

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 402**

51 Int. Cl.:
C08L 69/00 (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01)
C08L 25/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06724169 .5**
96 Fecha de presentación: **08.04.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1910469**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.04.2008**

54 Título: **Composiciones de policarbonato modificadas con resistencia al impacto, procedimiento para su preparación y cuerpos moldeados que contienen estas composiciones**

30 Prioridad:
21.04.2005 DE 102005018472

73 Titular/es:
BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)
51368 Leverkusen, DE

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.12.2012

72 Inventor/es:
SEIDEL, ANDREAS;
ECKEL, THOMAS;
WARTH, HOLGER;
WENZ, ECKHARD;
KELLER, BERND y
WITTMANN, DIETER

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.12.2012

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 393 402 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de policarbonato modificadas con resistencia al impacto, procedimientos para su preparación y cuerpos moldeados que contienen estas composiciones

5 La invención se refiere a composiciones de policarbonato modificadas con resistencia al impacto con estabilidad durante el procesamiento mejorada para la fabricación de piezas complejas que destacan por una combinación de tenacidad a baja temperatura mejorada y buena resistencia a la tensofisuración bajo la acción de productos químicos.

10 Las masas de moldeo termoplásticas de policarbonatos y polímeros de ABS (acrilonitrilo/butadieno/estireno) se conocen desde hace tiempo. Así, el documento US 3 130 177 A describe masas de moldeo muy procesables de policarbonatos y polímeros de injerto de mezclas de monómeros de acrilonitrilo y un hidrocarburo de vinilo aromático a base de polibutadieno.

15 Por el documento EP 0 372 336 A2 se conocen composiciones de PC/ABS (policarbonato/acrilonitrilo/butadieno/estireno) con alta tenacidad a bajas temperaturas que se caracterizan porque los polímeros de injerto y/o los copolímeros están sustituidos al menos parcialmente por polímeros de injerto y/o copolímeros en los que la base de injerto y/o el copolímero contiene al menos el 86 % en peso de compuestos aromáticos de vinilo.

20 Por el documento DE 102 55 825 A1 se conocen composiciones de PC/ABS con calidad superficial mejorada que contienen una mezcla obtenida por coprecipitación de al menos un polímero de injerto B*.1 preparado por polimerización en emulsión y al menos un (co)polímero de vinilo B*.2 termoplástico preparado por polimerización en emulsión, así como al menos un (co)polímero de vinilo C* termoplástico preparado por polimerización en disolución, masa o suspensión, diferenciándose en una forma de realización preferida los (co)polímeros de vinilo B*.2 y C* en el contenido de acrilonitrilo del 1 al 15 % en peso, preferiblemente del 2 al 10 % en peso, con especial preferencia del 2,5 al 7,5 % en peso.

25 Por el documento EP 0 767 215 A1 se conocen composiciones que contienen policarbonato, una resina de estireno modificada con caucho (libre de acrilonitrilo) y como mediador de fases un copolímero o un copolímero de injerto. Los copolímeros o las envolturas de injerto del copolímero de injerto en las composiciones según la invención del documento EP 0 767 215 A1 destacan porque en el plano molecular presentan una distribución irregular referente a la relación cuantitativa de los monómeros en los que se basan, por lo que resultan parámetros de solubilidad individuales diferentes. Para el caso de un copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN), los parámetros de solubilidad especificados en el documento EP 0767 215 A1 se corresponden mediante la base de cálculo representada con una proporción de acrilonitrilo promedio en peso del 2 a aproximadamente el 12,5 % en peso y con una diferencia entre los contenidos de acrilonitrilo individuales moleculares mínima y máxima del 8 al 26 % en peso.

35 El objetivo en el que se basa la invención consiste en proporcionar masas de moldeo de PC/ABS con estabilidad durante el procesamiento mejorada para la fabricación de piezas complejas para la construcción de automóviles que destacan por una combinación de una buena tenacidad a baja temperatura sobre una amplia ventana de procesamiento y buena resistencia a tensofisuración bajo la acción de productos químicos. Otro objetivo de la invención era proporcionar masas de moldeo que, además de los requisitos anteriormente mencionados, también cumplieran los requisitos de la industria automovilística europea de materiales en la construcción de interiores de automóviles referentes a la limitación de la emisión de componentes orgánicos volátiles.

40 Se encontró que composiciones de policarbonato modificadas con resistencia al impacto que contienen dos copolímeros de un compuesto de vinilo aromático y un compuesto olefínico de vinilo funcionalizado

a) usándose los copolímeros en una relación cuantitativa determinada entre sí, y

b) estando contruidos ambos copolímeros por el mismo monómero y diferenciándose a este respecto en la relación del monómero usado en el modo definido a continuación,

45 presentan las propiedades deseadas.

