



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 300 981**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05705579 .0**

86 Fecha de presentación : **13.01.2005**

87 Número de publicación de la solicitud: **1713862**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **25.10.2006**

54 Título: **Composiciones resistentes al impacto y método.**

30 Prioridad: **04.02.2004 US 771520**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2008

73 Titular/es: **General Electric Company**
One River Road
Schenectady, New York 12345, US

72 Inventor/es: **Koevoets, Christiaan, H.J.;**
Timmermans, Henricus, Cornelis, M. y
Pierre, Jean, R.

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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 resistentes al impacto y método.

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a composiciones que comprenden un policarbonato y una resina termoplástica modificada con caucho. Composiciones que comprenden un policarbonato y una resina termoplástica modificada con caucho se conocen en la técnica. Estas composiciones presentan a menudo un problema de formación de color durante el proceso o durante el uso en aplicaciones a temperatura elevada. Un problema a resolver consiste en idear composiciones que comprendan un policarbonato y una resina termoplástica modificada con caucho que exhiban estabilidad de color en condiciones de temperatura elevada.

Breve descripción de la invención

Los autores de la presente invención han descubierto composiciones que comprenden un carbonato y una resina termoplástica modificada con caucho que exhiben una disminución sorprendente en la producción de color en condiciones de temperatura elevada, por ejemplo durante el moldeo u otro proceso térmico. Las composiciones poseen también un equilibrio atractivo de otras propiedades físicas.

En una realización particular, la presente invención se refiere a una composición como se define en la reivindicación 1.

En otras realizaciones, la presente invención se refiere a artículos fabricados a partir de la composición y un método para preparar la composición. Diversas otras características, aspectos y ventajas de la presente invención resultarán más claras con referencia a la descripción que sigue y las reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada de la invención

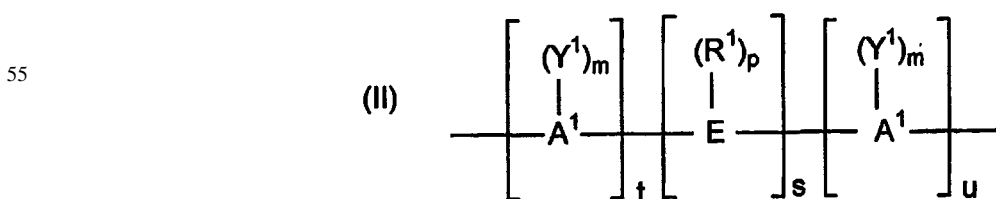
En la memoria descriptiva siguiente y las reivindicaciones que seguirán, se hará referencia a cierto número de términos que se definirán por tener los significados siguientes. Las formas singulares “un”, “uno” y “el” incluyen referentes plurales a no ser que el contexto dicte claramente lo contrario. “Opcional” u “opcionalmente” significa que el suceso o circunstancia descrito posteriormente puede ocurrir o no, y que la descripción incluye casos en los cuales el suceso ocurre y casos en los que no lo hace. Como se utiliza en esta memoria, el término “policarbonato” se refiere a policarbonatos que comprenden unidades estructurales derivadas de un precursor de carbonato y al menos un hidrocarburo aromático dihidroxi-sustituido, e incluye copolicarbonatos.

Los policarbonatos útiles en composiciones de la presente invención comprenden unidades estructurales derivadas de al menos un hidrocarburo aromático dihidroxilado. En diversas realizaciones, las unidades estructurales derivadas de al menos un hidrocarburo aromático dihidroxilado comprenden al menos aproximadamente 60 por ciento del número total de unidades estructurales derivadas de cualquier hidrocarburo dihidroxi-sustituido en los policarbonatos, y el resto de las unidades estructurales derivadas de cualquier hidrocarburo dihidroxi-sustituido son radicales alifáticos, alicíclicos, o aromáticos.

En realizaciones de la invención, hidrocarburos aromáticos dihidroxi-sustituídos de los cuales pueden derivarse unidades estructurales de policarbonatos comprenden los representados por la fórmula (I):



en donde D es un radical aromático bivalente. En algunas realizaciones, D tiene la estructura de la fórmula (II):

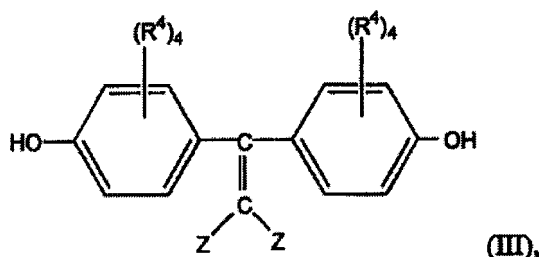


en donde A^1 representa un grupo aromático que incluye, pero sin carácter limitante, fenileno, bifenileno, naftileno y análogos. En algunas realizaciones, E puede ser un grupo alquileno o alquilideno que incluye, pero sin carácter limitante, metileno, etileno, etilideno, propileno, propilideno, isopropilideno, butileno, butilideno, isobutilideno, amileno, amilideno, isoamilideno y análogos. En otras realizaciones, cuando E es un grupo alquileno o alquilideno, el mismo puede estar constituido también por dos o más grupos alquileno o alquilideno conectados por un resto diferente de alquileno o alquilideno, incluyendo, pero sin carácter limitante, un eslabón aromático; un eslabón nitrógeno terciario; un eslabón éter; un eslabón carbonilo; un eslabón que contiene silicio, silano, siloxi; o un eslabón que contiene

azufre incluyendo, pero sin carácter limitante, sulfuro, sulfóxido, sulfona, y análogos; o un eslabón que contiene fósforo incluyendo, pero sin carácter limitante, fosfinilo, fosfonilo, y análogos. En otras realizaciones, E puede ser un grupo cicloalifático que incluye, pero sin carácter limitante, ciclopentilideno, ciclohexilideno, 3,3,5-trimetilciclohexilideno, metilciclohexilideno, 2-[2.2.1]-bicycloheptilideno, neopentilideno, ciclopentadecilideno, ciclododecilideno, adamantilideno, y análogos; un eslabón que contiene azufre, incluyendo, pero sin carácter limitante, sulfuro, sulfóxido o sulfona; un eslabón que contiene fósforo, incluyendo, pero sin carácter limitante, fosfinilo o fosfonilo; un eslabón éter; un grupo carbonilo, un grupo nitrógeno terciario; o un eslabón que contiene silicio incluyendo, pero sin carácter limitante, silano o siloxi. R^1 , independientemente en cada aparición, comprende un grupo hidrocarbonado monovalente que incluye, pero sin carácter limitante, alqueno, alilo, alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, o cicloalquilo. En diversas realizaciones, un grupo hidrocarbonado monovalente de R^1 puede estar sustituido con halógeno, particularmente sustituido con flúor o cloro, por ejemplo como en dicloroalquilideno, particularmente gem-dicloroalquilideno. Y^1 , independientemente en cada aparición, puede ser un átomo inorgánico con inclusión, pero sin carácter limitante, de halógeno (flúor, bromo, cloro, yodo); un grupo inorgánico que contiene más de un átomo inorgánico incluyendo, pero sin carácter limitante, nitro; un grupo orgánico que incluye, pero sin carácter limitante, un grupo hidrocarbonado monovalente incluyendo, pero sin carácter limitante, alqueno, alilo, alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, o cicloalquilo, o un grupo oxi incluyendo, pero sin carácter limitante, OR^2 en donde R^2 es un grupo hidrocarbonado monovalente que incluye, pero sin carácter limitante, alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, o cicloalquilo; siendo únicamente necesario que Y^1 sea inerte y no se vea afectado por las sustancias reaccionantes y las condiciones de reacción utilizadas para preparar el polímero. En algunas realizaciones particulares, Y^1 comprende un grupo halo o un grupo alquilo C_1-C_6 . La letra "m" representa un número entero que va desde cero inclusive hasta el número de hidrógenos reemplazables en A^1 disponibles para sustitución; "p" representa un número entero que va desde cero inclusive hasta el número de hidrógenos reemplazables en E disponibles para sustitución; "t" representa un número entero igual a al menos uno; "s" representa un número entero igual a cero o uno; y "u" representa un número entero con inclusión de cero.

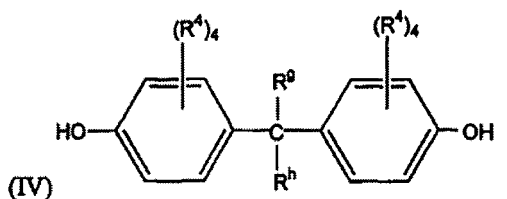
En los hidrocarburos aromáticos dihidroxi-sustituídos en los cuales D está representado por la fórmula (II) anterior, cuando está presente más de un sustituyente Y^1 , los mismos pueden ser iguales o diferentes. Esto mismo es válido para el sustituyente R^1 . En los casos en que en "s" es cero en la fórmula (II) y "u" no es cero, los anillos aromáticos están unidos directamente por un enlace covalente sin intervención de alquilideno alguno u otro puente. Las posiciones de los grupos hidroxilo e Y^1 en los residuos nucleares aromáticos A^1 pueden variar entre las posiciones orto, meta, o para y las agrupaciones pueden encontrarse en relación vecinal, asimétrica o simétrica, donde dos o más átomos de carbono del anillo del residuo hidrocarbonado están sustituidos con Y^1 y grupos hidroxilo. En algunas realizaciones particulares, los parámetros "t", "s", y "u" tienen cada uno el valor de uno; ambos radicales A^1 son radicales fenileno insustituídos; y E es un grupo alquilideno tal como isopropilideno. En algunas realizaciones particulares, ambos radicales A^1 son p-fenileno, aunque ambos pueden ser o- o m-fenileno o uno de ellos o- o m-fenileno y el otro p-fenileno.

En algunas realizaciones de los hidrocarburos aromáticos dihidroxi-sustituídos, E puede ser un grupo alquilideno insaturado. Hidrocarburos aromáticos dihidroxi-sustituídos adecuados de este tipo incluyen los de la fórmula (III):



donde independientemente cada R^4 es hidrógeno, cloro, bromo o un grupo hidrocarbonado o hidrocarbonoxi C_{1-30} monovalente, cada Z es hidrógeno, cloro o bromo, sujeto a la condición de que al menos un sustituyente Z es cloro o bromo.

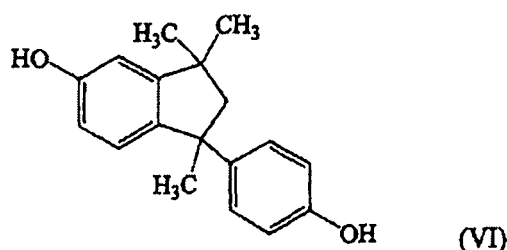
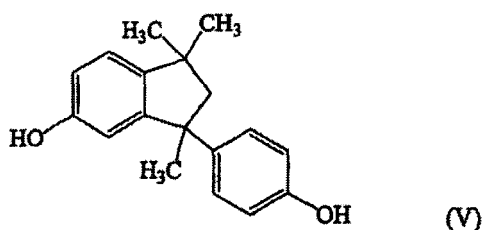
Hidrocarburos aromáticos dihidroxi-sustituídos adecuados incluyen también los de la fórmula (IV):



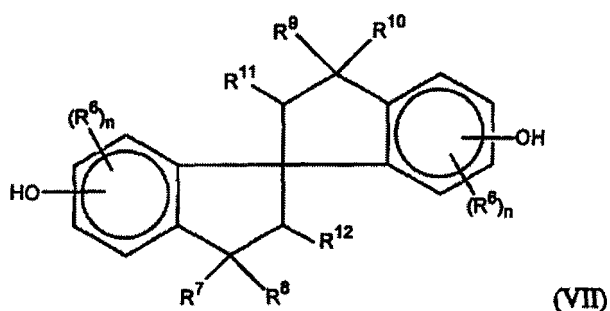
donde independientemente cada R^4 es como se define anteriormente en esta memoria, e independientemente R^g y R^h son hidrógeno o un grupo hidrocarbonado C_{1-30} .

