a 215°C con 160°C/min,
4. 30 min isotermo a 215°C (temperatura de cristalización).

10 El software de evaluación es PE Thermal Analysis 4.00.

### *Componente B*

15 Polícarbonato lineal (Makrolon 2805 de Bayer AG, Leverkusen, Alemania) basado en bisfenol A con una viscosidad  $\eta_{rel}$  de aproximadamente 1,29 (condiciones de medida: 5 g de polícarbonato por litro de cloruro de metileno, 25°C) y un peso molecular Pm de aproximadamente 29 000 g/mol (determinado con procedimientos de GPC contra patrón de polícarbonato).

### *20 Componente C1*

En el caso del polímero de injerto de AES usado se trata de Blendex WX 270 de la empresa Ube Cycon Ltd., Tokio, Japón.

### *25 Caucho de acrilato 1*

En el caso del polímero de injerto de acrilato usado para la comparación se trata de Paraloid EXL 2300 de Rohm und Haas Deutschland GmbH, Francfort.

### *30 Caucho de acrilato 2*

En el caso del polímero de injerto de acrilato usado para la comparación se trata de Paraloid EXL 3361 de Rohm und Haas Deutschland GmbH, Francfort.

### *Caucho de acrilato 3*

40 En el caso del polímero de injerto de acrilato usado para la comparación se trata de Paraloid EXL 2314 de Rohm und Haas Deutschland GmbH, Francfort.

### *45 Componente E*

Como colorante se utilizó una mezcla madre de negro de humo al 50% en polietileno con la denominación Ruß Plasblack PM 3798 (producto comercial de la empresa Cabot).

50 Como aditivos del componente F se usó una mezcla de estabilizadores habituales, agentes de nucleación y agentes de desmoldeo.

Las combinaciones se realizaron en una prensa extrusora de doble husillo del modelo ZSK32 (Werner und Pfleiderer) a temperaturas de masa de 250 a 290°C.

55 Las probetas de ensayo se inyectaron en una máquina de moldeo por inyección del modelo Arburg 320-210-500 a temperaturas de masa de 260 a 280°C y temperaturas de la herramienta de 70 a 90°C.

Las comprobaciones de las masas de moldeo según la invención se realizaron según los siguientes procedimientos:

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

Resistencia al impacto Izod: tenacidad según ISO 180 método 1 U a -23°C.

65 Resistencia al impacto con probeta entallada Izod: tenacidad según ISO 180 método 1 A a 23°C

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

## ES 2 315 557 T3

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

MVR: fluidez según DIN/ISO 1133 a 280°C y 2,16 kg.

5 Homogeneidad del color: determinación de la homogeneidad del color de la superficie mediante inspección óptica.

“+” significa una tinción homogénea sin formación de rayas de menor intensidad de color perpendiculares a la dirección de flujo

10 “o” significa una tinción en gran parte homogénea con una ligera formación de rayas de menor intensidad de color perpendiculares a la dirección de flujo

“-” significa una tinción no homogénea con una fuerte formación de rayas perpendiculares a la dirección de flujo.

15

La valoración de la homogeneidad del color se realizó en placas de 150 x 105 x 1,6 mm que se fabricaron con una temperatura de masa de 270°C, una temperatura de la herramienta de 80°C y una velocidad de inyección de 50 mm/s a través de un bebedero de película en un lado de 105 mm.

20

Como es evidente de la tabla 1, las masas de moldeo según la invención muestran una muy buena homogeneidad del color a, al mismo tiempo, buenas propiedades mecánicas. En comparación con los ejemplos comparativos Comp. 1 y Comp. 3 peores en lo referente a la homogeneidad del color, en el Ej. 2 todavía pudo superarse la tenacidad de Comp. 1 y Comp. 3 incluso con un contenido reducido de caucho AES.

25

La composición y las propiedades de las masas de moldeo termoplásticas según la invención se deducen de la tabla 1.