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

A) 30 a 80 partes en peso, preferiblemente 40 a 75 partes en peso, con especial preferencia 40 a 60 partes en peso de policarbonato aromático y/o poliéstercarbonato,

50 B) 5 a 60 partes en peso, preferiblemente 10 a 45 partes en peso, con especial preferencia 10 a 30 partes en peso de un polímero de injerto

y

C) 10 a 60 partes en peso, preferiblemente 15 a 40 partes en peso, con especial preferencia 20 a 40 partes en peso de una mezcla de

5 C.1) 40 al 92 % en peso, preferiblemente 60 al 90 % en peso, con especial preferencia 65 al 90 % en peso referido al componente C) de un primer copolímero preparado según el procedimiento en disolución, masa o suspensión a partir de

C.1.1) 65 al 75 % en peso, preferiblemente 70 al 74 % en peso referido al componente C.1) de al menos un monómero seleccionado del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo (como, por ejemplo, estireno, α -metilestireno) y compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo (como, por ejemplo, p-metilestireno, p-cloroestireno) y

10 C.1.2) 25 al 35 % en peso, preferiblemente 26 al 30 % en peso referido al componente C.1) de al menos un monómero seleccionado del grupo de los cianuros de vinilo (como, por ejemplo, nitrilos insaturados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo), ésteres alquílicos (C_1 - C_8) de ácido (met)acrílico (como, por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo), ácidos carboxílicos insaturados y derivados de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo, anhídrido de ácido maleico y N-fenil-maleimida)

y

C.2) 8 al 60 % en peso, preferiblemente 10 al 40 % en peso, con especial preferencia 10 al 35 % en peso referido al componente C) de un segundo copolímero preparado según el procedimiento en disolución, masa o suspensión a partir de

20 C.2.1) 75,1 al 85 % en peso, preferiblemente 76 al 80 % en peso referido al componente C.2) de al menos un monómero seleccionado del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo (como, por ejemplo, estireno, α -metilestireno) y compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo (como, por ejemplo, p-metilestireno, p-cloroestireno) y

25 C.2.2) 15 al 24,9 % en peso, preferiblemente 20 al 24 % en peso referido al componente C.2) de al menos un monómero seleccionado del grupo de los cianuros de vinilo (como, por ejemplo, nitrilos insaturados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo), ésteres alquílicos (C_1 - C_8) de ácido (met)acrílico (como, por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo), ácidos carboxílicos insaturados y derivados de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo, anhídrido de ácido maleico y N-fenil-maleimida), poseyendo los copolímeros un peso molecular promedio M_w entre 15.000 y 300.000.

30

En una forma de realización preferida, el contenido de los monómeros C.1.2) en el copolímero C.1) y el contenido de los monómeros C.2.2) en el copolímero C.2) se diferencian entre sí en el 2 al 10 % en peso, preferiblemente en el 2,5 al 7 % en peso, con especial preferencia en el 3 al 6 % en peso.

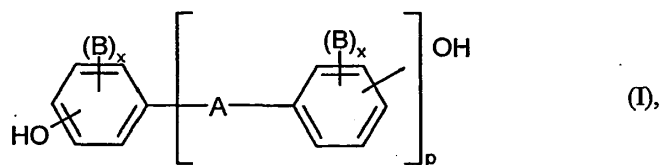
35 Los componentes adecuados según la invención de las composiciones de policarbonato modificadas con resistencia al impacto se explican a continuación a modo de ejemplo.

Componente A

40 Los policarbonatos aromáticos y/o los poliéstercarbonatos aromáticos adecuados según la invención son conocidos en la bibliografía o pueden prepararse según procedimientos conocidos en la bibliografía (para la preparación de policarbonatos aromáticos véanse, por ejemplo, Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964, así como los documentos DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; para la preparación de poliéstercarbonatos aromáticos, por ejemplo, el documento DE-A 3 077 934).

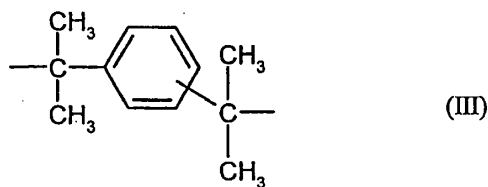
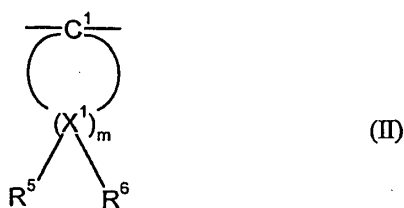
45 La preparación de policarbonatos aromáticos se realiza, por ejemplo, mediante reacción de difenoles con halogenuros de ácido carbónico, preferiblemente fosgeno, y/o con dihalogenuros de ácido dicarboxílico aromáticos, preferiblemente dihalogenuros de ácido bencenodicarboxílico, según el procedimiento de interfase, dado el caso usando interruptores de cadena, por ejemplo monofenoles, y dado el caso usando agentes de ramificación trifuncionales o más de trifuncionales, por ejemplo trifenoles o tetrafenoles. Igualmente es posible una preparación mediante un procedimiento de polimerización en masa fundida mediante reacción de difenoles con, por ejemplo, carbonato de difenilo.