En algunas realizaciones de la presente invención, hidrocarburos aromáticos dihidroxi-sustituídos que pueden utilizarse comprenden los descritos por nombre o fórmula (genérica o específica) en las patentes U.S. Núms. 2991273, 2999835, 3028365, 3148172, 3153008, 3271367, 3271368, y 4217438. En otras realizaciones de la invención, los hidrocarburos aromáticos dihidroxi-sustituídos comprenden bis(4-hidroxifenil)sulfuro, bis(4-hidroxifenil)éter, bis(4-hidroxifenil)sulfona, bis(4-hidroxifenil)sulfóxido, 1,4-dihidroxi-benceno, 4,4'-oxidifenol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)hexafluoropropano, 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexilideno)difenol; 4,4'-bis(3,5-dimetil)-difenol, 1,1-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)ciclohexano; 4,4-bis(4-hidroxifenil)heptano; 2,4'-dihidroxi-difenilmetano; bis(2-hidroxifenil)metano; bis(4-hidroxifenil)metano; bis(4-hidroxi-5-nitrofenil)metano; bis(4-hidroxi-2,6-dimetil-3-metoxifenil)metano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)-etano; 1,2-bis(4-hidroxifenil)etano; 1,1-bis(4-hidroxi-2-clorofenil)etano; 2,2-bis(3-fenil-4-hidroxifenil)-propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3-etilfenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3-isopropilfenil)-propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-dimetil-fenil)propano; 3,5,3',5'-tetracloro-4,4'-dihidroxi-fenil)propano; bis(4-hidroxifenil)ciclohexilmetano; 2,2-bis(4-hidroxifenil)-1-fenilpropano; 2,4'-dihidroxi-fenil-sulfona; dihidroxi naftaleno; 2,6-dihidroxi-naftaleno; hidroquinona; resorcinol; resorcinolos sustituidos con alquilo C₁₋₃; metil-resorcinol, catecol, 1,4-dihidroxi-3-metilbenceno; 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano; 2,2-bis(4-hidroxifenil)-2-metilbutano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)-ciclohexano; 4,4'-dihidroxi-difenilo; 2-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-(4-hidroxifenil)propano; 2-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-(4-hidroxifenil)propano; 2-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano; bis(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)metano; 1,1-bis(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)etano; 2,2-bis(3,5-dimetil-fenil-4-hidroxifenil)propano; 2,4-bis(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano; 3,3-bis(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)pentano; 1,1-bis(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)ciclopentano; 1,1-bis(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)ciclohexano; bis(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)sulfóxido, bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sul-fona y bis(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)sulfuro; y análogos. En una realización particular, el hidrocarburo aromático dihidroxi-sustituído comprende bisfenol A.

En algunas realizaciones de hidrocarburos aromáticos dihidroxi-sustituídos, cuando E es un grupo alquileo o alquilideno, dicho grupo puede ser parte de uno o más anillos condensados unidos a uno o más grupos aromáticos que llevan un sustituyente hidroxilo. Hidrocarburos aromáticos dihidroxi-sustituídos adecuados de este tipo incluyen aquéllos que contienen unidades estructurales indano tales como la representada por la fórmula (V), compuesto que es 3-(4-hidroxifenil)-1,1,3-trimetilindan-5-ol, y por la fórmula (VI), compuesto que es 1-(4-hidroxifenil)-1,3,3-trimetilindan-5-ol:



Se incluyen también entre los hidrocarburos aromáticos dihidroxi-sustituídos adecuados del tipo que comprende uno o más grupos alquileo o alquilideno como parte de anillos condensados, los 2,2,2',2'-tetrahidro-1,1'-espirobi[1H-indeno]dioles que tienen la fórmula (VII):



en donde cada R^6 se selecciona independientemente de radicales hidrocarbonados monovalentes y radicales halógeno; cada R^7 , R^8 , R^9 y R^{10} es independientemente alquilo C_{1-6} ; cada R^{11} y R^{12} es independientemente H o alquilo C_{1-6} ; y cada n se selecciona independientemente de números enteros positivos que tienen un valor de 0 a 3 inclusive. En una realización particular, el 2,2,2',2'-tetrahidro-1,1'-espirobi[1H-indeno]diol es 2,2,2',2'-tetrahidro-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi[1H-indeno]-6,6'-diol (conocido a veces como "SBI"). Pueden emplearse también mezclas que comprenden al menos uno de cualquiera de los hidrocarburos aromáticos dihidroxi-sustituídos que anteceden.

Los policarbonatos de la invención comprenden adicionalmente unidades estructurales derivadas de al menos un precursor de carbonato. No existe limitación particular alguna en cuanto al precursor de carbonato. Se utilizan frecuentemente fosgeno o carbonato de difenilo. No existe limitación particular alguna en cuanto al método para la fabricación de policarbonatos adecuados. Puede utilizarse cualquier proceso conocido.

En algunas realizaciones, puede utilizarse un proceso interfacial o un proceso de transesterificación en fusión.

En una realización de la invención, el policarbonato comprende al menos un homopolicarbonato, en donde el término "homopolicarbonato" hace referencia a un policarbonato sintetizado utilizando un solo tipo de hidrocarburo aromático dihidroxi-sustituído. En realizaciones particulares, el policarbonato comprende un homo- o copolicarbonato de bisfenol A, en donde el término "copolicarbonato" hace referencia a un policarbonato sintetizado utilizando más de un tipo de hidrocarburo dihidroxi-sustituído, y en particular más de un tipo de hidrocarburo aromático dihidroxi-sustituído. En otra realización particular, el policarbonato comprende una resina de homopolicarbonato lineal derivada de bisfenol A. En otras realizaciones, el policarbonato comprende una mezcla de al menos un primer policarbonato que tiene al menos otra resina polímera, ejemplos de los cuales incluyen, pero sin carácter limitante, un segundo policarbonato que difiere de dicho primer policarbonato, o bien en unidades estructurales, o en peso molecular o en los dos parámetros citados, o un poliéster, o un polímero de adición tal como un copolímero acrilonitrilo-estireno-acrilato.

En diversas realizaciones, el peso molecular medio ponderal del policarbonato comprende desde aproximadamente 5.000 a aproximadamente 200.000. En otras realizaciones particulares, el peso molecular medio ponderal de la resina de policarbonato es en una realización desde aproximadamente 10.000 a aproximadamente 200.000 gramos por mol ("g/mol"), en otra realización desde aproximadamente 17.000 a aproximadamente 100.000 g/mol, en otra realización desde aproximadamente 18.000 a aproximadamente 80.000 g/mol, en otra realización desde aproximadamente 18.000 a aproximadamente 40.000 g/mol, en otra realización adicional desde aproximadamente 18.000 a aproximadamente 36.000 g/mol, en otra realización adicional desde aproximadamente 18.000 a aproximadamente 30.000 g/mol, y en otra realización adicional desde aproximadamente 18.000 a aproximadamente 23.000 g/mol, todos ellos como se determinan por cromatografía de permeación de gel respecto a patrones de poliestireno. En otras realizaciones, el peso molecular medio ponderal del policarbonato comprende desde aproximadamente 28.000 a aproximadamente 36.000 g/mol. Las resinas de policarbonato adecuadas exhiben una viscosidad intrínseca en una realización de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,5 decilitros por gramo, en otra realización de aproximadamente 0,35 a aproximadamente 0,9 decilitros por gramo, en otra realización de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,6 decilitros por gramo, y en otra realización adicional de aproximadamente 0,48 a aproximadamente 0,54 decilitros por gramo, medidas todas ellas en cloruro de metileno a 25°C.

En una mezcla que contiene policarbonato, puede haber una mejora en el flujo de la masa fundida y/u otras propiedades físicas cuando un grado de peso molecular de un policarbonato se combina con una proporción de un grado de peso molecular relativamente inferior de policarbonato similar. Por esta razón, la presente invención abarca composiciones que comprenden un solo grado de peso molecular de un policarbonato y también composiciones que comprenden dos o más grados de peso molecular de policarbonato. Cuando están presentes dos o más grados de peso molecular de policarbonato, entonces el peso molecular medio ponderal del policarbonato de peso molecular más bajo es en una realización aproximadamente 10 por ciento a aproximadamente 95 por ciento, en otra realización aproximadamente 40 por ciento a aproximadamente 85 por ciento, y en otra realización adicional aproximadamente 60 por ciento a aproximadamente 80 por ciento del peso molecular medio ponderal del policarbonato de peso molecular más alto. En una realización representativa y no limitante, las mezclas que contienen policarbonato incluyen aquellas que comprenden un policarbonato con peso molecular medio ponderal entre aproximadamente 18.000 y aproximadamente 23.000 combinado con un policarbonato que tiene un peso molecular medio ponderal entre aproximadamente 28.000 y aproximadamente 36.000 (referido en todos los casos a patrones de poliestireno). Cuando están presentes dos o más grados de peso molecular de policarbonato, las relaciones en peso de los diversos grados de peso molecular pueden estar comprendidas entre aproximadamente 1 y aproximadamente 99 partes de un grado de peso molecular y entre aproximadamente 99 y aproximadamente 1 partes de cualesquiera otros grados de peso molecular. En algunas realizaciones, se emplea una mezcla de dos grados de peso molecular de policarbonato, en cuyo caso las relaciones en peso de los dos grados pueden estar comprendidas en una realización en un intervalo desde aproximadamente 99:1 a aproximadamente 1:99, en otra realización desde aproximadamente 80:20 a aproximadamente 20:80, y en otra realización adicional desde aproximadamente 70:30 a aproximadamente 50:50. Dado que no todos los procesos de fabricación para fabricar un policarbonato son capaces de producir todos los grados de peso molecular de dicho constituyente, la presente invención abarca composiciones que comprenden dos o más grados de peso molecular de policarbonato en los cuales cada policarbonato está producido por un proceso de fabricación diferente. En una realización particular, la presente invención abarca composiciones que comprenden un policarbonato producido por un proceso interfacial en combinación con un policarbonato de peso molecular medio ponderal diferente fabricado por un proceso de masa fundida.

La cantidad de policarbonato presente en las composiciones de la presente invención se encuentra en una realización en un intervalo comprendido entre aproximadamente 5 por ciento en peso y aproximadamente 95 por ciento en peso, en otra realización en un intervalo comprendido entre aproximadamente 20 por ciento en peso y aproximadamente 85 por ciento en peso, y en otra realización adicional, en un intervalo comprendido entre aproximadamente 25 por ciento en peso y aproximadamente 80 por ciento en peso, basado en el peso de la composición total.

En diversas realizaciones, las composiciones de la presente invención comprenden una resina termoplástica modificada con caucho que comprende una fase elastómera discontinua y una fase termoplástica rígida en donde al menos una porción de la fase termoplástica rígida está injertada en la fase elastómera. Las composiciones se derivan del injerto de al menos un sustrato de caucho. El sustrato de caucho constituye la fase elastómera discontinua de la composición. El sustrato de caucho es susceptible de injerto con al menos una porción de un monómero injertable. El sustrato de caucho tiene típicamente una temperatura de transición vítrea, T_g , en una realización inferior a aproximadamente 0°C, en otra realización inferior a aproximadamente -20°C, y en otra realización adicional inferior a aproximadamente -30°C.

El sustrato de caucho se deriva de la polimerización por métodos conocidos de al menos un monómero de (met)acrilato de alquilo monoetilénicamente insaturado seleccionado de monómeros de (met)acrilato de alquilo (C_1 - C_{12}) y mezclas que comprenden al menos uno de dichos monómeros. Como se utiliza en esta memoria, la terminología “monoetilénicamente insaturado” significa que tiene un solo sitio de insaturación etilénica por molécula, y la terminología “monómeros de (met)acrilato” hace referencia colectivamente a monómeros de acrilato y monómeros de metacrilato. Como se utiliza en esta memoria, la terminología “(C_x - C_y)”, como se aplica a una unidad particular, tal como, por ejemplo, un compuesto químico o un grupo sustituyente químico, significa que tiene un contenido de átomos de carbono desde “x” átomos de carbono a “y” átomos de carbono por dicha unidad. Por ejemplo, “alquilo (C_1 - C_{12})” significa un grupo sustituyente alquilo de cadena lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 12 átomos de carbono por grupo e incluye, pero sin carácter limitante, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, t-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo y dodecilo. Monómeros de (met)acrilato de alquilo (C_1 - C_{12}) adecuados incluyen, pero sin carácter limitante, monómeros de acrilato de alquilo (C_1 - C_{12}), ejemplos ilustrativos de los cuales incluyen acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de iso-pentilo, acrilato de n-hexilo y acrilato de 2-etil-hexilo; y sus análogos metacrilato de alquilo (C_1 - C_{12}), ejemplos ilustrativos de los cuales incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de iso-propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de hexilo, y metacrilato de decilo. En una realización particular de la presente invención, el sustrato de caucho comprende unidades estructurales derivadas de acrilato de n-butilo.

