



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 286 016**

(51) Int. Cl.:  
**C08L 69/00** (2006.01)  
**C08L 25/08** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **00919908 .4**  
(86) Fecha de presentación : **31.03.2000**  
(87) Número de publicación de la solicitud: **1173516**  
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **23.01.2002**

(54) Título: **Composición de moldeado resistente a la intemperie que tiene una apariencia superficial mejorada.**

(30) Prioridad: **07.04.1999 US 287790**  
**19.10.1999 US 420936**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.12.2007**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.12.2007**

(73) Titular/es: **Bayer MaterialScience L.L.C.**  
**100 Bayer Road**  
**Pittsburgh, Pennsylvania 15205-9741, US**

(72) Inventor/es: **Chen, Chuan-Ju y**  
**Sierodzinski, Mitchell, J.**

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

ES 2 286 016 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

Composición de moldeo resistente a la intemperie que tiene una apariencia superficial mejorada.

- 5 La invención atañe a una composición de moldeo termoplástico que contiene policarbonato y un caucho injertado; más particularmente, el caucho injertado de la composición inventiva contiene un sustrato de núcleo/cubierta.

## Resumen de la invención

- 10 Una composición de moldeo termoplástico útil en la preparación de artículos de moldeo se revela. La composición consiste de una mezcla de

10 a 50% en peso de (A),

- 15 0 a 40% en peso de (B),

10 a 90% en peso de (C),

opcionalmente poli(alquil)metacrilato (D) y

- 20 al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste de agentes antiestáticos, antioxidantes, agentes ignífugos, lubricantes y estabilizantes UV,

- 25 donde (A) indica un caucho injertado que comprende un sustrato de caucho reticulado el cual contiene (A1) aproximadamente 1 a 50%, relativo al peso del sustrato, de un núcleo y (A2) aproximadamente 50 a 99%, relativo al peso del sustrato de una cubierta que contiene al menos un acrilato polimerizado, al cual el injerto es (A3) una fase injertada, y donde (B) indica una matriz copolimérica que contiene un copolímero de al menos un monómero seleccionado de un primer grupo que consiste de estireno,  $\alpha$ -metil estireno, estireno de anillo-halogenado y estireno de anillo-alquilado y al menos un monómero seleccionado de un segundo grupo que consiste de (met)acrilonitrilo, metil metacrilato y anhídrido maléico en donde la relación en peso entre dicho monómero del dicho primer grupo con el citado monómero de dicho segundo grupo está en el rango de 85:15 a aproximadamente 65:35, y donde (C) indica una resina (co) policarbonato aromática, en donde dicho sustrato y dicha fase injertada se relaciona la una con la otra, en peso, como 30:70 a 80:20, donde (A1) contiene el producto de polimerización de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste de estireno, metil estireno, estireno de anillo-halogenado y estireno de anillo-alquilado, y donde (A2) indica una cubierta de caucho alquil acrilato reticulado que envuelve dicho núcleo, dicho sustrato que está presente en la forma de partículas que tienen un tamaño de partícula de peso promedio de aproximadamente 0.05 a 0.18  $\mu\text{m}$ , y donde la fase injertada (A3) contiene un copolímero de al menos un monómero seleccionado de un tercer grupo que consiste de estireno,  $\alpha$ -metil estireno, estireno de anillo-halogenado y estireno de anillo alquilado con al menos un monómero seleccionado de un cuarto grupo que consiste de (met)acrilonitrilo, metilmetacrilato y anhídrido maléico y en donde la relación en peso entre dicho monómero de dicho tercer grupo con el monómero de dicho cuarto grupo es 85:15 a aproximadamente 65:35 y en donde la composición de moldeo no contiene ningún componente del caucho injertado adicional.

- 45 La composición es apropiada para la preparación de artículos que tienen baja turbidez, alto brillo y que están libres del defecto corona.

## Antecedentes de la invención

- 50 Se ha conocido mucho tiempo que los copolímeros estireno/acrilonitrilo (SAN) se pueden impartir mejorando las propiedades de impacto por la incorporación de cauchos. En polímeros ABS, polímeros dieno se utilizan como los cauchos para endurecer, más notablemente a bajas temperaturas; sin embargo, la relativamente pobre resistencia al desgaste y a la acción atmosférica hace que estos materiales sean menos favorecidos en aplicaciones más exigentes. En algunas aplicaciones semejantes, se ha hecho con éxito, el uso de los polímeros reticulados de éster ácido acrílico; estos son los bien conocidos copolímeros ASA. Tales han sido descritos en la Patente U.S. 3, 055,859 y en las Patentes Alemanas 1, 260,135 y 1, 911,882. Por consiguiente, el polímero éster de ácido acrílico, preferiblemente reticulado, parecido al caucho que sirve como la base de injerto (sustrato) se puede preparar por polimerización de la emulsión y el látex preparado así luego puede ser injertado, preferiblemente por emulsión, con una mezcla de estireno y acrilonitrilo. El oficio de esta manera ha reconocido bastante que la mejora de la fuerza de impacto, Izod con muescas y una dureza mayor se asocian con tales productos ASA que tengan como base de injerto un látex poliácrlato grueso.