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



siendo

- 5 A un enlace sencillo, alquileo C₁ a C₅, alquilideno C₂ a C₅, cicloalquilideno C₅ a C₆, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, arileno C₆ a C₁₂, al que pueden estar condensados otros anillos aromáticos que dado el caso contienen heteroátomos,
- o un resto de fórmula (II) o (III)



- 10 B es respectivamente alquilo C₁ a C₁₂, preferiblemente metilo, halógeno, preferiblemente cloro y/o bromo,
- x es respectivamente, independientemente entre sí, 0, 1 ó 2,
- p es 1 ó 0, y
- R⁵ y R⁶ seleccionables individualmente para cada X¹, independientemente entre sí, significan hidrógeno o alquilo C₁ a C₆, preferiblemente hidrógeno, metilo o etilo,
- 15 X¹ significa carbono y
- m significa un número entero de 4 a 7, preferiblemente 4 ó 5, con la condición de que en al menos un átomo X¹, R⁵ y R⁶ sean al mismo tiempo alquilo.

20 Difenoles preferidos son hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenoles, bis-(hidroxifenil)-alcanos C₁-C₅, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos C₅-C₆, éteres bis-(hidroxifenílicos), bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas y α,α-bis-(hidroxifenil)-diisopropil-bencenos, así como sus derivados bromados en el núcleo y/o clorados en el núcleo.

25 Difenoles especialmente preferidos son 4,4'-dihidroxidifenilo, bisfenol A, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4,4'-dihidroxidifenilsulfuro, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, así como sus derivados di y tetrabromados o clorados como, por ejemplo, 2,2-bis(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano o 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano. Se prefiere especialmente 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A).

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

30 Interruptores de cadena adecuados para la preparación de los policarbonatos aromáticos termoplásticos son, por ejemplo, fenol, p-clorofenol, p-terc-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, pero también alquilfenoles de cadena larga como 4-(1,3-tetrametilbutil)-fenol según el documento DE-A 2 842 005 o monoalquilfenol o dialquilfenoles con 8 a 20 átomos de C en total en los sustituyentes alquilo, como 3,5-di-terc-butilfenol, p-iso-octilfenol, p-terc-octilfenol, p-dodecilfenol y 2-(3,5-dimetilheptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol. La cantidad de interruptores de cadena que va a usarse asciende en general a entre el 0,5 % en moles y el 10 % en moles, referido a la suma de moles de los

difenoles respectivamente usados.

Los policarbonatos aromáticos termoplásticos tienen pesos moleculares ponderados medios (M_w , medido, por ejemplo, por ultracentrífuga o medición de luz dispersa) de 10.000 a 200.000 g/mol, preferiblemente de 15.000 a 50.000 g/mol, especialmente de 20.000 a 40.000, muy especialmente preferido de 24.000 a 32.000 g/mol.

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

10 Son adecuados tanto homopolicarbonatos como copolicarbonatos. Para la preparación de los copolicarbonatos según la invención según el componente A también pueden usarse del 1 al 25 % en peso, preferiblemente del 2,5 al 25 % en peso, referido a la cantidad total de difenoles que van a usarse, de polidiorganosiloxanos con grupos terminales hidroxil-ariloxi. Éstos son conocidos (documento US 3 419 634) y pueden prepararse según procedimientos conocidos en la bibliografía. La preparación de copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxanos se describe en el documento DE-A 3 334 782.

15 Policarbonatos preferidos son, además de los homopolicarbonatos de bisfenol A, los copolicarbonatos de bisfenol A con hasta el 15 % en moles, referido a las sumas de moles de difenoles, de difenoles distintos de los mencionados como preferidos o especialmente preferidos, especialmente 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.

Dihalogenuros de ácido dicarboxílico aromático para la preparación de poliéstercarbonatos aromáticos son preferiblemente los dicloruros de diácido del ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difeniléter-4,4'-dicarboxílico y del ácido naftalen-2,6-dicarboxílico.

- 20 Se prefieren especialmente mezclas de los dicloruros de diácido del ácido isoftálico y del ácido tereftálico en la relación entre 1:20 y 20:1.

En la preparación de poliéstercarbonatos se usan conjuntamente adicionalmente un halogenuro de ácido carbónico, preferiblemente fosgeno, como derivado de ácido bifuncional.

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

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

Los poliéstercarbonatos aromáticos también pueden contener incorporados ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos.

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

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

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

50 La viscosidad relativa en disolución (η_{rel}) de los policarbonatos y poliéstercarbonatos aromáticos está en el intervalo de 1,18 a 1,4, preferiblemente 1,20 a 1,32 (medida en disoluciones de 0,5 g de policarbonato o poliéstercarbonato

en 100 ml de disolución de cloruro de metileno a 25 °C).