En diversas realizaciones, el sustrato de caucho puede comprender también unidades estructurales de al menos un monómero polietilénicamente insaturado. Como se utiliza en esta memoria, la terminología “polietilénicamente insaturado” significa que tiene dos o más sitios de insaturación etilénica por molécula. Un monómero polietilénicamente insaturado se emplea a menudo para proporcionar reticulación de las partículas de caucho y para proporcionar sitios de “enlaces por injerto” en el sustrato de caucho para reacción subsiguiente con monómeros de injerto. Monómeros polietilénicamente insaturados adecuados incluyen, pero sin carácter limitante, diacrilato de butileno, divinil-benceno, dimetacrilato de buteno-diol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, metacrilato de alilo, metacrilato de dialilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, ftalato de dialilo, metacrilato de trialilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, el acrilato de triclododecnilalcohol y mezclas que comprenden al menos uno de tales monómeros. En una realización particular, el sustrato de caucho comprende unidades estructurales derivadas de cianurato de trialilo.

En algunas realizaciones, el sustrato de caucho puede comprender opcionalmente unidades estructurales derivadas de cantidades menores de otros monómeros insaturados, por ejemplo aquéllos que son copolimerizables con un monómero de (met)acrilato de alquilo utilizado para preparar el sustrato de caucho. Monómeros copolimerizables adecuados incluyen, pero sin carácter limitante, acrilato sustituido con arilo o haloarilo C_1 - C_{12} , metacrilato sustituido con arilo o haloarilo C_1 - C_{12} , o mezclas de los mismos; ácidos carboxílicos monoetilénicamente insaturados, tales como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido itacónico; (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de hidroxi-alquilo, (met)acrilato de hidroxi-alquilo C_1 - C_{12} , tal como, por ejemplo, metacrilato de hidroxietilo; monómeros de (met)acrilato de cicloalquilo (C_4 - C_{12}), tales como, por ejemplo, metacrilato de ciclohexilo; monómeros de (met)acrilamida, tales como, por ejemplo, acrilamida, metacrilamida y acrilamida o metacrilamidas sustituidas en N; monómeros de maleimida, tales como, por ejemplo, maleimida, N-alquil-maleimidas, N-aril-maleimidas y maleimidas sustituidas con haloarilo; anhídrido maleico; vinil-metil-éter, vinil-ésteres, tales como, por ejemplo, acetato de vinilo y propionato de vinilo. Como se utiliza en esta memoria, el término “(met)acrilamida”, hace referencia colectivamente a acrilamidas y metacrilamidas. Monómeros copolimerizables adecuados incluyen también, pero sin carácter limitante, monómeros vinil-aromáticos tales como, por ejemplo, estireno y estirenos sustituidos que tienen uno o más grupos sustituyentes alquilo, alcoxi, hidroxi o halo unidos al anillo aromático, con inclusión, pero sin carácter limitante, de alfa-metil-estireno, p-metil-estireno, 3,5-dietilestireno, 4-n-propilestireno, vinil-tolueno, alfa-metil-viniltolueno, vinil-xileno, trimetil-estireno, butil-estireno, t-butil-estireno, cloroestireno, alfa-cloroestireno, dicloroestireno, tetracloroestireno, bromoestireno, alfa-bromo-estireno, dibromoestireno, p-hidroxiestireno, p-acetoxiestireno, metoxiestireno y estructuras de anillos aromáticos condensados sustituidos con vinilo, tales como, por ejemplo, vinil-naftaleno, vinil-antraceno, así como mezclas de monómeros vinil-aromáticos y monómeros de nitrilo monoetilénicamente insaturados tales como, por ejemplo, acrilonitrilo, etacrilonitrilo, metacrilonitrilo, alfa-bromoacrilonitrilo y alfa-cloro-alquilonitrilo. Son también adecuados estirenos sustituidos con mezclas de sustituyentes en el anillo aromático.

ES 2 300 981 T3

El sustrato de caucho puede estar presente en la porción de resina termoplástica modificada con caucho de las composiciones de la invención en una realización a un nivel de aproximadamente 10 a aproximadamente 94 por ciento en peso; en otra realización a un nivel de aproximadamente 10 a aproximadamente 80 por ciento en peso; en otra realización a un nivel de aproximadamente 15 a aproximadamente 80 por ciento en peso; en otra realización a un nivel de aproximadamente 35 a aproximadamente 80 por ciento en peso; en otra realización a un nivel de aproximadamente 40 a aproximadamente 80 por ciento en peso; en otra realización a un nivel de aproximadamente 25 a aproximadamente 60 por ciento en peso, y en otra realización más son también adecuados a un nivel de aproximadamente 40 a aproximadamente 50 por ciento en peso basado en el peso de la resina termoplástica modificada con caucho. En otras realizaciones, el sustrato de caucho puede estar presente en la porción de resina termoplástica modificada con caucho de las composiciones de la invención a un nivel de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 por ciento en peso, a un nivel de aproximadamente 8 a aproximadamente 40 por ciento en peso; o a un nivel de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 por ciento en peso basado en el peso de la resina termoplástica modificada con caucho.

No existe limitación particular alguna en cuanto a la distribución de tamaños de partícula del sustrato de caucho (al que se hace referencia algunas veces en lo sucesivo como sustrato de caucho inicial para distinguirlo del sustrato de caucho después del injerto). En algunas realizaciones, el sustrato de caucho puede poseer una distribución amplia de tamaños de partícula, con partículas comprendidas en tamaño desde aproximadamente 50 nanómetros (nm) a aproximadamente 1000 nm. En otras realizaciones, el tamaño de partícula medio numérico del sustrato de caucho puede ser menor que aproximadamente 100 nm. En otras realizaciones adicionales, el tamaño de partícula medio numérico del sustrato de caucho puede estar dentro de un intervalo comprendido entre aproximadamente 80 nm y aproximadamente 500 nm. En otras realizaciones adicionales, el tamaño de partícula medio numérico del sustrato de caucho puede estar dentro de un intervalo comprendido entre aproximadamente 200 nm y aproximadamente 750 nm. En otras realizaciones, el tamaño de partícula medio numérico del sustrato de caucho puede ser mayor que aproximadamente 400 nm.

Para preparar la resina termoplástica modificada con caucho utilizada en la invención, los monómeros se polimerizan en presencia del sustrato de caucho para formar de este modo un copolímero de injerto, al menos una porción del cual está injertada químicamente en la fase de caucho. Cualquier porción de copolímero de injerto no injertada químicamente en el sustrato de caucho comprende la fase termoplástica rígida. La fase termoplástica rígida comprende un polímero o copolímero termoplástico que exhibe una temperatura de transición vítrea (T_g) en una realización mayor que aproximadamente 25°C, en otra realización, mayor que o igual a 90°C, y en otra realización adicional mayor que o igual a 100°C.

En una realización particular, la fase termoplástica rígida de la resina termoplástica modificada con caucho comprende unidades estructurales derivadas de al menos un monómero vinil-aromático, al menos un monómero de nitrilo monoetilénicamente insaturado, y al menos un monómero seleccionado del grupo constituido por monómeros de (met)acrilato de alquilo (C_1 - C_{12}) y arilo. Monómeros de (met)acrilato de alquilo (C_1 - C_{12}) y arilo, monómeros vinil-aromáticos y monómeros de nitrilo monoetilénicamente insaturados adecuados incluyen los indicados anteriormente en esta memoria en la descripción del sustrato de caucho. En una realización particular, la fase termoplástica rígida comprende un polímero vinil-aromático que tiene primeras unidades estructurales derivadas de uno o más monómeros vinil-aromáticos; segundas unidades estructurales derivadas de uno o más monómeros de nitrilo monoetilénicamente insaturados; y terceras unidades estructurales derivadas de uno o más monómeros seleccionados del grupo constituido por monómeros de (met)acrilato de alquilo (C_1 - C_{12}) y arilo. Polímeros vinil-aromáticos adecuados comprenden al menos aproximadamente 20 por ciento en peso de unidades estructurales derivadas de uno o más monómeros vinil-aromáticos. Ejemplos de tales polímeros vinil-aromáticos incluyen, pero sin carácter limitante, copolímero estireno/acrilonitrilo/metacrilato de metilo, copolímero alfa-metilestireno/acrilonitrilo/metacrilato de metilo y copolímero estireno/alfa-metilestireno/acrilonitrilo/metacrilato de metilo. Estos copolímeros pueden utilizarse para la fase termoplástica rígida individualmente o en forma de mezclas.

Cuando las unidades estructurales en los copolímeros se derivan de uno o más monómeros de nitrilo monoetilénicamente insaturados, el contenido de monómero de nitrilo en el copolímero que comprende el copolímero de injerto y la fase termoplástica rígida puede estar comprendido, en una realización, en un intervalo entre aproximadamente 5 y aproximadamente 40 por ciento en peso, en otra realización en un intervalo entre aproximadamente 5 y aproximadamente 30 por ciento en peso, en otra realización en un intervalo entre aproximadamente 10 y aproximadamente 30 por ciento en peso, y en otra realización adicional en un intervalo entre aproximadamente 15 y aproximadamente 30 por ciento en peso, basado en el peso del copolímero que comprende el copolímero de injerto y la fase termoplástica rígida.

La cantidad de injerto que tiene lugar entre la fase de caucho y los monómeros que comprenden la fase termoplástica rígida de la resina termoplástica modificada con caucho varía con la cantidad relativa y la composición de la fase de caucho. En una realización, más de aproximadamente 10 por ciento en peso de la fase termoplástica rígida se injerta químicamente en el caucho, basada en la cantidad total de fase termoplástica rígida en la composición. En otra realización, más de aproximadamente 15 por ciento en peso de la fase termoplástica rígida se injerta químicamente en el caucho, basada en la cantidad total de fase termoplástica rígida en la composición. En otra realización adicional, más de aproximadamente 20 por ciento en peso de la fase termoplástica rígida se injerta químicamente en el caucho, basada en la cantidad total de fase termoplástica rígida en la composición. En realizaciones particulares, la cantidad de fase termoplástica rígida injertada químicamente en el caucho puede estar comprendida en un intervalo de entre aproximadamente 5 por ciento y aproximadamente 90 por ciento en peso; entre aproximadamente 10 por ciento y

ES 2 300 981 T3

aproximadamente 90 por ciento en peso; entre aproximadamente 15 por ciento y aproximadamente 85 por ciento en peso; entre aproximadamente 15 por ciento y aproximadamente 50 por ciento en peso; o entre aproximadamente 20 por ciento y aproximadamente 50 por ciento en peso, basado en la cantidad total de fase termoplástica rígida en la composición. En otras realizaciones adicionales, aproximadamente 40 a 90 por ciento en peso de la fase termoplástica rígida está libre, es decir no injertada.

La fase termoplástica rígida de la resina termoplástica modificada con caucho puede estar presente en las composiciones de la invención en una realización a un nivel de aproximadamente 85 a aproximadamente 6 por ciento en peso; en otra realización a un nivel de aproximadamente 65 a aproximadamente 6 por ciento en peso; en otra realización a un nivel de aproximadamente 60 a aproximadamente 20 por ciento en peso; en otra realización a un nivel de aproximadamente 75 a aproximadamente 40 por ciento en peso, y en otra realización adicional a un nivel de aproximadamente 60 a aproximadamente 50 por ciento en peso basado en el peso de la resina termoplástica modificada con caucho. En otras realizaciones, la fase termoplástica rígida puede estar presente en las composiciones de la invención en un intervalo comprendido entre aproximadamente 90 por ciento y aproximadamente 30 por ciento en peso, basado en el peso de la resina termoplástica modificada con caucho.