30

TABLA 1

35	Ejemplos		Ej. 1	Ej. 2	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3
40	Componente A, poli(tereftalato de etileno)	[%]	37,9	39,9	37,9	37,9	37,9
45	Componente B, policarbonato		50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
50	Componente C, caucho AES	[%]	10,0	8,0	--	--	--
55	Caucho de acrilato 1	[%]	--	--	10,0	--	--
	Caucho de acrilato 2	[%]	--	--	--	10,0	--
	Caucho de acrilato 3	[%]	--	--	--	--	10,0
	Componente E, negro	[%]	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2

60

65

# ES 2 315 557 T3

5	de humo						
10	Aditivos	[%]	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
15	Vicat B	[°C]	129	131	135	135	135
20	Resistencia al impacto Izod a -20°C	[kJ/m <sup>2</sup> ]	69	59	42	75	34
25	Resistencia al impacto con probeta entallada Izod a 23°C	[kJ/m <sup>2</sup> ]	6,5	6,3	4,3	14,1	4,2
30	Módulo de tracción	[MPa]	2281	2376	2334	2295	2255
35	Alargamiento a la rotura	[%]	11	16	5	30	7
40	MVR (280°C/2,16 kg)	[cm <sup>3</sup> /10 min]	20	25	43	24	27
45	Homogeneidad del color		+	+	-	-	0
50							
55							
60							
65							

**REIVINDICACIONES**

1. Uso de composiciones que contienen

- 5 A) 4 al 80% en peso de al menos un poli(tereftalato de alquíleno),
- B) 10 al 90% en peso de al menos un policarbonato aromático,
- 10 C) 1,5 al 30% en peso de al menos un polímero de injerto de AES,
- D) 0 al 54% en peso de al menos una carga mineral particulada,
- E) 0,01 al 10% en peso de colorantes, y
- 15 F) 0 al 10% en peso de otros aditivos

para preparar piezas moldeadas modificadas con resistencia al impacto homogéneamente teñidas.

20 2. Uso de composiciones según la reivindicación 1, en las que C se compone de polímeros de injerto de

- C1) 5 al 95% en peso de por lo menos un monómero de vinilo sobre
- C2) 95 al 5% en peso de una o varias bases de injerto con temperaturas de transición vítreas del componente de caucho < 0°C basadas en cauchos EP(D)M

25 para preparar piezas moldeadas modificadas con resistencia al impacto homogéneamente teñidas.

30 3. Uso de composiciones según una o varias de las reivindicaciones precedentes en las que se usa poli(tereftalato de etileno) como componente A para preparar piezas moldeadas modificadas con resistencia al impacto homogéneamente teñidas.

4. Uso según la reivindicación 1, en el que la composición contiene

- 35 A) 12 al 40% en peso de al menos un poli(tereftalato de alquíleno),
- B) 25 al 55% en peso de al menos un policarbonato aromático,
- C) 6 al 20% en peso de al menos un polímero de injerto de AES,
- 40 D) 3 al 34% en peso de al menos una carga mineral particulada,
- E) 0,05 al 6% en peso de colorante, y
- F) 0,05 al 3% en peso de otros aditivos.

5. Uso según la reivindicación 1 o 4, en el que la composición contiene

- A) 19 al 29% en peso de al menos un poli(tereftalato de alquíleno),
- 50 B) 30 al 50% en peso de al menos un policarbonato aromático,
- C) 8 al 17% en peso de al menos un polímero de injerto de AES,
- D) 6 al 25% en peso de al menos una carga mineral particulada,
- E) 0,1 al 3% en peso de colorante, y
- F) 0,05 al 3% en peso de otros aditivos.

60 6. Uso según una o varias de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente C de la composición se compone de polímeros de injerto de

- C1) 10 al 80% en peso de por lo menos un monómero de vinilo sobre
- 65 C2) 90 al 20% en peso de una o varias bases de injerto con temperaturas de transición vítreas del componente de caucho < 0°C basadas en cauchos EP(D)M.