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

Componente B

El componente B comprende polímeros de injerto de

- 5 B.1) 5 al 95 % en peso, preferiblemente 30 al 90 % en peso referido a B) de una mezcla de
- 10 B.1.1) 65 al 85 % en peso, preferiblemente 70 al 80 % en peso referido a B.1 de al menos un monómero seleccionado del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo (como, por ejemplo, estireno, α -metilestireno), compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo (como, por ejemplo, p-metilestireno, p-cloroestireno) y ésteres alquílicos (C₁-C₈) de ácido metacrílico (como, por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo) y
- 15 B.1.2) 15 al 35 % en peso, preferiblemente 20 al 30 % en peso referido a B.1 de al menos un monómero seleccionado del grupo de los cianuros de vinilo (como, por ejemplo, nitrilos insaturados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo), ésteres alquílicos (C₁-C₈) de ácido (met)acrílico (como, por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo) y derivados (como, por ejemplo, anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo, anhídrido de ácido maleico y N-fenil-maleimida)
- en
- 20 B.2) 95 al 5 % en peso, preferiblemente 70 al 10 % en peso de por lo menos una base de injerto con una temperatura de transición vítrea < 0 °C, preferiblemente < -20 °C. La base de injerto B.2 tiene en general un tamaño medio de partícula (valor de d₅₀) de 0,05 a 10 μ m, preferiblemente 0,1 a 5 μ m, con especial preferencia 0,2 a 1 μ m.

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

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

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

- 30 Bases de injerto B.2 preferidas son cauchos diénicos (por ejemplo, basados en butadieno, isopreno) o mezclas de cauchos diénicos o copolímeros de cauchos diénicos o sus mezclas con otros monómeros copolimerizables (por ejemplo según B.1.1 y B.1.2). Se prefiere especialmente caucho de polibutadieno puro.

- 35 Polímeros B especialmente preferidos son, por ejemplo, polímeros ABS (ABS en emulsión, masa y suspensión) como se describen, por ejemplo, en el documento DE-A 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) o en el documento DE-A 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) o en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, tomo 19 (1980), pág. 280 y siguientes. La proporción de gel de la base de injerto B.1.2 asciende a al menos el 30 % en peso, preferiblemente a al menos el 40 % en peso (medida en tolueno).

- 40 Los copolímeros de injerto B.1 se preparan mediante polimerización por radicales, por ejemplo, mediante polimerización en emulsión, suspensión, disolución o en masa, preferiblemente mediante polimerización en emulsión o en masa.

Son cauchos de injerto especialmente adecuados los polímeros ABS que se preparan mediante iniciación rédox con un sistema iniciador de hidroperóxido orgánico y ácido ascórbico según el documento US-P 4 937 285.

- 45 Cauchos de acrilato adecuados según B.2 de los polímeros B son preferiblemente polímeros de ésteres alquílicos de ácido acrílico, dado el caso con hasta el 40 % en peso, referido a B.2, de otros monómeros etilénicamente insaturados polimerizables. A los ésteres de ácido acrílico polimerizables preferidos pertenecen ésteres alquílicos C₁ a C₈, por ejemplo éster metílico, etílico, butílico, n-octílico y 2-etilhexílico; ésteres halogenoalquílicos, preferiblemente ésteres halogenoalquílicos C₁-C₈ como acrilato de cloroetilo, así como mezclas de estos monómeros.

5 Para la reticulación pueden copolimerizarse monómeros con más de un doble enlace polimerizable. Ejemplos preferidos de monómeros reticulantes son ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados con 3 a 8 átomos de C y alcoholes monohidroxílicos insaturados con 3 a 12 átomos de C, o polioles saturados con 2 a 4 grupos OH y 2 a 20 átomos de C como dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo; compuestos heterocíclicos poliinsaturados como cianurato de trivinilo y trialilo; compuestos vinílicos polifuncionales como di y trivinilbencenos, pero también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo.

Monómeros reticulantes preferidos son metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que presentan al menos tres grupos etilénicamente insaturados.

10 Monómeros reticulantes especialmente preferidos son los monómeros cíclicos cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacriloilhexahidro-s-triazina, trialilbencenos. La cantidad de monómeros reticulantes asciende preferiblemente a del 0,02 al 5, especialmente del 0,05 al 2 % en peso, referido a la base de injerto B.2.

En el caso de monómeros reticulantes cíclicos con al menos tres grupos etilénicamente insaturados es ventajoso limitar la cantidad a inferior al 1 % en peso de la base de injerto B.2.

15 “Otros” monómeros etilénicamente insaturados polimerizables preferidos que dado el caso pueden servir, además de los ésteres de ácido acrílico, para la preparación de la base de injerto B.2 son, por ejemplo, acrilonitrilo, estireno, α -metilestireno, acrilamidas, éteres vinilalquílicos C₁-C₆, metacrilato de metilo, butadieno. Los cauchos de acrilato preferidos como base de injerto B.2 son polímeros en emulsión que presentan un contenido de gel de al menos el 60 % en peso.