La fase termoplástica rígida de la resina termoplástica modificada con caucho puede formarse exclusivamente por polimerización realizada en presencia de un sustrato de caucho o por adición de uno o más polímeros termoplásticos rígidos polimerizados por separado a un polímero termoplástico que se ha polimerizado en presencia del sustrato de caucho. Cuando se añade a las composiciones al menos una porción de fase termoplástica rígida sintetizada por separado, la cantidad de dicha fase termoplástica rígida sintetizada por separado añadida se encuentra en una cantidad comprendida en un intervalo entre aproximadamente 30 por ciento en peso y aproximadamente 80 por ciento en peso basado en el peso de la resina termoplástica modificada con caucho. Pueden emplearse por separado en dicha reacción de polimerización dos o más sustancias de caucho diferentes, cada una de las cuales posee un tamaño de partícula medio numérico diferente, y mezclarse luego los productos uno con otro. En realizaciones ilustrativas en las cuales se mezclan entre sí tales productos cada uno de los cuales posee un tamaño de partícula medio numérico diferente del sustrato de caucho inicial, las relaciones de dichos sustratos pueden estar comprendidas en un intervalo de aproximadamente 90:10 a aproximadamente 10:90, en un intervalo de aproximadamente 80:20 a aproximadamente 20:80, o en un intervalo de aproximadamente 70:30 a aproximadamente 30:70. En algunas realizaciones, un sustrato de caucho inicial con tamaño de partícula más pequeño es el componente principal de dicha mezcla que confiere más de un tamaño de partícula de sustrato de caucho inicial.

La fase termoplástica rígida de la resina termoplástica modificada con caucho puede fabricarse de acuerdo con procesos conocidos, por ejemplo, polimerización en masa, polimerización en emulsión, polimerización en suspensión o combinaciones de los mismos, en donde al menos una porción de la fase termoplástica rígida está combinada químicamente, es decir, "injertada" a la fase de caucho por reacción con sitios de insaturación presentes en la fase de caucho. La reacción de injerto puede realizarse en un proceso de lotes, continuo o semicontinuo. Procedimientos representativos incluyen, pero sin carácter limitante, los expuestos en las patentes U.S. Núms. 3.944.631; y la Solicitud de Patente U.S. No. de Serie 08/962.458, presentada el 31 de octubre de 1997. Los sitios insaturados en la fase de caucho están proporcionados, por ejemplo, por sitios de insaturación residuales en aquellas unidades estructurales del caucho que se derivaban de un monómero de unión por injerto.

En algunas realizaciones de la presente invención, la resina termoplástica modificada con caucho se fabrica por un proceso que comprende injertar monómeros en el sustrato de caucho con formación concomitante de fase termoplástica rígida, proceso que se realiza por etapas en donde al menos un primer monómero se injerta en el sustrato de caucho seguido por al menos un segundo monómero diferente de dicho primer monómero. En el presente contexto, el cambio de una etapa de injerto a la siguiente se define como aquel punto en el que se produce un cambio en la identidad de al menos un monómero añadido al sustrato de caucho para el injerto. En una realización de la presente invención, la formación de fase termoplástica rígida y el injerto al sustrato de caucho se realizan por alimentación de al menos un primer monómero durante cierto tiempo a una mezcla de reacción que comprende sustrato de caucho. En este contexto, tiene lugar una segunda etapa de injerto cuando al menos un monómero diferente se introduce en la corriente de alimentación en presencia o ausencia de al menos un primer monómero.

Se emplean al menos dos etapas para el injerto, aunque pueden emplearse etapas adicionales. La primera etapa de injerto se efectúa con uno o más monómeros que comprenden monómeros vinil-aromáticos, monómeros de nitrilo monoetilénicamente insaturados, y opcionalmente monómeros de (met)acrilato de alquilo (C_1 - C_{12}) y arilo. En una realización particular, el injerto se efectúa en una primera etapa por una mezcla de monómeros, al menos uno de los cuales se selecciona del grupo constituido por monómeros vinil-aromáticos y al menos uno de los cuales se selecciona del grupo constituido por monómeros de nitrilo monoetilénicamente insaturados. Cuando se emplea una mezcla que comprende al menos un monómero vinil-aromático y al menos un monómero de nitrilo monoetilénicamente insaturado en la primera etapa del injerto, entonces la relación peso/peso de monómero vinil-aromático a monómero de nitrilo monoetilénicamente insaturado está comprendida en una realización en un intervalo entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 6:1, en otra realización en un intervalo entre aproximadamente 1,5:1 y aproximadamente 4:1, en otra realización adicional en un intervalo entre aproximadamente 2:1 y aproximadamente 3:1, y en otra realización más en un intervalo entre aproximadamente 2,5:1 y aproximadamente 3:1. En una realización preferida, la relación peso/peso del monómero vinil-aromático a monómero de nitrilo monoetilénicamente insaturado empleada en la primera etapa de injerto es aproximadamente 2,6:1.

En al menos una etapa posterior a dicha primera etapa, el injerto se realiza con uno o más monómeros que comprenden monómeros vinil-aromáticos, monómeros de nitrilo monoetilénicamente insaturados, y opcionalmente monómeros de (met)acrilato de alquilo (C_1-C_{12}) y arilo. En una realización particular, el injerto se realiza en al menos una etapa subsiguiente con uno o más monómeros, al menos uno de los cuales se selecciona del grupo constituido por monómeros de (met)acrilato de alquilo (C_1-C_{12}) y arilo. En otra realización particular, el injerto se realiza en al menos una etapa subsiguiente con una mezcla de monómeros, al menos uno de los cuales se selecciona del grupo constituido por monómeros de (met)acrilato de alquilo (C_1-C_{12}) y arilo y al menos uno de los cuales se selecciona del grupo constituido por monómeros vinil-aromáticos y monómeros de nitrilo monoetilénicamente insaturados. En otra realización particular, el injerto se realiza en al menos una etapa subsiguiente con una mezcla de monómeros, uno de los cuales se selecciona del grupo constituido por monómeros de (met)acrilato de alquilo (C_1-C_{12}) y arilo; uno de los cuales se selecciona del grupo constituido por monómeros vinil-aromáticos y uno de los cuales se selecciona del grupo constituido por monómeros de nitrilo monoetilénicamente insaturados. Dichos monómeros de (met)acrilato de alquilo (C_1-C_{12}) y arilo, monómeros vinil-aromáticos y monómeros de nitrilo mono-etilénicamente insaturados incluyen los descritos anteriormente en esta memoria.

En la primera etapa del injerto, la cantidad total de monómero empleada para el injerto al sustrato de caucho está comprendida en una realización en un intervalo de entre aproximadamente 5 por ciento en peso y aproximadamente 98 por ciento en peso; en otra realización, en un intervalo entre aproximadamente 5 por ciento en peso y aproximadamente 95 por ciento en peso; en otra realización en un intervalo entre aproximadamente 10 por ciento en peso y aproximadamente 90 por ciento en peso; en otra realización en un intervalo entre aproximadamente 15 por ciento en peso y aproximadamente 85 por ciento en peso; en otra realización en un intervalo entre aproximadamente 20 por ciento en peso y aproximadamente 80 por ciento en peso; y en otra realización adicional en un intervalo entre aproximadamente 30 por ciento en peso y aproximadamente 70 por ciento en peso, basado en el peso total del monómero empleado para el injerto en todas las etapas. En una realización particular, la cantidad total de monómero empleada para el injerto al sustrato de caucho en la primera etapa está comprendida en un intervalo entre aproximadamente 30 por ciento en peso y aproximadamente 95 por ciento en peso basada en el peso total de monómero empleado para el injerto en todas las etapas. Se injerta luego una cantidad adicional de monómero al sustrato de caucho en una o más etapas posteriores a dicha primera etapa. En una realización particular, todo el monómero adicional se injerta en el sustrato de caucho en una segunda etapa subsiguiente a dicha primera etapa.

Al menos un monómero de (met)acrilato de alquilo (C_1-C_{12}) y arilo se emplea para injerto en el sustrato de caucho en una primera etapa, o en una segunda etapa, o a la vez en una primera y una segunda etapa de injerto de monómeros en el sustrato de caucho. La cantidad total de dicho monómero de (met)acrilato empleada está comprendida en una realización en un intervalo de entre aproximadamente 95 por ciento en peso y aproximadamente 2 por ciento en peso; en otra realización en un intervalo entre aproximadamente 80 por ciento en peso y aproximadamente 2 por ciento en peso; en otra realización en un intervalo entre aproximadamente 70 por ciento en peso y aproximadamente 2 por ciento en peso; en otra realización en un intervalo entre aproximadamente 50 por ciento en peso y aproximadamente 2 por ciento en peso; en otra realización en un intervalo entre aproximadamente 45 por ciento en peso y aproximadamente 2 por ciento en peso; y en otra realización más en un intervalo entre aproximadamente 45 por ciento en peso y aproximadamente 5 por ciento en peso, basado en el peso total de todos los monómeros empleados para el injerto. En otras realizaciones de la invención, la cantidad total de dicho monómero de (met)acrilato empleada está comprendida en un intervalo entre aproximadamente 48 por ciento en peso y aproximadamente 18 por ciento en peso.

En una mezcla de monómeros que comprende al menos un monómero de (met)acrilato de alquilo (C_1-C_{12}) y arilo, la relación peso/peso de dicho monómero de (met)acrilato a la totalidad de otros monómeros empleados para injertarse en el sustrato de caucho en cualquier etapa particular, está comprendida en una realización en un intervalo de entre aproximadamente 10:1 y aproximadamente 1:10; en otra realización en un intervalo entre aproximadamente 8:1 y aproximadamente 1:8; en otra realización, en un intervalo entre aproximadamente 5:1 y aproximadamente 1:5; en otra realización en un intervalo entre aproximadamente 4:1 y aproximadamente 1:4; en otra realización en un intervalo entre aproximadamente 3:1 y aproximadamente 1:3; en otra realización en un intervalo entre aproximadamente 2:1 y aproximadamente 1:2; y en otra realización más en un intervalo entre aproximadamente 1,5:1 y aproximadamente 1:1,5.

Opcionalmente, al menos una resina termoplástica adicional diferente del policarbonato puede estar presente en las composiciones de la invención. Resinas termoplásticas adicionales ilustrativas comprenden las seleccionadas del grupo constituido por homopolímeros y copolímeros de (met)acrilato, copolímero metacrilato de metilo-acrilato de butilo, copolímero metacrilato de metilo-acrilato de etilo, o homopolímeros y copolímeros de estireno y alquilestireno, copolímero estireno-acrilonitrilo (SAN), copolímero alfa-metilestireno-acrilonitrilo (AMSAN), terpolímero metacrilato de metilo-estireno-acrilonitrilo (MMA-SAN), terpolímero metacrilato de metilo/alfa-metilestireno/acrilonitrilo (MMA-AMSAN), y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, la resina termoplástica adicional diferente de policarbonato es idéntica a o está presente además de los polímeros termoplásticos rígidos polimerizados por separado al que se ha hecho referencia anteriormente. Cuando está presente, la resina termoplástica adicional se encuentra en la composición en un intervalo comprendido entre aproximadamente 1 por ciento en peso y aproximadamente 80 por ciento en peso, o en un intervalo entre aproximadamente 20 por ciento en peso y aproximadamente 70 por ciento en peso, o en un intervalo entre aproximadamente 25 por ciento en peso y aproximadamente 60 por ciento en peso, basado en el peso de la composición total.