- 60 El oficio se refiere a los segmentos "duro" y "suave" en términos de la posición relativo de su temperatura de transición del vidrio *vis a vis* temperatura ambiente. "Duro" significa arriba de la temperatura ambiente  $T_g$  y "suave" significa debajo de la temperatura ambiente, así como a las estructuras núcleo/cubierta incluyendo las estructuras que contienen una multiplicidad de cubiertas. Los copolímeros de emulsión estructurado multi-fase, incluyendo las morfologías dura-suave y duras han sido reveladas en EP 534,212 y en los documentos referenciados en esto. Por consiguiente, los copolímeros de injerto con un núcleo de poliestireno duro, una primera cubierta de butil acrilato y una cubierta exterior SAN se ha revelado en el oficio.

El oficio relevante también incluye la Patente U.S. 4,148,842 que revela una mezcla resistente al impacto que contiene resina de policarbonato y un modificador interpolímero que comprende un (met)acrilato reticulado, un SAN reticulado y componentes SAN no reticulados. Las composiciones que contienen el policarbonato y el polímero de injerto ASA y los métodos para su preparación se revelaron en la Patente U.S. 3,655,824 y en la Patente U.S. 3,891,719. Las composiciones que contienen policarbonato, ASA y PMMA se revelaron en la Patente U.S. 4,579,909. JP 50154349 revela las composiciones retardantes de llama que contienen PC y ASA.

### Descripción detallada de la invención

La composición termoplástica inventiva es apropiada para la preparación de artículos de moldeo que tienen baja turbidez, alto brillo caracterizado en la ausencia de defectos superficiales de corona. La composición consiste de una mezcla del 10 al 50 por ciento en peso (% en peso), preferiblemente 20 a 40% en peso de caucho injertado (A), 0 a 40, preferiblemente 10 a 30, % en peso de una matriz copolimérica (B), y 10 a 90, preferiblemente 30 a 70, % en peso de resina de (co)policarbonato (C). Más específicamente, (A) indica un caucho injertado que comprende 30 a 80 por ciento, preferiblemente 40 a 70 por ciento, relativo a su peso, de un sustrato de caucho reticulado que contiene

(A1) aproximadamente 1 a 50%, relativo al peso del sustrato, de un núcleo que contiene al menos un polímero vinilaromático, y

(A2) aproximadamente 50 a 99%, relativo al peso del sustrato de una cubierta que contiene al menos un acrilato polimerizado, al cual el sustrato de caucho se injerta

(A3) 70 a 20 por ciento, preferiblemente 60 a 30 por ciento, relativo al peso del caucho injertado, de una fase injertada. La composición inventiva puede incluir un poli(alquil)metacrilato, preferiblemente poli(metil)metacrilato, (PMMA) como un componente adicional, (D).

La composición, que no contiene ningún otro componente de caucho injertado, se caracteriza en que el tamaño de partícula, el peso promedio del tamaño de partícula, del caucho injertado, es aproximadamente 0.1 a 1.0 micrones, preferiblemente 0.1 a 0.6 micrones. El caucho injertado puede presentar una distribución del tamaño bimodal de sus partículas de caucho. En modalidades relevantes, las partículas del “modo pequeño” tendrían un tamaño de partícula de peso promedio en el rango de 0.05 a 0.3, preferiblemente 0.1 a 0.25 micrones; las partículas del “modo grande” tendrían un tamaño de partícula de peso promedio de 0.31 a 1.0, preferiblemente 0.35 a 0.6 micrones.

El sustrato contiene 1 a 50, preferiblemente 3 a 40, por ciento relativo al peso del sustrato, de un núcleo (A1) y 99 a 50, preferiblemente 97 a 60, por ciento relativo al peso del sustrato de una cubierta (A2) donde

(A1) indica un núcleo polimerizado reticulado opcionalmente a partir de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste de estireno,  $\alpha$ -metil estireno, estireno de anillo-halogenado y estireno de anillo-alquilado, y donde

(A2) indica una cubierta que envuelve dicho núcleo que comprende un caucho acrilato alquil- $C_{1-18}$  reticulado, preferiblemente el caucho acrilato alquil- $C_{2-8}$ , dicho sustrato que está presente en la forma de partícula que tiene un tamaño (peso promedio del tamaño de partícula) de aproximadamente 0.05 a 0.18, preferiblemente 0.1 a 0.18 micrones.