20 Otras bases de injerto adecuadas según B.2 son cauchos de silicona con sitios activos para injerto como se describen en los documentos DE-A 3 704 657, DE-A 3 704 655, DE-A 3 631 540 y DE-A 3 631 539.

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

25 El tamaño medio de partícula d₅₀ es el diámetro por encima y por debajo del cual están respectivamente el 50 % en peso de las partículas. Puede determinarse mediante medición en ultracentrífuga (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796).

Componente C

30 El componente C representa una mezcla de dos copolímeros termoplásticos que se prepararon según el procedimiento en disolución, masa o suspensión. Los copolímeros son resinosos, termoplásticos y están libres de caucho. Los copolímeros poseen preferiblemente pesos moleculares promedio M_w (ponderados medios, determinados por GPC, dispersión de la luz o sedimentación) entre 15.000 y 300.000, preferiblemente entre 60.000 y 250.000, especialmente entre 80.000 y 200.000.

Se prefieren muy especialmente el componente C.1.1 y C.2.1 estireno y el componente C.1.2 y C.2.2 acrilonitrilo.

Componente D

35 Además, la composición puede contener otros aditivos de polímero habituales en el comercio como, por ejemplo, agentes ignífugos (por ejemplo, organofosfatos, siliconas o compuestos orgánicos halogenados), agentes antigoteo (por ejemplo, compuestos de las clases de sustancias de las poliolefinas fluoradas, de las siliconas, así como fibras de aramida), lubricantes y agentes de desmoldeo (por ejemplo, tetraestearato de pentaeritritol), agentes de nucleación, antiestáticos, estabilizadores, cargas y sustancias de refuerzo (por ejemplo, fibras de vidrio y de carbono, mica, talco, wollastonita, caolín, CaCO₃ y escamas de vidrio), así como colorantes y pigmentos. Estos aditivos se usan en las masas de moldeo según la invención en concentraciones de hasta el 20 % en peso, preferiblemente de hasta el 10 % en peso, especialmente de hasta el 5 % en peso referido a la composición.

Todos los datos de partes en peso en esta solicitud están normalizados de forma que la suma de las partes en peso de los componentes A) a C) y dado el caso D) en la composición sea igual a 100.

45 Las masas de moldeo según la invención se preparan mezclando de manera conocida los constituyentes respectivos y combinándolos en masa fundida y extruyéndolos en masa fundida a temperaturas de 200 °C a 300 °C en unidades habituales como mezcladoras internas, prensas extrusoras y tornillos de doble husillo. En la forma de realización preferida, en la combinación se aplica un vacío con el fin de desgasificar constituyentes volátiles (como, por ejemplo, monómeros residuales y disolvente residual).

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

En una forma de realización preferida, en la preparación de las masas de moldeo según la invención el componente B o una cantidad parcial del componente B se hace reaccionar en una primera etapa con el componente C o una cantidad parcial del componente C o bien sólo con uno de los copolímeros C.1 o C.2 o con una cantidad parcial de los copolímeros C.1 o C.2 dando un precompuesto. En una forma de realización especialmente preferida, en la primera etapa se prepara un precompuesto de bajas emisiones a partir de un polímero de injerto B y al menos uno de los componentes C.1 o C.2 mediante combinación bajo desgasificación a vacío. Es especialmente ventajoso usar en esta combinación de desgasificación el componente B en estado húmedo (es decir, en presencia de agua) según el procedimiento que se describe en los documentos EP 0 768 157 A1 y EP 0 867 463 A1. Especialmente adecuados son precompuestos cuyo contenido total de compuestos orgánicos volátiles asciende a menos de 400 mg/kg, preferiblemente a menos de 300 mg/kg, especialmente a menos de 200 mg/kg. En la segunda etapa del procedimiento, los constituyentes habituales y el precompuesto se mezclan de manera conocida y se combinan en masa fundida o se extruyen en masa fundida a temperaturas de 200 °C a 300 °C en unidades habituales como mezcladoras internas, prensas extrusoras y tornillos de doble husillo. En una forma de realización preferida, en esta segunda etapa de combinación se aplica una presión negativa de <500 mbar (50 kPa), preferiblemente <150 mbar (15 kPa), especialmente <100 mbar (10 kPa), con el fin de la desgasificación adicional de constituyentes volátiles (como, por ejemplo, monómeros residuales y disolvente residual). Con este procedimiento pueden prepararse masas de moldeo según la invención que cumplen los requisitos de la industria automovilística de materiales en el interior de automóviles referentes a la limitación de las emisiones de constituyentes orgánicos volátiles. De esta manera pueden prepararse composiciones de PC/ABS que según la norma automovilística VDA 277 presentan un valor de emisión de menos de 30 µg de equivalentes de carbono / g de material, preferiblemente menos de 20 µg de equivalentes de carbono / g de material y con especial preferencia menos de 15 µg de equivalentes de carbono / g de material.