Las composiciones de la presente invención pueden comprender opcionalmente aditivos convencionales conocidos en la técnica que incluyen, pero sin carácter limitante, estabilizadores, tales como estabilizadores del color, estabilizadores térmicos, fotoestabilizadores, antioxidantes, y estabilizadores UV; neutralizadores; retardantes de la llama, agentes antigoteo, lubricantes, promotores de flujo y otros adyuvantes de proceso; plastificantes, agentes antiestáticos, agentes de desmoldeo, modificadores de impacto, cargas, y colorantes tales como tintes y pigmentos que pueden ser orgánicos, inorgánicos u organometálicos; y aditivos similares. Aditivos ilustrativos incluyen, pero sin carácter limitante, sílice, silicatos, zeolitas, dióxido de titanio, polvo de roca, fibras o esferas de vidrio, fibras de carbono, negro de carbono, negro de carbono conductor, grafito, carbonato de calcio, talco, mica, litopón, óxido de cinc, silicato de circonio, óxidos de hierro, tierra de diatomeas, carbonato de calcio, óxido de magnesio, óxido de cromo, óxido de circonio, óxido de aluminio, cuarzo machacado, arcilla, arcilla calcinada, organo-arcilla, talco, caolín, asbesto, celulosa, serrín de madera, corcho, algodón y fibras textiles sintéticas, cargas reforzantes, fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de carbono conductor, nanotubos de carbono, y fibras metálicas. A menudo se incluye más de un aditivo en las composiciones de la invención, y en algunas realizaciones se incluye más de un aditivo de un tipo. En una realización particular, una composición comprende adicionalmente un aditivo seleccionado del grupo constituido por colorantes, tintes, pigmentos, lubricantes, agentes de desmoldeo, estabilizadores, cargas y mezclas de los mismos.

En otra realización, la presente invención comprende métodos para fabricar las composiciones descritas en esta memoria. Las composiciones pueden fabricarse por combinación y mezcla íntima de los componentes de la composición en condiciones adecuadas para la formación de una combinación de los componentes, ejemplos ilustrativos de las cuales incluyen, pero sin carácter limitante, mezcla en fusión utilizando, por ejemplo, un molino de dos rodillos, una amasadora, un mezclador Banbury, un procesador de paquetes de discos, un extrusor de un solo tornillo o un extrusor de tornillos gemelos que giran en el mismo sentido o en sentidos contrarios, y reducción posterior de la composición así formada a forma particulada, por ejemplo por peletización o molienda de la composición. Debido a la disponibilidad de equipo de combinación en fusión en las instalaciones comerciales de proceso de polímeros, se prefieren generalmente los procedimientos de proceso en fusión. Cuando las composiciones se preparan por extrusión, las mismas pueden prepararse utilizando un solo extrusor que tenga aberturas de alimentación múltiples a lo largo de su longitud para facilitar la adición de los diversos componentes en puntos diferentes en el proceso de mezcladura. Algunas veces es ventajoso también emplear al menos una abertura de ventilación en cada sección entre las aberturas de alimentación para permitir la ventilación (sea atmosférica o a vacío) de la masa fundida. Las personas con experiencia ordinaria en la técnica serán capaces de ajustar los tiempos y las temperaturas de combinación, así como la localización y secuencia de adición de los componentes, sin experimentación adicional excesiva.

Las composiciones de la presente invención pueden conformarse en artículos útiles. En algunas realizaciones, los artículos son artículos unitarios que comprenden una composición de la presente invención. En otras realizaciones, los artículos pueden comprender un artículo multicapa que incluye al menos una capa que comprende una composición de la presente invención.

Artículos multicapa y unitarios que pueden fabricarse, que comprenden composiciones fabricadas por el método de la presente invención incluyen, pero sin carácter limitante, artículos para aplicaciones de vehículos y dispositivos para exteriores (OVAD); componentes exteriores e interiores para aeronaves, automóviles, camiones, vehículos militares (con inclusión de vehículos automóviles, aviones, y vehículos acuáticos), escúters y motocicletas, con inclusión de paneles, paneles laterales, paneles oscilantes, paneles verticales, paneles horizontales, guarniciones, pilares, salientes centrales, guardabarros, puertas, tapas de cubierta, tapas de maletero, capós, capotas, techos, parachoques, tableros, rejillas, envueltas de espejos, apliques de pilares, chapados, molduras laterales de la carrocería, recubrimientos de ruedas, tapacubos, manecillas de puertas, deflectores, marcos de ventanas, biseles y envueltas de faros, envueltas de lámparas posteriores, viseras de lemparas posteriores cajas de placas de matrícula, bacas, y estribos; cajas, carcasas, paneles, y partes para vehículos y dispositivos para exteriores; cajas para dispositivos eléctricos y de telecomunicación; muebles para exteriores; componentes de aviones; botes y equipo marino, con inclusión de molduras, cajas y carcasas; carcasas de motores fueraborda; cajas de detectores de profundidad, embarcaciones personales; motos acuáticas; piscinas; balnearios; jacuzzis; escalones; revestimientos de escalones; aplicaciones en edificios y construcciones tales como vidrieras, cercados, tablas de cubierta, techos; entablados de paredes, en particular aplicaciones de entablado vinílicas; ventanas, suelos, accesorios o tratamientos decorativos de ventanas; paneles de pared, y puertas; señales exteriores e interiores; cerramientos, carcasas, paneles, y piezas para máquinas de taquillas automáticas (ATM); cerramientos, carcasas, paneles, y piezas para tractores de pradera y jardín, cortacéspedes, y herramientas, con inclusión de herramientas de pradera y jardín; molduras de ventanas y puertas; equipo de deportes y juguetes; cerramientos, carcasas, paneles, y piezas para motos de nieve; paneles y componentes de vehículos de recreo; equipo de patios de juegos; artículos fabricados de combinaciones plástico-madera; marcadores de campos de golf; cubiertas de pozos de servicios; carcasas de teléfonos móviles, carcasas de transmisores de radio; carcasas de receptores de radio; accesorios de luz; interruptores de luz; tomas de corriente; aparatos eléctricos; reflectores; carcasas de dispositivos de interfaces de redes; carcasas de transformadores; carcasas de acondicionadores de aire; revestimientos o asientos para transporte público; revestimientos o asientos para trenes, metros, o autobuses; carcasas de medidores; carcasas de antenas; revestimientos de antenas parabólicas para TV por satélite; y aplicaciones similares. Dichos artículos pueden prepararse por una diversidad de procesos y pasos de fabricación conocidos que incluyen, pero sin carácter limitante, extrusión de perfiles, extrusión de hojas, coextrusión, moldeo por extrusión-soplado, termoconformación, moldeo por inyección, moldeo por compresión, decoración en el molde, cochura en horno de pintura, chapado, y laminación.

Sin mayor detalle, se cree que un experto en la técnica puede, utilizando la descripción de esta memoria, utilizar la presente invención en su máxima extensión. Los ejemplos que siguen se incluyen para proporcionar orientación

ES 2 300 981 T3

adicional a los expertos en la técnica en cuanto a la práctica de la invención reivindicada. Los ejemplos proporcionados son meramente representativos del trabajo que contribuye a la doctrina de la presente solicitud. De acuerdo con ello, estos ejemplos no deben interpretarse como limitantes de la invención en modo alguno, tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

En los ejemplos que siguen, los datos Vicat B a 120°C se determinaron de acuerdo con ISO 306. La resistencia al impacto en plancha flexible se determinó de acuerdo con ISO 6603/2. La resistencia al impacto Izod con entalladura se determinó de acuerdo con ISO 180/1A. La tasa volumétrica de masa fundida (MVR) a 260°C se determinó sobre el granulado utilizando un peso de 5 kilogramos de acuerdo con ISO 1133.

Ejemplos 1-5

Los ejemplos que siguen ilustran la preparación de resina termoplástica modificada con caucho por alimentación gradual de monómeros de injerto como se describe en la solicitud de patente U.S. en tramitación, No. de Serie 10/748.394, presentada el 30 de diciembre de 2003. Mezclas de reacción agitadas que comprendían 212,8 partes de agua desmineralizada y 45 partes de un PBA con distribución de tamaños de partícula amplia se calentaron a 60°C. Se alimentaron a cada reacción diversas cantidades de una mezcla de monómeros constituida por estireno y acrilonitrilo (relación peso/peso 2:1) en una primera etapa, mientras que se alimentaron a cada reacción en una segunda etapa cantidades variables de una mezcla de monómeros constituida por estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo (relación 40:25:35 peso/peso/peso). Los tiempos de alimentación de los monómeros se ajustaron de acuerdo con las cantidades relativas de monómero que se alimentaban a fin de mantener los caudales globales de monómero constantes en 55 partes de monómero total que se añadían continuamente durante 90 minutos. Se alimentaron además 0,225 partes de hidroperóxido de cumeno y una solución activadora de 5 partes de agua desmineralizada, 0,0033 partes de sulfato férrico heptahidratado, 0,3 partes de formaldehído-sulfoxilato de sodio y 0,0165 partes de sal disódica del ácido etileno-diamina-tetraacético continuamente a cada mezcla de reacción durante 125 minutos. Los productos finales que comprendían fase termoplástica rígida y sustrato de caucho injertado se coagularon con cloruro de calcio acuoso y se secaron en un secador de lecho fluido a 70°C. La Tabla 1 muestra las partes en peso (pbw) de monómero alimentadas a cada mezcla de reacción. Todos los valores para porcentaje en peso de gel representan la porción insoluble en acetona del producto, que comprende típicamente PBA y cualquier especie de monómero adicional injertada al PBA.

TABLA 1

Ejemplo	1	2	3	4	5
Monómero de 1ª etapa					
Estireno	6,11	12,22	18,34	24,45	30,56
Acrilonitrilo	3,06	6,11	9,17	12,22	15,28
Monómero de 2ª etapa					
Estireno	18,33	14,67	11	7,33	3,67
Acrilonitrilo	11,46	9,17	6,87	4,58	2,29
Metacrilato de metilo	16,04	12,83	9,62	6,42	3,21
Por ciento peso gel en el producto	50,5	51	54	59	63

Ejemplos 6-9

Se realizaron preparaciones de resina termoplástica modificada con caucho alimentando gradualmente monómeros de injerto en las cuales se injertaron 45 partes en peso de un sustrato de caucho de poli(acrilato de butilo) (PBA) en dos etapas con 55 partes en peso de una mezcla de monómeros que comprendía diversas relaciones en porcentaje (peso/peso/peso, que totalizaban 100) de estireno-acrilonitrilo-metacrilato de metilo en condiciones similares a las descritas para los Ejemplos 1-5. El sustrato de caucho se preparó en cada caso por un procedimiento continuo y comprendía una distribución amplia de tamaños de partícula de caucho. La Tabla 2 muestra las cantidades de etileno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo empleadas en cada reacción de injerto y en cada etapa, así como datos de caracterización para el producto resultante.

ES 2 300 981 T3

TABLA 2

Ejemplo	6	7	8	9
Monómero de 1ª etapa				
Parte de estireno	12,1	12,1	16,59	20,27
Partes de acrilonitrilo	4,54	4,54	7,53	9,98
Partes de MMA	13,61	13,61	6,12	0
Monómero de 2ª etapa				
Partes de estireno	9,9	16,58	13,58	9,9
Partes de acrilonitrilo	3,71	8,17	6,16	3,71
Partes de MMA	11,14	0	5,01	11,14
Por ciento peso gel en el producto	55	60,6	60,6	64,6

Ejemplo 10

La preparación de la resina termoplástica modificada con caucho se realizó en condiciones similares a las del Ejemplo 9 excepto que se emplearon 45 partes de un PBA con tamaño de partícula medio numérico 475 nm. Se empleó también un agente tensioactivo de ácido graso dímero y el producto final que comprendía la fase termoplástica rígida y sustrato de caucho injertado se coaguló con ácido sulfúrico.

Ejemplo 11

La preparación de resina termoplástica modificada con caucho se realizó en condiciones similares a las del Ejemplo 9 excepto que se emplearon 45 partes de un PBA con tamaño de partícula medio numérico 90 nm. Se empleó también un agente tensioactivo de ácido graso dímero y el producto final que comprendía la fase termoplástica rígida y sustrato de caucho injertado se coaguló con ácido sulfúrico.