La fase injertada (A3) contiene un copolímero de al menos un monómero seleccionado de un primer grupo que consiste de estireno,  $\alpha$ -metil estireno, estireno de anillo-halogenado y estireno de anillo-alquilado, tal como p-metilestireno y ter-butilestireno con al menos un monómero seleccionado de un segundo grupo que consiste de (met)acrilonitrilo, metilmetacrilato y anhídrido maléico. La relación en peso entre dicho(s) monómero(s) del citado primer grupo con dicho monómero(s) de dicho segundo grupo es de 85:15 a aproximadamente 65:35.

La composición inventiva no contiene ningún componente de caucho injertado adicional.

La composición de acuerdo con la invención contiene al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste de agentes antiestáticos, antioxidantes, agentes aislantes de la llama, lubricantes y estabilizantes UV, en las cantidades convencionales y efectivas, que se conocen por su utilidad en composiciones de moldeo elastoméricas termoplásticas.

El caucho injertado, componente (A) de la composición inventiva, se puede preparar por copolimerización del injerto de al menos un de estireno,  $\alpha$ -metil estireno, anillo halogenado estireno, estireno de anillo-alquilado, tal como p-metilestireno y ter-butilestireno con al menos un (met)acrilonitrilo, metilmetacrilato o anhídrido maléico en la presencia del sustrato núcleo-cubierta elastomérico, reticulado. Dado que el 100% de la producción de injerto no se puede lograr en la copolimerización del injerto, el producto de polimerización a partir de la copolimerización del injerto siempre contiene una proporción de copolímero no-injertado, libre (para la conveniencia, la fase injertada se refiere a partir de ahora en este texto como “SAN”). Sin embargo, para los propósitos de la presente invención, el término “copolímero del injerto” se aplica únicamente al caucho al cual SAN ha sido injertado realmente. La proporción del SAN injertado en el producto de polimerización a partir de la copolimerización del injerto se puede determinar de una manera convencional extrayendo el copolímero SAN no-injertado, libre del producto de polimerización, por

ejemplo, por metil etil cetona, dado que la base de injerto del caucho injertado es reticulado y el copolímero injertado químicamente se une al injerto base. Los principios del método de se han descrito por Moore, Moyer y Frazer, Appl. Polymer Symposia No. 7, página 67, et seq. (1968).

5 El grado de injerto, en el presente contexto, se refiere a la proporción del porcentaje, basado en el copolímero total del injerto, del SAN que se pega químicamente en las ramas del injerto del copolímero del injerto. El grado de injerto se puede calcular a partir de la composición determinada analíticamente del gel que es insoluble en metil etil cetona.

10 El tamaño de partícula de acuerdo con la invención es el peso-promedio del tamaño de partícula como se determina por una ultracentrífuga, por ejemplo de acuerdo con el método de W. Scholtan y H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972), 782-796. La medida de la ultracentrífuga da la distribución de masa integral de los diámetros de partícula de una muestra. A partir de esto, es posible determinar que el porcentaje en peso de las partículas tienen un diámetro igual a o menor de un cierto tamaño.

15 El caucho de injerto útil de acuerdo con la invención, a saber el componente (A), se puede preparar de una manera convencional por métodos que son bien conocidos en el oficio. El polímero del núcleo (A1) que es opcionalmente reticulado, se puede preparar por técnicas de emulsión convencionales que son bien conocidas en el oficio. Los monómeros para ser empleados son al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste de estireno,  $\alpha$ -metil estireno, estireno de anillo-halogenado y anillo alquilado estireno, tal como p-metilestireno y ter-butilestireno. La reticulación se puede lograr por la incorporación de pequeñas cantidades, usualmente aproximadamente 0.5 a 10%, preferiblemente 0.5 a 3%, relativo al peso del núcleo, de cualquiera de los agentes ligados en cruz monoméricos polifuncionales, que son bien conocidos en el oficio. Ejemplos incluyen el tri alil cianurato, el di alil maleato y el di vinil benceno.