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

Las masas de moldeo según la invención pueden usarse para la fabricación de cuerpos moldeados de cualquier tipo. Éstos pueden fabricarse, por ejemplo, mediante moldeo por inyección, extrusión y procedimiento de moldeo por soplado. Otra forma de procesamiento es la fabricación de cuerpos moldeados mediante embutición profunda a partir de las placas o láminas previamente fabricadas. Ejemplos de cuerpos moldeados de este tipo son láminas, perfiles, piezas en el sector del automóvil, piezas de carcasas de cualquier tipo, por ejemplo para electrodomésticos como exprimidores, máquinas de café, batidoras; para máquinas de oficina como monitores, pantallas planas, ordenadores portátiles, impresoras, fotocopiadoras; placas, tubos, canales para instalaciones eléctricas, ventanas, puertas y otros perfiles para el sector de la construcción (construcción de interiores y aplicaciones exteriores) así como componentes eléctricos y electrónicos como interruptores, clavijas y enchufes.

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

Las composiciones son especialmente adecuadas para la fabricación de partes relevantes para la seguridad de paredes delgadas para la construcción del interior de automóviles, con especial preferencia para aquellas partes a las que se les exigen elevados requisitos de las propiedades mecánicas y la resistencia a productos químicos.

Por tanto, también son objeto de la invención un procedimiento para la preparación de las composiciones, así como su uso para la fabricación de piezas moldeadas y las propias piezas moldeadas.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar adicionalmente la invención.

Ejemplos

Componente A

Policarbonato lineal a base de bisfenol A con un peso molecular ponderado medio M_w de 26 kg/mol (determinado por GPC).

Componente B

Polímero de injerto de 40 partes en peso de un copolímero de estireno y acrilonitrilo en la relación en peso de 72:28 en 60 partes en peso de caucho de polibutadieno reticulado particulado (diámetro de partícula promedio $d_{50} = 0,3 \mu\text{m}$) preparado por polimerización en emulsión. El polímero de injerto presenta un contenido de gel del 85 % en

peso.

Componente C1

Copolímero de 72 partes en peso de estireno y 28 partes en peso de acrilonitrilo con un peso molecular ponderado medio M_w de 100 kg/mol (determinado por GPC) preparado según el procedimiento en masa.

5 **Componente C2**

Copolímero de 77 % en peso de estireno y 23 % en peso de acrilonitrilo con un peso molecular ponderado medio M_w de 130 kg/mol (determinado por GPC) preparado según el procedimiento en masa.

Componente D

Aditivos:

10 **D1:** tetraestearato de pentaeritritol

D2: estabilizador de fosfito

Precompuesto de B y C1

15 Para la preparación de un precompuesto de bajas emisiones se combinan 50 partes en peso del componente B y 50 partes en peso del componente C1 (respectivamente referido a 100 partes en peso del precompuesto) bajo desgasificación a vacío. La realización exacta se realiza correspondientemente a los procedimientos descritos en los documentos EP 0 768 157 A1 y EP 0 867 463 A1 de la combinación de desgasificación. El precompuesto resultante presenta un contenido total de compuestos orgánicos volátiles inferior a 300 ppm.

Preparación y ensayo de las masas de moldeo según la invención

20 La mezcla de los componentes se realiza en una prensa extrusora de doble husillo (ZSK25 de la empresa Werner und Pfleiderer) a una temperatura de la masa de 260 °C y a un vacío de 80 mbar (8 kPa). Los cuerpos moldeados se fabrican (cuando no se describa de otro modo) a 260 °C de temperatura de la masa y a una temperatura del molde de 80 °C en una máquina de colada por inyección tipo Arburg 270 E.

25 El ensayo de penetración multiaxial se realiza según ISO 6603-2 a -30 °C en placas cuadradas de dimensiones 8 cm x 8 cm x 2 mm. En cada enfoque se ensayan 10 placas. Se evalúa a) la fractografía y b) la captación de energía total promedio. Por el contrario, la fractografía se evalúa si en más de una de las 10 placas se produce un fallo del material astillable, es decir, frágil.

30 La estabilidad durante el procesamiento se evalúa mediante la resistencia al impacto con probeta entallada IZOD según ISO 180/1A a -30 °C que se determina en probetas de ensayo de las dimensiones 80 mm x 10 mm x 4 mm, fabricándose las probetas de ensayo a una elevada temperatura de la masa de 300 °C bajo parámetros de moldeo por inyección por lo demás invariables.

35 El comportamiento de tensofisuración bajo la acción de productos químicos (comportamiento de ESC) se investiga en barras de dimensiones 80 mm x 10 mm x 4 mm. Como medio de ensayo se usa una mezcla de 50 % en volumen de tolueno y 50 % en volumen de isooctano. Las probetas de ensayo se estiran previamente mediante un molde de arco circular (el alargamiento de las fibras exteriores asciende al 2,4 %) y se almacenan a 23 °C con el medio de ensayo. Se determina el tiempo hasta la rotura bajo estas condiciones.