Ejemplo 12

La preparación de resina termoplástica modificada con caucho se realizó en condiciones similares a las del Ejemplo 9, excepto que se emplearon 45 partes de un PBA con tamaño de partícula medio numérico 475 nm. Se empleó también lauril-sulfato de sodio como agente tensioactivo (por ejemplo, utilizando un método similar al descrito en la Solicitud de Patente Europea EP 0913408) y el producto final que comprendía la fase termoplástica rígida y sustrato de caucho injertado se coaguló con cloruro de calcio.

Ejemplo 13

La preparación de resina termoplástica modificada con caucho se realizó en condiciones similares a las del Ejemplo 9, excepto que se emplearon 45 partes de un PBA con tamaño de partícula medio numérico 90 nm. Se empleó también lauril-sulfato de sodio como agente tensioactivo, y el producto final que comprendía la fase termoplástica rígida y sustrato de caucho injertado se coaguló con cloruro de calcio.

Ejemplo 14

Se realizó una preparación de resina termoplástica modificada con caucho por alimentación gradual de monómeros de injerto en la cual se injertaron 45 partes en peso de un sustrato de caucho de poli(acrilato de butilo) (PBA) en dos etapas con 55 partes en peso de una mezcla de monómeros que comprendía diversas relaciones porcentuales (peso/peso/peso, que totalizaban 100) de estireno-acrilonitrilo-metacrilato de metilo. El sustrato de caucho se preparó por un procedimiento continuo y comprendía una distribución amplia de tamaños de partícula de caucho. En la primera etapa, el caucho se injertó con 22,69 pbw de estireno y 7,56 pbw de acrilonitrilo. En la segunda etapa, el caucho se injertó con 9,9 pbw de estireno, 3,71 pbw de acrilonitrilo y 11,14 pbw de metacrilato de metilo. Se obtuvo una resina termoplástica modificada con caucho.

ES 2 300 981 T3

Ejemplos 15-20

Se realizaron preparaciones de resina termoplástica modificada con caucho por alimentación gradual de monómeros de injerto en las cuales se injertaron 45 partes en peso de un sustrato de caucho de poli(acrilato de butilo) (PBA) en dos etapas con 55 partes en peso de una mezcla de monómeros que comprendía diversas relaciones porcentuales (peso/peso/peso, que totalizaban 100) de estireno-acrilonitrilo-metacrilato de metilo en condiciones similares a las descritas para los Ejemplos 1-5. El PBA empleado era una mezcla de PBA de tamaño medio de partícula 100 nm y PBA de tamaño medio de partícula 500 nm en una relación 70:30, respectivamente. La Tabla 3 muestra las cantidades de estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo empleadas en cada reacción de injerto y en cada etapa.

TABLA 3

Ejemplo	15	16	17	18	19	20
Monómero de 1ª etapa						
Estireno	20,44	20,44	20,44	21,96	21,96	21,96
Acrilonitrilo	10,07	10,07	10,07	8,54	8,54	8,54
Monómero de 2ª etapa						
Estireno	9,80	9,80	7,35	9,80	9,80	7,35
Acrilonitrilo	6,13	3,68	2,45	6,13	3,68	2,45
Metacrilato de metilo	8,58	11,03	14,70	8,58	11,03	14,70

Ejemplos 21-25 y Ejemplo comparativo

Se combinaron composiciones que comprendían 33 partes en peso de policarbonato de bisfenol A (con un peso molecular medio ponderal relativo a patrones de poliestireno comprendido en un intervalo de aproximadamente 28.000 a aproximadamente 36.000 g/mol) y 40 partes en peso de un SAN preparado en suspensión (derivado de 75 por ciento de estireno y 25 por ciento acrilonitrilo) con 27 partes en peso de diversas resinas termoplásticas modificadas con caucho preparadas por alimentación gradual de monómeros de injerto. Adicionalmente, todas las composiciones comprendían 4 partes en peso de un copolímero derivado de metacrilato de metilo y acrilato de butilo; 1,28 partes en peso de agentes de desmoldeo, estabilizadores térmicos y filtros UV; 12 partes en peso de dióxido de titanio recubierto; y 0,1 partes en peso de otros pigmentos. Las composiciones de los ejemplos se prepararon combinando en seco los componentes en un mezclador seguido por extrusión utilizando equipo de proceso típico a aproximadamente 200-250°C. Los materiales extruidos se redujeron a pelets, se secaron y se moldearon a diferentes temperaturas de la masa fundida. La Tabla 4 muestra las diversas resinas termoplásticas modificadas con caucho preparadas por alimentación gradual de monómeros de estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo para injerto (al que se hace referencia como injerto M-ASA). Se preparó un ejemplo comparativo (Ej.C.) que tenía la misma composición que los otros ejemplos, excepto que empleaba una resina termoplástica modificada con caucho (a la que se hace referencia como ASA) preparada por injerto de 45 pbw de poli(acrilato de butilo) con 36,5 pbw de estireno y 19 pbw de acrilonitrilo en una sola etapa. Las muestras de ensayo se moldearon a 255°C de temperatura de la masa fundida y también a una temperatura de la masa fundida de 300°C para estimular condiciones abusivas. Las muestras de ensayo moldeadas se sometieron a medidas de color en el espacio CIE L*a*b* utilizando un espectrofotómetro MacBeth 7000 para la medida del color. Valores para delta E que muestran la diferencia en color entre las muestras moldeadas a 255°C y a 300°C se dan en la Tabla 4.

Las propiedades físicas seleccionadas para las muestras de ensayo moldeadas a 255°C (a no ser que se indique) se muestran también en la Tabla 4.

ES 2 300 981 T3

TABLA 4

Ejemplo	Ej.C.	21	22	23	24	25
Injerto M-ASA	ASA	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 14
Delta E	3,39	0,98	2,19	1,36	1,45	0,96
Brillo 60°*	79	89	86	91	90	93
Vicat B, °C	108	106,5	107,4	107,3	108	107,5
Impacto en la plancha flexible, Joules	14,7	17,6	18,7	20,9	11,9	21,9
Impacto Izod, kJ/m ²	11,8	8,7	10,2	11,7	11,8	11,0
MVR, cm ³ /10 min	23,2	28	25,6	24	23,8	24,8
*determinado sobre piezas moldeadas a 300°C						

Los datos muestran que las composiciones que contienen resinas termoplásticas modificadas con caucho que comprenden unidades estructurales derivadas de metacrilato de metilo poseen mejores propiedades de color y brillo después de exposición a temperaturas elevadas que lo hace un control que contiene resina termoplástica modificada con caucho preparada sin unidades estructurales derivadas de metacrilato de metilo.

Ejemplos 26-29 y Ejemplo comparativo

Se prepararon composiciones como las descritas en los Ejemplos 21-25 con cantidades similares de componentes. La Tabla 5 muestra las diversas resinas termoplásticas modificadas con caucho preparadas por alimentación gradual de comonomeros de estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo para injerto (a las que se hace referencia como injerto M-ASA). Se preparó un ejemplo comparativo (Ej.C.) que tenía la misma composición que los otros ejemplos, excepto que empleó una resina termoplástica modificada con caucho (a la que se hace referencia como ASA) preparada por injerto de 45 pbw de poli(acrilato de butilo) con 36,5 pbw de estireno y 19 pbw de acrilonitrilo en una sola etapa. Las muestras de ensayo se moldearon a 255°C de temperatura de la masa fundida y también a una temperatura de la masa fundida de 300°C para estimular condiciones abusivas. Las muestras de ensayo moldeadas se sometieron a medidas de color en el espacio CIE L*a*b* utilizando un espectrofotómetro MacBeth 7000 para la medida del color. Los valores para delta E que muestran la diferencia en color entre las muestras moldeadas a 255°C y a 300°C se dan en la Tabla 5. En la Tabla 5 se muestran también propiedades físicas seleccionadas para las muestras de ensayo moldeadas a 255°C (a no ser que se indique).

TABLA 5

Ejemplo	Ej.C.	26	27	28	29
Injerto M-ASA	ASA	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. 13
Delta E	3,39	1,29	0,80	1,38	1,22
Brillo 60°*	79	96	86	95	88
Vicat B, °C	108	107,2	107,4	107,7	107,8
Impacto en la plancha flexible, Joules	14,7	8,4	47,9	18	23
Impacto Izod, kJ/m ²	11,8	11,5	12,2	10	11,8
MVR, cm ³ /10 min	23,2	21,9	18,3	23,0	13,6
*determinado sobre piezas moldeadas a 300°C					

Los datos muestran que las composiciones que contienen resinas termoplásticas modificadas con caucho que comprenden unidades estructurales derivadas de metacrilato de metilo poseen mejores propiedades de color y brillo después de exposición a temperaturas elevadas que lo hace un control que contiene resina termoplástica modificada con caucho preparada sin unidades estructurales derivadas de metacrilato de metilo.

ES 2 300 981 T3

Ejemplos 30-32 y Ejemplo comparativo

Se prepararon composiciones como se describe en los Ejemplos 15-19 con cantidades similares de componentes excepto que se añadieron 40 partes en peso de diversas resinas termoplásticas en lugar de 40 partes en peso de un SAN preparado en suspensión derivado de 75 por ciento estireno y 25 por ciento acrilonitrilo. Las diversas resinas termoplásticas eran un terpolímero derivado de 40 por ciento estireno, 25 por ciento acrilonitrilo y 35 por ciento metacrilato de metilo (designado "MMA-SAN"); un copolímero derivado de 30 por ciento alfa-metil-estireno y 70 por ciento acrilonitrilo (designado "AMSAN"); y un copolímero derivado de 66 por ciento de estireno y 34 por ciento de acrilonitrilo (designado "SAN 66:33"). Cada composición comprendía 27 partes en peso de la resina termoplástica modificada con caucho del Ejemplo 9. La Tabla 6 muestra la identidad de la resina termoplástica añadida. Se preparó un ejemplo comparativo (Ej.C.) que tenía la misma composición que los otros ejemplos, excepto que empleaba 40 partes en peso de un SAN preparado en suspensión (derivado de 75 por ciento de estireno y 25 por ciento de acrilonitrilo y designado "SAN 75:25") y una resina termoplástica modificada con caucho (a la que se hace referencia como ASA) preparada por injerto de 45 pbw de poli(acrilato de butilo) con 36,5 pbw de estireno y 19 pbw de acrilonitrilo en una sola etapa. Las muestras de ensayo se moldearon a una temperatura de la masa fundida de 255°C y también a una temperatura de la masa fundida de 300°C para estimular condiciones abusivas. Las muestras de ensayo moldeadas se sometieron a medidas del color en el espacio CIE L*a*b* utilizando un espectrofotómetro MacBeth 7000 para la medida del color. Los valores para delta E que muestran la diferencia en color entre las muestras moldeadas a 255°C y a 300°C se dan en la Tabla 6. Se muestran también en la Tabla 6 propiedades físicas seleccionadas para las muestras de ensayo moldeadas a 255°C (a no ser que se indique otra cosa).

TABLA 6

Ejemplo	Ej.C.	30	31	32
Resina termoplástica	SAN 75:25	MMA-SAN	AMSAN	SAN 66:33
Delta E	3,39	1,30	1,34	1,95
Brillo 60°*	79	90	90	90
Vicat B, °C	108	100,9	117,5	108,9
Impacto en la plancha flexible, Joules	14,7	43,5	49,6	37,4
Impacto Izod, kJ/m ²	11,8	17,6	19,8	18,9
MVR, cm ³ /10 min	23,2	10,6	6,9	14,6
*determinado sobre piezas moldeadas a 300°C				

Los datos muestran que las composiciones que contienen resinas termoplásticas modificadas con caucho que comprenden unidades estructurales derivadas de metacrilato de metilo poseen mejores propiedades de color y brillo después de exposición a temperaturas elevadas que lo hace un control que contiene resina termoplástica modificada con caucho preparada sin unidades estructurales derivadas de metacrilato de metilo.