25 La cubierta de caucho (A2) es el caucho acrilato alquilo  $C_{1-18}$  reticulado, preferiblemente caucho acrilato alquilo  $C_{2-18}$ , que puede opcionalmente contener unidades derivadas de metacrilato alquilo  $C_{1-6}$ . Preferiblemente, la cubierta se caracteriza en que su temperatura de transición del vidrio esta debajo de 0°C, preferiblemente inferior a - 20°C. La temperatura de transición del vidrio del polímero éster de ácido acrílico se puede determinar por el método DSC (K. H. Illers, Makromol. Chemie 127 (1969), página 1). Los ejemplos específicos son n-butil acrilato y 2-etilhexil acrilato. Los ésteres del ácido acrílico se pueden emplear como compuestos individuales o como mezclas el uno con el otro. 30 En la preparación del sustrato, los ésteres del ácido acrílico (o los otros monómeros que componen la cubierta) se polimerizan en la presencia del polímero del núcleo preparado previamente (A1).

Con el fin de obtener la reticulación de los polímeros acrílicos preferidos, la polimerización preferiblemente se realiza en la presencia de 0.5 a 10% en peso, preferiblemente de 0.5 a 3% en peso, basados en los monómeros totales empleados para la preparación de las bases de injerto, de un monómero copolimerizable, polifuncional, preferiblemente trifuncional, que efectúa la reticulación y el subsiguiente injerto. Los monómeros de reticulación difuncionales o polifuncionales apropiados son aquellos que contienen dos o más, preferiblemente tres, enlaces dobles etilénicos que son capaces de copolimerización y no son conjugados en las 1,3-posiciones. Ejemplos de monómeros de reticulación apropiados son el divinilbenceno, dialil maleato, dialil fumarato y dialil ftalato, y trialil cianurato y trialil isocianurato. 40 Los agentes de injerto opcionalmente se pueden incluir, incluyendo monómeros insaturados que tienen grupos epoxi, hidroxilo, carboxilo, y amino o ácido anhídrido, por ejemplo los hidroxialquil (met)acrilatos.

La preparación del copolímero del injerto (A) a ser empleado de acuerdo con la invención se puede realizar de acuerdo con el siguiente método. La partícula del núcleo aromático de vinilo (A1) primero se prepara por polimerización del o los monómeros aromáticos vinilo para formar una partícula del núcleo (opcionalmente, reticulado) 45 una emulsión acuosa por métodos convencionales de 20 a 100°C, preferiblemente de 50 a 90°C. Los emulsionantes convencionales, por ejemplo sales de metal alcalino de ácidos alquil sulfónicos o ácidos alquil sulfónicos, alquil sulfatos, sulfonatos de alcohol graso, sales de ácidos grasos superiores de 10 a 30 átomos de carbono, o jabones de resinas, se pueden utilizar. Se prefieren, las sales de sodio de ácidos alquilsulfónicos o las sales de sodio de ácidos grasos de 10 a 18 átomos de carbono. Ventajosamente, el emulsificante se utiliza en una cantidad de 0 a 5% en peso, especialmente de 0 a 2% en peso, basado en el o los monómeros empleados para preparar el polímero del núcleo (A1). En general, se utiliza, una relación de agua-monómero de 50:1 a 0.7:1. Los iniciadores de polimerización utilizados son en particular los persulfatos convencionales, por ejemplo, persulfato de potasio, pero los sistemas redox también pueden ser empleados. En general, el iniciador se utiliza en una cantidad de 0.1 a 1% en peso, basado en el o los 55 monómeros empleados en la preparación del polímero del núcleo (A1). Los aditivos de polimerización adicionales que se pueden emplear son las soluciones reguladoras convencionales, para llevar el pH a aproximadamente 6 a 9, por ejemplo, bicarbonato de sodio y pirofosfato de sodio, y de 0 a 3% en peso de un regulador de peso molecular, por ejemplo, un terpinol de mercaptano, o estireno alfa-metil dimérico.

60 Las condiciones de precisas polimerización, tal como la naturaleza, índice de adición, y cantidad del iniciador emulsificante, y otros aditivos, se seleccionan, dentro de los rangos referidos arriba así que el látex resultante del opcionalmente polímero del núcleo de vinilo aromático reticulado logra el tamaño de partícula indicado.

La preparación de la cubierta del caucho reticulado (A2) en la presencia de la partícula del núcleo polivinil aromático para formar el sustrato de acuerdo con la invención se puede realizar de acuerdo con el siguiente método. La cubierta (A2) se prepara por la polimerización de los monómeros indicados, por ejemplo, éster o ésteres de ácido acrílico, y el monómero polifuncional reticulación/injerto ligado, en emulsión acuosa por métodos convencionales a partir de 20 a 100°C, preferiblemente de 50 a 80°C. Los emulsionantes convencionales, por ejemplo, se pueden utilizar,