La temperatura de reblandecimiento Vicat B/120 se determina según ISO 306 en barras de ensayo de dimensiones 80 mm x 10 mm x 4 mm.

La viscosidad de la masa fundida se determina a 260 °C y una tasa de cizallamiento de 1000 s⁻¹ según DIN 54811.

40 Las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) se determinan según la norma automovilística VDA 277 (PV 3341 de la especificación VW) como µg de equivalentes de carbono / g de material. La medición se realiza en probetas de ensayo que se fabricaron a 260 °C de temperatura de masa.

Un resumen de las propiedades de las masas de moldeo se especifica en la Tabla 1.

45 Los resultados experimentales muestran que la composición de PC/ABS según el Ejemplo comparativo 1 que contiene como componente C exclusivamente SAN con un contenido de acrilonitrilo del 28 % en peso (componente C1), aunque presenta un buen comportamiento ESC, presenta una ductilidad insatisfactoria en el ensayo de penetración multiaxial a bajas temperaturas.

Un resultado correspondiente también se consigue en el Ejemplo comparativo 2 que contiene una proporción de SAN demasiado baja con un contenido de acrilonitrilo del 23 % en peso (componente C2).

5 La composición de PC/ABS según el Ejemplo comparativo 3 que contiene como componente C exclusivamente SAN con un contenido de acrilonitrilo del 23 % en peso (componente C2) presenta una ductilidad satisfactoria en el ensayo de penetración multiaxial a bajas temperaturas, pero un mal comportamiento ESC.

10 Las composiciones de PC/ABS según la invención según los Ejemplos 4 a 6, que contienen como componente C ambos tipos de SAN C1 y C2 y en las que el SAN con un contenido de acrilonitrilo del 23 % en peso (componente C2) está presente en una proporción del 15 al 30 % en peso referido a la suma de las partes en peso de los componentes C1 y C2, muestran una combinación de buena ductilidad a baja temperatura en el ensayo de penetración multiaxial y buen comportamiento ESC manteniendo una buena fluidez en masa fundida, buena estabilidad durante el procesamiento y buena termoestabilidad dimensional. Además, la composición según el Ejemplo 6 destaca por una emisión muy baja de compuestos orgánicos volátiles (medición según el procedimiento VDA 277).

Tabla 1: Masas de moldeo y sus propiedades

	1	2	3	4	5	6
	(Comparación)	(Comparación)	(Comparación)			
Componentes [partes en peso]						
A	42,6	42,6	42,6	42,6	42,6	57,5
B	23,8	23,8	23,8	23,8	23,8	17,8*)
C1	32,7	30,7	-	27,8	22,8	17,8*)
C2	-	2,0	32,7	5,0	9,9	6,0
D1	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
D2	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Relación calculada C2/(C1+C2)*100 %	0	6 %	100 %	15 %	30 %	25 %
Propiedades						
Fallo del material astillable en el ensayo de penetración (-30 °C)	sí	sí	no	no	no	no
Captación de energía en el ensayo de penetración (-30 °C) [J]	38	38	42	43	42	48

15

ES 2 393 402 T3

(continuación)

Propiedades							
Resistencia al impacto con probeta entallada a _K (300 °C/-30 °C)	[kJ/m ²]	13	19	19	17	18	n.d.
ESC (tiempo a la rotura)	[min]	34	32	4	38	25	n.d.
Vicat B/120	[°C]	112	112	111	112	112	121
Viscosidad de la masa fundida	[Pas]	195	197	196	192	195	222
Emisión según VDA 277	[µC/g]	> 30 [#])	> 30 [#])	> 30 [#])	> 30 [#])	> 30 [#])	11

*) B y C1 se usan como precompuesto.

[#]) El requisito de emisión según VDA 277 era como máximo 30 µg de C/g. Por tanto, valores superiores a 30 µg C/g no se especifican explícitamente. n.d.: no determinado

REIVINDICACIONES

1.- Composición que contiene

A) 30 a 80 partes en peso de policarbonato aromático y/o poliéstercarbonato,

B) 5 a 60 partes en peso de un polímero de injerto y

5 C) 10 a 60 partes en peso de una mezcla de

C.1) 40 al 92 % en peso referido al componente C) de un primer copolímero preparado según el procedimiento en disolución, masa o suspensión a partir de

10 C.1.1) 65 al 75 % en peso referido al componente C.1) de al menos un monómero seleccionado del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo y los compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo y

C.1.2) 25 al 35 % en peso referido al componente C.1) de al menos un monómero seleccionado del grupo de los cianuros de vinilo, ésteres alquílicos (C₁-C₈) de ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados y derivados de ácidos carboxílicos insaturados

y

15 C.2) 8 al 60 % en peso referido al componente C) de un segundo copolímero preparado según el procedimiento en disolución, masa o suspensión a partir de

C.2.1) 75,1 al 85 % en peso referido al componente C.2) de al menos un monómero seleccionado del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo y los compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo y

20 C.2.2) 15 al 24,9 % en peso referido al componente C.2) de al menos un monómero seleccionado del grupo de los cianuros de vinilo, ésteres alquílicos (C₁-C₈) de ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados y derivados de ácidos carboxílicos insaturados,

poseyendo los copolímeros pesos moleculares promedio M_w entre 15.000 y 300.000.