Ejemplo 33 y Ejemplo comparativo

Se preparó una composición que comprendía los componentes siguientes: 18 pbw de policarbonato de bisfenol A con un peso molecular medio ponderal relativo a patrones de poliestireno comprendido en el intervalo de aproximadamente 18.000 a aproximadamente 23.000 g/mol; 42 pbw de policarbonato de bisfenol A con un peso molecular medio ponderal relativo a patrones de poliestireno en un intervalo entre aproximadamente 28.000 y aproximadamente 36.000 g/mol; y 22 partes en peso de un SAN preparado en suspensión (derivado de 75 por ciento estireno y 25 por ciento acrilonitrilo). La composición comprendía además 18 partes en peso de una resina termoplástica modificada con caucho preparada como en el Ejemplo 9. Adicionalmente, la composición comprendía 0,5 partes en peso de agentes de desmoldeo y estabilizadores térmicos; 12 partes en peso de dióxido de titanio recubierto; y 0,1 partes en peso de otros pigmentos. Las composiciones de los ejemplos se prepararon mezclando en seco los componentes en un mezclador seguido por extrusión utilizando equipo de proceso típico. Los materiales extruidos se pelletizaron, se secaron y moldearon. Se preparó un ejemplo comparativo (Ej.C.) que tenía la misma composición excepto que empleaba una resina termoplástica modificada con caucho (a la que se hace referencia como ASA) preparada por injerto de 45 pbw de poli(acrilato de butilo) con 36,5 pbw de estireno y 19 pbw de acrilonitrilo en una sola etapa. Se moldearon muestras de ensayo a 260°C de temperatura de la masa fundida y también a una temperatura de la masa fundida de 320°C para estimular condiciones abusivas. Las muestras de ensayo moldeadas se sometieron a medidas del color en el espacio CIE L*a*b* utilizando un espectrofotómetro MacBeth 7000 para la medida del color. Los valores para delta E que muestran la diferencia en color entre las muestras moldeadas a 260°C y a 320°C eran 3,33 para el ejemplo comparativo y 1,59 para el ejemplo que contenía la resina termoplástica modificada con caucho preparada como en el Ejemplo 9.

ES 2 300 981 T3

Ejemplo 34 y Ejemplo comparativo

Se preparó una composición que comprendía los componentes siguientes: 50 pbw de policarbonato de bisfenol A con un peso molecular medio ponderal relativo a patrones de poliestireno en el intervalo comprendido entre aproximadamente 28.000 a aproximadamente 36.000 g/mol; 27 pbw de policarbonato de bisfenol A con un peso molecular medio ponderal relativo a patrones de poliestireno en un intervalo comprendido entre aproximadamente 18.000 y aproximadamente 23.000 g/mol; y 9,5 partes en peso de un SAN preparado en suspensión (derivado de 75 por ciento estireno y 25 por ciento acrilonitrilo). La composición comprendía además 13,5 partes en peso de una resina termoplástica modificada con caucho preparada como en el Ejemplo 9. Adicionalmente, la composición comprendía 0,5 partes en peso de agentes de desmoldeo y estabilizadores térmicos; 12 partes en peso de dióxido de titanio recubierto; y 0,1 partes en peso de otros pigmentos. Las composiciones de los ejemplos se prepararon combinando en seco los componentes en un mezclador seguido por extrusión utilizando equipo de proceso típico.

Los materiales extruidos se peletizaron, secaron y moldearon. Se preparó un ejemplo comparativo (Ej.C.) que tenía la misma composición excepto que empleaba una resina termoplástica modificada con caucho (a la que se hace referencia como ASA) preparada por injerto de 45 pbw de poli(acrilato de butilo) con 36,5 pbw de estireno y 19 pbw de acrilonitrilo en una sola etapa. Las muestras de ensayo se moldearon a una temperatura de la masa fundida de 260°C y también a una temperatura de la masa fundida de 320°C para estimular condiciones abusivas. Las muestras de ensayo moldeadas se sometieron a medidas del color en el espacio CIE L*a*b* utilizando un espectrofotómetro MacBeth 7000 para la medida del color. Los valores para delta E que muestran la diferencia en color entre las muestras moldeadas a 260°C y a 320°C eran 3,34 para el ejemplo comparativo y 1,78 para el ejemplo que contenía la resina termoplástica modificada con caucho preparada como en el Ejemplo 9.

Si bien la invención se ha ilustrado y descrito en realizaciones típicas, no debe entenderse que la misma se limite a los detalles mostrados, dado que pueden hacerse diversas modificaciones y sustituciones sin desviarse en absoluto del espíritu de la presente invención. Como tales, modificaciones adicionales y equivalentes de la invención aquí descrita pueden ser ideadas por las personas expertas en la técnica utilizando simplemente experimentación rutinaria, y la totalidad de dichas modificaciones y equivalentes se consideran comprendidas dentro del espíritu y alcance de la invención tal como se define con las reivindicaciones que siguen. Todas las Patentes y Solicitudes de Patente citadas en esta memoria se incorporan por la presente por referencia.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende (i) al menos un policarbonato; (ii) opcionalmente, al menos una resina termoplástica adicional distinta de policarbonato; y (iii) al menos una resina de tipo acrilonitrilo-estireno-acrilato (ASA) que comprende una fase elastómera discontinua dispersada en una fase termoplástica rígida, en donde al menos una porción de la fase termoplástica rígida está injertada en la fase elastómera, y en donde la fase elastómera comprende un polímero que tiene unidades estructurales derivadas de al menos un monómero de (met)acrilato de alquilo (C_1-C_{12}) y en donde la fase termoplástica rígida comprende unidades estructurales derivadas de al menos un monómero vinil-aromático, al menos un monómero de nitrilo monoetilénicamente insaturado, y al menos un monómero seleccionado del grupo constituido por monómeros de (met)acrilato de alquilo (C_1-C_{12}) y arilo, y en donde la resina de tipo ASA se prepara por un método que comprende los pasos de:

(a) polimerizar una mezcla de monómeros en una primera etapa en presencia de la fase elastómera, en donde al menos un monómero se selecciona del grupo constituido por monómeros vinil-aromáticos, al menos uno de los monómeros se selecciona del grupo constituido por monómeros de nitrilo monoetilénicamente insaturados, y opcionalmente al menos un monómero se selecciona del grupo constituido por monómeros de (met)acrilato de alquilo (C_1-C_{12}), seguido por

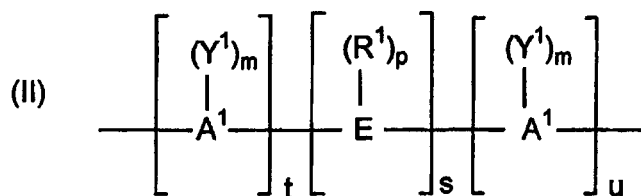
(b) polimerizar uno o más monómeros en al menos una etapa subsiguiente en presencia de la fase elastómera de (a), en donde los uno o más monómeros comprenden al menos un monómero seleccionado del grupo constituido por monómeros vinil-aromáticos, al menos uno de los monómeros se selecciona del grupo constituido por monómeros de nitrilo monoetilénicamente insaturados, y opcionalmente al menos un monómero se selecciona del grupo constituido por monómeros de (met)acrilato de alquilo (C_1-C_{12});

en donde el monómero seleccionado del grupo constituido por monómeros de (met)acrilato de alquilo (C_1-C_{12}) y arilo está presente en al menos uno de los pasos (a) y (b).

2. La composición de la reivindicación 1, en la cual el policarbonato comprende unidades estructurales derivadas de al menos un hidrocarburo dihidroxi-aromático representado por la fórmula (I):



en donde D es un radical aromático bivalente que tiene la estructura de la fórmula (II):



en donde A^1 se selecciona del grupo constituido por un grupo aromático, fenileno, bifenileno y naftileno; E se selecciona del grupo constituido por alquileno, alquilideno, metileno, etileno, etilideno, propilideno, isopropilideno, butileno, butilideno, isobutilideno, amileno, amilideno, isoamilideno, un grupo cicloalifático, ciclopentilideno, ciclohexilideno, 3,3,5-trimetil-ciclohexilideno, metilciclohexilideno, 2-[2.2.1]-biciclo-heptilideno, neopentilideno, ciclooctadecilideno, ciclododecilideno, adamantilideno; un eslabón que contiene azufre, sulfuro, sulfóxido o sulfona; un eslabón que contiene fósforo, fosfinilo o fosfonilo; un eslabón éter; un grupo carbonilo; un grupo nitrógeno terciario; un eslabón que contiene silicio, silano, siloxi; y dos o más grupos alquileno o alquilideno conectados por un resto diferente de alquileno o alquilideno y seleccionados del grupo constituido por un eslabón aromático; un eslabón nitrógeno terciario; un eslabón éter; un eslabón carbonilo; un eslabón que contiene silicio, silano, siloxi; un eslabón que contiene azufre, sulfuro, sulfóxido, sulfona; un eslabón que contiene fósforo, fosfinilo y fosfonilo;

R^1 , independientemente en cada aparición, se selecciona del grupo constituido por un grupo hidrocarbonado monovalente, alqueno, alilo, alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, cicloalquilo, un grupo hidrocarbonado monovalente sustituido con halógeno, un grupo hidrocarbonado monovalente sustituido con flúor, un grupo hidrocarbonado monovalente sustituido con cloro, dicloroalquilideno, y gem-dicloroalquilideno;

Y^1 , independientemente en cada aparición, se selecciona del grupo constituido por un átomo inorgánico, halógeno, flúor, bromo, cloro, yodo; un grupo inorgánico que contiene más de un átomo inorgánico, nitro; un grupo orgánico, un grupo hidrocarbonado monovalente, alqueno, alilo, alquilo, alquilo C_1-C_6 , arilo, aralquilo, alcarilo, cicloalquilo, y un grupo oxi, OR^2 en donde R^2 es un grupo hidrocarbonado monovalente seleccionado del grupo constituido por alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, cicloalquilo;

“m” representa un número entero que va desde cero inclusive hasta el número de hidrógenos reemplazables en A¹ disponibles para sustitución;

“p” representa un número entero que va desde cero inclusive hasta el número de hidrógenos reemplazables en E disponibles para sustitución;

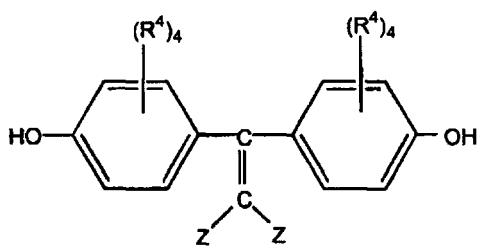
“t” representa un número entero igual a al menos uno;

“s” representa un número entero igual a cero o uno; y

“u” representa un número entero con inclusión de cero.

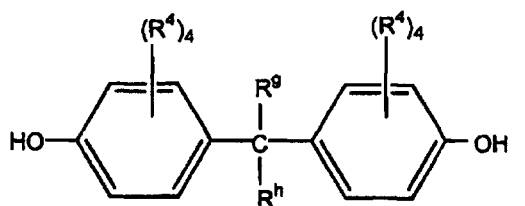
3. La composición de la reivindicación 1, en la cual el policarbonato comprende unidades estructurales derivadas de al menos un hidrocarburo dihidroxi-aromático seleccionado del grupo constituido por bis(4-hidroxifenil) sulfuro, bis(4-hidroxifenil)-éter, bis(4-hidroxifenil)sulfona, bis(4-hidroxifenil)sulfóxido, 1,4-dihidroxibenceno, 4,4'-oxidifenol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)hexafluoropropano, 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexil-ideno)difenol; 4,4'-bis(3,5-dimetil)difenol, 1,1-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)ciclohexano; 4,4-bis(4-hidroxi-fenil)heptano; 2,4'-dihidroxi-difenilmetano; bis(2-hidroxifenil)metano; bis(4-hidroxifenil)metano; bis(4-hidroxi-5-nitrofenil)metano; bis(4-hidroxi-2,6-dimetil-3-metoxifenil)metano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano; 1,2-bis(4-hidroxifenil)etano; 1,1-bis(4-hidroxi-2-clorofen-il)etano; 2,2-bis(3-fenil-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3-etilfenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3-isopropilfenil)-propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)propano; 3,5,3',5'-tetracloro-4,4'-dihidroxifenil)propano; bis(4-hidroxifenil)ciclohexilmetano; 2,2-bis(4-hidroxifenil)-1-fenilpropano; 2,4'-dihidroxifenil sulfona; dihidroxi naftaleno; 2,6-dihidroxil naftaleno; hidroquinona; resorcinol; resorcinoles sustituidos con alquilo C₁₋₃; metil resorcinol, catecol, 1,4-dihidroxi-3-metilbenceno; 2,2-bis(4-hidroxi-fenil)butano; 2,2-bis(4-hidroxifenil)-2-metilbutano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano; 4,4'-dihidroxi-difenilo; 2-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-(4-hidroxifenil)propano; 2-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-(4-hidroxifenil)propano; 2-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-(3,5-dimetil-4-hidroxifen-il)propano; bis(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)metano; 1,1-bis(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)etano; 2,2-bis-(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)propano; 2,4-bis(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano; 3,3-bis(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)pentano; 1,1-bis(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)ciclopentano; 1,1-bis(3,5-dimetil-fenil-4-hidroxifenil)ciclohexano; bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)sulfóxido, bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil) sulfona, bis(3,5-dimetilfenil-4-hidroxifenil)sulfuro; 3-(4-hidroxifenil)-1,1,3-trimetilindan-5-ol; 1-(4-hidroxi-fenil)-1,3,3-trimetilindan-5-ol; 2,2,2',2'- tetrahidro-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espiro[1H-indeno]-6,6'-diol y mezclas que comprenden al menos uno de los compuestos dihidroxi-aromáticos que anteceden.