las sales de metal alcalino de ácidos alquilsulfónicos o los ácidos alquil aril sulfónico, alquil sulfatos, sulfonatos de alcohol graso, las sales de ácidos grasos superiores de 10 a 30 átomos de carbono, o jabones de resinas. Se prefieren, las sales de sodio de ácidos alquilsulfónicos o las sales de sodio de ácidos grasos de 10 a 18 átomos de carbono. Ventajosamente, el emulsificante se utiliza en una cantidad de 0 a 5% en peso, especialmente de 0 a 2% en peso, basado en el monómero empleado para preparar la cubierta reticulada (A2). En general, se utiliza, la relación agua-monómero de 5:1 a 0.7:1. Los iniciadores de polimerización utilizados son en particular los persulfatos convencionales, por ejemplo, el persulfato de potasio, pero también se pueden emplear los sistemas redox. En general, el iniciador se utiliza en una cantidad de 0.1 a 1% en peso, basado en el monómero empleado en la preparación de la cubierta reticulada (A2). Los aditivos de polimerización adicionales que se pueden emplear son las soluciones reguladoras convencionales, para llevar el pH a aproximadamente 6 a 9, por ejemplo, bicarbonato de sodio y pirofosfato de sodio, y de 0 a 3% en peso de un regulador de peso molecular, por ejemplo, un mercaptano, terpinol, o estireno alfa-metil dimérico.

Las condiciones de polimerización precisas, tal como, la naturaleza, índice de adición, y cantidad del iniciador emulsificante, y otros aditivos, se seleccionan, dentro de los rangos referidos arriba, así que el látex resultante del sustrato logra el tamaño de partícula requerido de acuerdo con la presente invención.

Para preparar el caucho injertado (A), un sistema de monómero que contiene al menos un monómero seleccionado de un primer grupo que consiste de estireno,  $\alpha$ -metil estireno, estireno de anillo-alquilado, tal como, p-metilestireno y ter-butilestireno con al menos un monómero seleccionado de un segundo grupo que consiste de (met)acrilonitrilo, metilmetacrilato y anhídrido maléico se polimeriza en la presencia del látex de caucho reticulado, preferiblemente el polímero éster de ácido acrílico que contiene aproximadamente 1 a 50 por ciento relativo a su peso de un polímero del monómero aromático vinilo, preferiblemente, estireno. La relación en peso entre el monómero de dicho primer grupo con dicho monómero de dicho segundo grupo es 85:15 a aproximadamente 65:35.

Es ventajoso si esta copolimerización del injerto de la fase injertada en el sustrato de caucho reticulado, se realiza en una emulsión acuosa bajo las condiciones convencionales. La copolimerización del injerto se puede realizar ventajosamente en el mismo sistema como la polimerización de la emulsión que se utiliza para preparar el sustrato, opcionalmente con la otra adición del emulsificante e iniciador. El sistema de monómero para ser injertado en la base se puede adicionar a la mezcla de reacción de una vez, en varias etapas o, preferiblemente, continuamente durante la polimerización. La copolimerización del injerto de la mezcla en el sustrato de caucho reticulado se conduce de tal manera que resulte un grado de injerto de 10 a 50% en peso, preferiblemente 20 a 40% en peso, en el caucho injertado (A). Puesto que la producción del injerto de la copolimerización del injerto no es del 100%, es necesario emplear una cantidad un poco más grande de la mezcla del monómero para la copolimerización del injerto que correspondería al grado de injerto deseado. El control de la producción del injerto de la copolimerización del injerto, y por lo tanto el grado de injerto del caucho injertado terminado (A) es familiar para el experto del oficio y se efectúa, *inter alia*, por el índice de adición de los monómeros y adicionando un regulador de la cadena molecular (Chauvel y Daniel, ACS Polymer Preprints 15 (1974), 329 et seq.).

La fase injertada en el caucho injertado (A) junto con el polímero producido no-injertado (libre) en la polimerización de la emulsión se recupera como sólidos secos a partir del látex líquido mediante las técnicas usuales de coagulación, lavado, desaguado y secado.