25 2.- Composición según la reivindicación 1, en la que el contenido de los monómeros C.1.2) en el copolímero C.1) y el contenido de los monómeros C.2.2) en el copolímero C.2) se diferencian entre sí en el 2 al 10 % en peso.

3.- Composición según la reivindicación 1, en la que el contenido del componente C.1.2) en el copolímero C.1) y el contenido del componente C.2.2) en el copolímero C.2) se diferencian entre sí en el 2,5 al 7 % en peso.

4.- Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que como componente B se usan polímeros de injerto de

30 B.1) 5 al 95 % en peso referido a B) de una mezcla de

B1.1) 65 al 85 % en peso referido a B.1 de al menos un monómero seleccionado del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo, los compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo y los ésteres alquílicos (C₁-C₈) de ácido metacrílico y

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

en

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

40 5.- Composición según la reivindicación 4, en la que una base de injerto B.2) se selecciona de cauchos diénicos.

6.- Composición según las reivindicaciones 1 a 5, en la que los monómeros B.1.1), C.1.1) y C.2.1) son estireno y los monómeros B.1.2), C.1.2) y C.2.2) son acrilonitrilo.

7.- Composición según la reivindicación 6 que contiene aditivos seleccionados de al menos uno del grupo de los agentes ignífugos, agentes antigoteo, lubricantes y agentes de desmoldeo, agentes de nucleación, antiestáticos,

estabilizadores, cargas y sustancias de refuerzo, colorantes y pigmentos.

8.- Composición según la reivindicación 1 que contiene

A) 40 a 75 partes en peso de policarbonato aromático y/o poliéstercarbonato,

B) 10 a 45 partes en peso de un polímero de injerto de

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

B.1.1) 65 al 85 % en peso referido a B.1 de estireno y

B.1.2) 15 al 35 % en peso referido a B.1 de acrilonitrilo

en

10 B.2) 95 al 5 % en peso de caucho de polibutadieno reticulado, teniendo la base de injerto B.2 un tamaño medio de partícula (valor de d_{50}) de 0,2 a 1 μm ,

C) 15 a 40 partes en peso de una mezcla de

C.1) 65 al 90 % en peso referido al componente C) de un primer copolímero preparado según el procedimiento en disolución, masa o suspensión a partir de

C.1.1) 65 al 75 % en peso referido al componente C.1) de estireno y

15 C.1.2) 25 al 35 % en peso referido al componente C.1) de acrilonitrilo

y

C.2) 10 al 35 % en peso referido al componente C) de un segundo copolímero preparado según el procedimiento en disolución, masa o suspensión a partir de

C.2.1) 75,1 al 85 % en peso referido al componente C.2) de estireno y

20 C.2.2) 15 al 24,9 % en peso referido al componente C.2) de acrilonitrilo.

9.- Composición según reivindicaciones 1 a 8, en la que el polímero de injerto B) o una parte del mismo y al menos uno de los componentes seleccionados del grupo de C.1 y C.2 o una parte del mismo se usa en forma de un precompuesto preparado por combinación bajo desgasificación a vacío.

25 10.- Procedimiento para la preparación de masas de moldeo termoplásticas de la composición según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque

a) en la primera etapa el componente B o una cantidad parcial del componente B se hace reaccionar con el componente C o con una cantidad parcial del componente C dando un precompuesto mediante combinación bajo desgasificación a vacío, y

30 b) en la segunda etapa el precompuesto de a) se mezcla con el componente A y dado el caso otros componentes y se combina en masa fundida y se extruye en masa fundida a temperaturas de 200 °C a 300 °C en unidades habituales como mezcladoras internas, prensas extrusoras y tornillos de doble husillo.

35 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, en el que en la primera etapa el componente B o una cantidad parcial del componente B se hace reaccionar en presencia de agua con uno de los copolímeros C.1 o C.2 o con una cantidad parcial de los copolímeros C.1 o C.2 dando un precompuesto mediante combinación bajo desgasificación a vacío.

12.- Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, en el que en la segunda etapa de procedimiento en la combinación se aplica un vacío.

13.- Uso de las composiciones según la reivindicación 1 a 9 para la fabricación de cuerpos moldeados.

14.- Cuerpo moldeado que contiene una composición según una de las reivindicaciones 1 a 9.

40 15.- Cuerpo moldeado según la reivindicación 14, caracterizado porque el cuerpo moldeado es una parte de un vehículo, un vehículo sobre raíles, una aeronave o un vehículo acuático.