4. La composición de la reivindicación 1, en donde el policarbonato comprende unidades estructurales derivadas de al menos un hidrocarburo dihidroxi-aromático representado por la fórmula:



en donde, independientemente, cada R⁴ es hidrógeno, cloro, bromo o un hidrocarburo monovalente C₁₋₃₀ o grupo hidrocarbonoxi, cada Z es hidrógeno, cloro o bromo, sujeto a la condición de que al menos un Z es cloro o bromo.

5. La composición de la reivindicación 1, en donde el policarbonato comprende unidades estructurales derivadas de al menos un hidrocarburo dihidroxi-aromático representado por la fórmula:



donde independientemente cada R⁴ es hidrógeno, cloro, bromo o un hidrocarburo monovalente C₁₋₃₀ o grupo hidrocarbonoxi, e independientemente R^g y R^h son hidrógeno o un grupo hidrocarbonado C₁₋₃₀.

ES 2 300 981 T3

6. La composición de la reivindicación 5 en la cual el hidrocarburo dihidroxi-aromático comprende bisfenol A.

7. La composición de la reivindicación 1, en la cual el policarbonato tiene un peso molecular medio ponderal comprendido en el intervalo de aproximadamente 18.000 a aproximadamente 40.000 g/mol, como se determina frente a patrones de poliestireno.

8. La composición de la reivindicación 1, en la cual el policarbonato comprende una mezcla de al menos dos policarbonatos de peso molecular medio ponderal diferente.

9. La composición de la reivindicación 8, en la cual la mezcla comprende un policarbonato con un peso molecular medio numérico entre aproximadamente 18.000 y aproximadamente 23.000 g/mol en combinación con un policarbonato que tiene un peso molecular medio ponderal comprendido entre aproximadamente 28.000 y aproximadamente 36.000 g/mol, con relación a patrones de poliestireno.

10. La composición de la reivindicación 1, en la cual el policarbonato está presente en una cantidad comprendida en el intervalo de aproximadamente 5 por ciento en peso a aproximadamente 95 por ciento en peso, basada en el peso de la composición total.

11. La composición de la reivindicación 1, en la cual la resina termoplástica adicional se selecciona del grupo constituido por homopolímeros y copolímeros de (met)acrilato, copolímero metacrilato de metilo-acrilato de butilo, copolímero metacrilato de metilo-acrilato de etilo, homopolímeros y copolímeros de estireno y alquil-estireno, copolímero estireno-acrilonitrilo (SAN), copolímero alfa-metilestireno-acrilonitrilo (AMSAN), terpolímero metacrilato de metilo-estireno-acrilonitrilo (MMA-SAN), terpolímero metacrilato de metilo/alfa-metilestireno/acrilonitrilo (MMA-AMSAN), y mezclas de los mismos.

12. La composición de la reivindicación 11, en la cual la resina termoplástica adicional está presente en la composición en un intervalo comprendido entre aproximadamente 1 por ciento en peso y aproximadamente 80 por ciento en peso, basado en el peso de la composición total.

13. La composición de la reivindicación 1, en la cual el monómero de (met)acrilato de alquilo es acrilato de butilo.

14. La composición de la reivindicación 1, en la cual la fase elastómera comprende adicionalmente unidades estructurales derivadas de al menos un monómero polietilénicamente insaturado.

15. La composición de la reivindicación 14, en la cual el monómero polietilénicamente insaturado se selecciona del grupo constituido por diacrilato de butileno, dimetil-benceno, dimetacrilato de buteno-diol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, metacrilato de alilo, metacrilato de dialilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, ftalato de dialilo, metacrilato de tri-alilo, isocianurato de trialilo, cianurato de trialilo, el acrilato de triciclodecenilalcohol y mezclas de los mismos.

16. La composición de la reivindicación 1, en la cual la fase elastómera comprende aproximadamente 10 a aproximadamente 80 por ciento en peso de la resina tipo ASA.

17. La composición de la reivindicación 1, en la cual la fase elastómera comprende aproximadamente 35 a aproximadamente 80 por ciento en peso de la resina tipo ASA.

18. La composición de la reivindicación 1, en la cual la fase elastómera comprende inicialmente partículas seleccionadas del grupo constituido por una mezcla de tamaños de partícula que tiene al menos dos distribuciones de tamaño de partícula medio numérico y una distribución de tamaños amplia que tiene partículas comprendidas en tamaño desde aproximadamente 50 nm a aproximadamente 1000 nm.

19. La composición de la reivindicación 18, en la cual las dos distribuciones de tamaño de partícula medio numérico están comprendidas cada una en un intervalo de aproximadamente 80 nm a aproximadamente 500 nm.

20. La composición de la reivindicación 1, en la cual al menos aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 90% en peso de fase termoplástica rígida está injertada químicamente en la fase elastómera, basado en la cantidad total de fase termoplástica rígida en la composición.

21. La composición de la reivindicación 1, en la cual la fase termoplástica rígida comprende unidades estructurales derivadas de estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo; o alfa-metil-estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo; o estireno, alfa-metilestireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo.

22. La composición de la reivindicación 21, en la cual la relación peso/peso de estireno, alfa-metilestireno o mezcla de los mismos a acrilonitrilo está comprendida en un intervalo de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 4:1.

23. La composición de la reivindicación 21, en la cual la relación peso/peso de estireno, alfa-metilestireno o mezcla de los mismos a acrilonitrilo está comprendida en un intervalo de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 3:1.

24. La composición de la reivindicación 21, en la cual la relación peso/peso de estireno, alfa-metilestireno o mezcla de los mismos a acrilonitrilo es aproximadamente 2,6:1.

25. La composición de la reivindicación 21, en la cual la relación peso/peso de metacrilato de metilo al total de monómero vinil-aromático y monómero de nitrilo monoetilénicamente insaturado está comprendida en un intervalo de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 1:4.

26. La composición de la reivindicación 1, en la cual la cantidad de monómero de (met)acrilato de alquilo (C_1 - C_{12}) o arilo empleada para injerto al sustrato de caucho está comprendida en un intervalo de aproximadamente 70% en peso a aproximadamente 2% en peso, basado en el peso total de todos los monómeros empleados para el injerto.

27. La composición de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente al menos un aditivo seleccionado del grupo constituido por colorantes, tintes, pigmentos, lubricantes, estabilizadores, agentes de desmoldeo, cargas y mezclas de los mismos.

28. La composición de la reivindicación 1, que comprende (i) entre aproximadamente 5% en peso y aproximadamente 95% en peso, basado en el peso de la composición total, de al menos un policarbonato que comprende unidades estructurales derivadas de bisfenol A; (ii) entre aproximadamente 1% en peso y aproximadamente 80% en peso basado en el peso de la composición total, de al menos una resina termoplástica adicional diferente de policarbonato seleccionada del grupo constituido por homopolímeros y copolímeros de (met)acrilato, copolímero metacrilato de metilo-acrilato de butilo, copolímero metacrilato de metilo-acrilato de etilo, homopolímeros y copolímeros de estireno y alquilestireno, copolímero estireno-acrilonitrilo (SAN), copolímero alfa-metilestireno-acrilonitrilo (AMSAN), terpolímero metacrilato de metilo-estireno-acrilonitrilo (MMA-SAN), terpolímero metacrilato de metilo/alfa-metilestireno/acrilonitrilo (MMA-AMSAN), y mezclas de los mismos; y (iii) al menos una resina de acrilonitrilo-estireno-acrilato tipo (ASA) que comprende una fase elastómera discontinua dispersada en una fase termoplástica rígida, en donde al menos una porción de la fase termoplástica rígida está injertada en la fase elastómera, y

en donde la fase elastómera comprende unidades estructurales derivadas de acrilato de butilo; la fase termoplástica rígida comprende unidades estructurales derivadas de estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo; o de alfa-metilestireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo; o de estireno, alfa-metilestireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo; y

en donde la relación peso/peso de estireno, alfa-metil-estireno o mezclas de los mismos a acrilonitrilo está comprendida en un intervalo que va desde aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 4:1; y la relación peso/peso de metacrilato de metilo al total de otros monómeros está comprendida en un intervalo de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 1:4.

29. La composición de la reivindicación 1 que comprende (i) al menos un policarbonato que comprende unidades estructurales derivadas de bisfenol A; (ii) al menos una resina termoplástica adicional diferente de policarbonato, seleccionada del grupo constituido por homopolímeros y copolímeros de (met)acrilato, copolímero metacrilato de metilo-acrilato de butilo, copolímero metacrilato de metilo-acrilato de etilo, homopolímero y copolímeros de estireno y alquilestireno, copolímero estireno-acrilonitrilo (SAN), copolímero alfa-metilestireno-acrilonitrilo (AMSAN), terpolímero metacrilato de metilo-estireno-acrilonitrilo (MMA-SAN), terpolímero metacrilato de metilo/alfa-metilestireno/acrilonitrilo (MMA-AMSAN), y mezclas de los mismos; y (iii) al menos una resina de acrilonitrilo-estireno-acrilato tipo (ASA) que comprende una fase elastómera discontinua injertada en una fase termoplástica rígida, en donde al menos una porción de la fase termoplástica rígida está injertada en la fase elastómera, y en donde la fase elastómera comprende un polímero que tiene unidades estructurales derivadas de al menos un monómero de (met)acrilato de alquilo (C_1 - C_{12}).

30. La composición de la reivindicación 29, en donde el policarbonato está presente en un intervalo de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 95% en peso, basado en el peso de la composición total.

31. La composición de la reivindicación 29, en donde el monómero de (met)acrilato de alquilo de la fase elastómera comprende acrilato de butilo.

32. La composición de la reivindicación 29, en donde el monómero de (met)acrilato de alquilo polimerizado en presencia de la fase elastómera está presente en el paso (b).

33. La composición de la reivindicación 29, en donde la cantidad de monómero (met)acrilato de alquilo empleada para injerto en el sustrato de caucho está comprendida en un intervalo de aproximadamente 70% en peso y aproximadamente 2% en peso, basado en el peso total de todos los monómeros empleados para el injerto.

34. La composición de la reivindicación 29, en donde el monómero de (met)acrilato de alquilo polimerizado en presencia de la fase elastómera es metacrilato de metilo.

35. La composición de la reivindicación 29, en donde la resina termoplástica adicional está presente en la composición en un intervalo de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 80% en peso, basado en el peso de la composición total.

ES 2 300 981 T3

36. La composición de la reivindicación 28 ó 29, que comprende adicionalmente al menos un aditivo seleccionado del grupo constituido por colorantes, tintes, pigmentos, lubricantes, estabilizadores, agentes de desmoldeo, cargas y mezclas de los mismos.

5 37. Un artículo que comprende la composición de la reivindicación 1, reivindicación 28 o reivindicación 29.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65