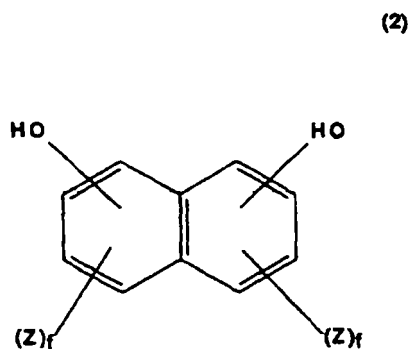
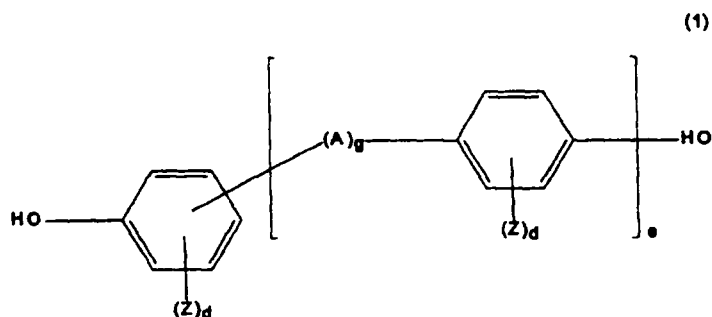
Según lo discutido arriba, la composición de acuerdo con la invención contiene una matriz (B) que incluye un copolímero de al menos un monómero seleccionado de un primer grupo que consiste de estireno,  $\alpha$ -metil estireno, estireno de anillo-halogenado y estireno de anillo-alquilado y al menos un monómero seleccionado de un segundo grupo que consiste de (met)acrilonitrilo, metil metacrilato y anhídrido maléico. La relación en peso entre dicho(s) monómero(s) de dicho primer grupo con dicho(s) monómero(s) de dicho segundo grupo es 85:15 a aproximadamente 65:35. El copolímero libre, no-injertado formado durante la copolimerización del injerto para la preparación del componente (A) también puede formar parte del componente duro (B). Dependiendo de las condiciones seleccionadas para la copolimerización del injerto para preparar el caucho injertado (A), puede ser que una proporción suficiente del componente duro (B) se ha formado ya durante la copolimerización del injerto. En general, sin embargo, es necesario mezclar los productos obtenidos de la copolimerización del injerto con un componente duro adicional, individualmente preparado (B). Este adicional, componente duro (B) preparado individualmente es preferiblemente un copolímero estireno/acrilonitrilo, un copolímero  $\alpha$ -metilestireno/acrilonitrilo o un terpolímero  $\alpha$ -metil estireno/estireno/acrilonitrilo. Estos copolímeros se pueden emplear individualmente, o como mezclas uno con el otro, como el componente duro, así que el componente duro adicional individualmente preparado (B) de la composición de acuerdo con la invención puede ser, por ejemplo, una mezcla de un copolímero estireno/acrilonitrilo y un copolímero  $\alpha$ -metil estireno/acrilonitrilo. El componente duro (B) se puede obtener por los métodos convencionales. De esta manera, la copolimerización de estireno y/o  $\alpha$ -metil estireno con acrilonitrilo se puede realizar por polimerización radical, preferiblemente, polimerización en masa, polimerización en solución, polimerización en suspensión o polimerización acuosa de la emulsión.

Las resinas de policarbonato apropiadas para la preparación del copolímero de la presente invención son los homopolicarbonatos y copolicarbonatos y sus mezclas.

Los policarbonatos generalmente tienen un peso molecular promedio de 10,000 a 200,000, preferiblemente 20,000 a 80,000 y su índice de flujo de fusión, por ASTM D-1238 a 300°C, es aproximadamente 1 a aproximadamente 65 g/10 min., preferiblemente aproximadamente 2 a 15 g/10 min. Ellos se pueden preparar, por ejemplo, por el conocido proceso interfase difásico a partir de un ácido carbónico derivado tal como compuestos de fosgeno y dihidroxi por

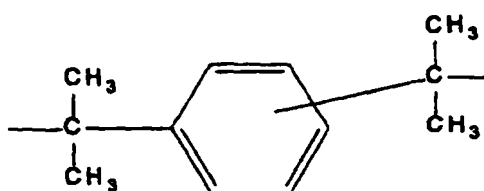
policondensación (ver las Patentes Alemanas 2,063,050; 2,063,052; 1,570,703; 2,211,956; 2,211,957 y 2,248,817; Patente Francesa 1,561,518; y la monografía por H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, New York, New York, 1964, todos incorporados aquí por referencia).

5 En el presente contexto, los compuestos dihidroxi apropiados para la preparación de los polycarbonatos de la invención conforme a las fórmulas estructurales (1) o (2).



en donde

A indica un grupo alquileo con 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alquilideno con 2 a 8 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo con 5 a 15 átomos de carbono, un grupo cicloalquilideno con 5 a 15 átomos de carbono, un grupo carbonilo, un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, -SO- o -SO<sub>2</sub> o un radical conforme a



e y g ambos indican el número 0 a 1;

Z indica F, Cl, Br o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y si varios radicales Z son sustituyentes en un radical arilo, pueden ser idénticos o diferente uno del otro;

d indica un número entero de 0 a 4; y f indica un número entero de 0 a 3.

Entre los compuestos dihidroxi útiles en la práctica de la invención son hidroquinona, resorcinol, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, bis-(hidroxifenil)-sulfuros, bis-(hidroxifenil)-sulfonas, y  $\alpha,\alpha'$ -bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos, así como sus compuestos alquilados nucleares. Estos y otros compuestos aromáticos apropiados dihidroxi se describen, por ejemplo, en las Patentes U.S. 5,105,004; 5,126,428; 5,109,076; 5,104,723; 5,086,157; 3,028,356; 2,999,835; 3,148,172; 2,991,273; 3,271,367; y 2,999,846, todos incorporados aquí por referencia.

Otros ejemplos de bisfenoles apropiados son 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A), 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano,  $\alpha,\alpha'$ -bis-(4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno, 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, 2,2-

bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfuro, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfóxido, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfona, dihidroxibenzofenona, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-ciclohexano,  $\alpha,\alpha'$ -bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-p-diisopropil-benceno y 4,4'-sulfonil difenol.

Ejemplos de bisfenoles aromáticos preferidos particularmente son el 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, el 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, el 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano y el 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

El bisfenol más preferido es el 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A).

Los policarbonatos de la invención pueden conllevar en su estructura unidades derivadas de una o más de los bisfenoles apropiados.

Entre las resinas apropiadas en la práctica de la invención están el policarbonato, los copolicarbonatos y terpoli-carbonatos fenoltaleína-basados tal como se describen en las Patentes U.S. 3,036,036 y 4,210,741, ambas incorporadas por referencia aquí.

Los policarbonatos de la invención también se pueden bifurcar por condensación en estas cantidades pequeñas, por ejemplo, 0.05 a 2.0 mol % (relativo a los bisfenoles) de los compuestos polihidroxilo.

Los policarbonatos de este tipo han sido descritos, por ejemplo, en German Offenlegungsschriften 1,570,533; 2,116,974 y 2,113,374; Las Patentes Inglesas 885,442 y 1,079,821 y la Patente U.S. 3,544,514. Los siguientes son algunos ejemplos de compuestos polihidroxil que se pueden utilizar para este propósito: phloroglucinol; 4,6-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-(4,4'-dihidroxidifenil)]-ciclohexil-propano; 2,4-bis-(4-hidroxil-1-isopropilidino)-fenol; 2,6-bis-(2'-dihidroxil-5'-metilbencil)-4-metilfenol; 2,4-ácido dihidroxibenzoico; 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano y 1,4-bis-(4,4'-dihidroxitriifenilmetil)-benceno. Algunos de los otros compuestos polifuncionales son el 2,4-ácido dihidroxil-benzoico, el ácido trimésico, cloruro cianúrico y el 3,3-bis-(4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

Además del proceso de policondensación mencionado arriba, otros procesos para la preparación de los policarbonatos de la invención son, la policondensación en una fase homogénea y la transesterificación. Los procesos apropiados se revelan en el anexo de esta por referencia, Patentes U.S. 3,028,365; 2,999,846; 3,153,008; y 2,991,273.

El proceso preferido para la preparación de los policarbonatos es el proceso de policondensación interfacial.

Otros métodos de síntesis en la formación de los policarbonatos de la invención, tal como el revelado en la Patente U.S. 3,912,688, incorporada aquí por referencia, se pueden utilizar.

Las resinas de policarbonato apropiadas están disponibles en el comercio, por ejemplo, Makrolon FCR, Makrolon 2600, Makrolon 2800 y Makrolon 3100, que son resinas homopolicarbonato basadas en el bisfenol que difieren en términos de sus respectivos pesos moleculares y caracterizados en que sus índices de flujo de fusión (MFR) por ASTM D-1238 son aproximadamente 16.5 a 24, 13 a 16, 7.5 a 13.0 y 3.5 a 6.5 g/10 min., respectivamente. Estos son productos de Bayer Corporation de Pittsburgh, Pennsylvania.

Una resina de policarbonato apropiada en la práctica de la invención es conocida y su estructura y métodos de preparación se han revelado, por ejemplo, en las Patentes U.S. 3,030,331; 3,169,121; 3,395,119; 3,729,447; 4,255,556; 4,260,731; 4,369,303 y 4,714,746 que se incorporan aquí por referencia.

La mezcla de los componentes para la preparación de la composición inventiva se puede realizar convencionalmente por un método y utilizando el equipo que son bien conocidos en el oficio.

La composición contiene, al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste de agentes antiestáticos, anti-oxidantes, agentes ignífugos, lubricantes y estabilizantes UV. Los aditivos se utilizan en cantidades efectivas convencionales, preferiblemente de 0.1 a un total de aproximadamente 30% relativo al peso total de A + B + C.

Los ejemplos que siguen, ilustran la invención. En los ejemplos, las partes y porcentajes están en peso, a menos que se indique de otra manera.

## Ejemplos

En la preparación de muestras, los componentes de caucho injertados, el copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN), el policarbonato (PC), y el opcional poli(metil)metacrilato (PMMA), y los aditivos que no tienen ninguna gravedad en el presente contexto, se combinaron fundiendo en una extrusora de tornillo gemelo. Las muestras de prueba se moldearon por inyección, a una temperatura de fusión de aproximadamente 500 a 520°F, la temperatura de moldeo 160 a 180°F y el índice de inyección 1.0 a 1.5 pulgadas/segundo.

## ES 2 286 016 T3

La Niebla y el Brillo se determinaron en placas moldeadas por inyección a un ángulo de 20 grado utilizando un BYK Gardner Haze- Gloss Reflectometer de acuerdo con la ASTM D-523 para las medidas de Brillo y D-4039 para la determinación de la niebla.

5 Corona en el presente contexto es un defecto superficial que aparece como un anillo semi-circular que irradia de la puerta de la placa moldeada por inyección. En artículos pigmentados en negro aparece menos oscura que el resto de la superficie.

10 Las muestras para la determinación de la fuerza de impacto Izod eran de 1/8" en espesor y las medidas estaban a 23°C, de acuerdo con la ASTM D-256.

La fuerza de impacto Fractovis se determinó utilizando placas que median 1/10" en espesor a 23°C, de acuerdo con ASTM D-3763: "dart, 3" anillo e índice 8000 pulgada/segundo.

15 Las composiciones representativas de la invención han sido preparadas y sus propiedades determinadas. Los resultados de las determinaciones se muestran en la tabla abajo. Los componentes utilizados en la preparación de las composiciones se describen como sigue:

20 ASA-1: indica un caucho injertado que esta fuera del alcance de la invención, que contiene un sustrato butil acrilato y una fase injertada de estireno/acrilonitrilo (SAN) donde la relación en peso de S/AN es 70/30; el contenido del caucho fue 55% y su tamaño de partícula (peso promedio) fue de 0.14 micrones.

25 ASA-2: indica un caucho injertado que esta fuera del alcance de la invención, que contiene un sustrato de butil acrilato y una fase injertada de estireno/acrilonitrilo (SAN) donde la relación en peso de S/AN es 65/35; el contenido del caucho fue del 30% y su tamaño de partícula (peso promedio) fue de 0.05 a 0.1 micrones.

30 ASA-3: indica un caucho injertado dentro del alcance de la invención, que contiene un sustrato núcleo/cubierta que contiene el núcleo 25% de poliestireno y la cubierta 75% polibutilacrilato, y una fase de SAN injertada donde la relación en peso de S/AN es 77.5/22.5; el contenido del caucho fue del 55% y su tamaño de partícula (peso promedio) fue de 0.18 micrones.

35 ASA-4: indica un caucho injertado dentro del alcance de la invención, que contiene un sustrato núcleo/cubierta que contiene el 5% poliestireno de núcleo y el 95% de polibutilacrilato de cubierta, y una fase SAN injertada donde la relación en peso de S/AN es 80/20; el contenido del caucho fue del 60% y su tamaño de partícula (peso promedio) fue de 0.37 micrones.

40 SAN : indica un copolímero estireno/acrilonitrilo donde la relación en peso de S/AN es 70/30.

PMMA: indica plexiglass V825-100 un producto de Rohm & Haas.

45 Policarbonato: Makrolon 2600, una resina de homopolicarbonato basado en bisfenol-A, un producto de Bayer Corporation. Las cantidades de los componentes individuales se registran en por ciento en peso.

(Tabla pasa a página siguiente)



# ES 2 286 016 T3

TABLA

|    | 1                                                                                                                | 2   | 3    | 4   | 5    | 6    | 7    | 8    | 9   |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|------|-----|------|------|------|------|-----|
| 5  | ASA-1                                                                                                            | 25  | 17.5 |     |      |      |      |      |     |
|    | ASA-2                                                                                                            |     |      |     |      |      | 37   |      |     |
|    | ASA-3                                                                                                            |     | 25   | 25  | 17.5 | 17.5 |      | 12.5 |     |
| 10 | ASA-4                                                                                                            |     |      |     |      |      |      | 12.5 | 25  |
|    | Polycarbonato                                                                                                    | 50  | 50   | 50  | 50   | 50   | 50   | 50   | 50  |
|    | SAN                                                                                                              | 25  | 32.5 | 25  | 20   | 32.5 | 27.5 | 13   | 25  |
| 15 | PMMA                                                                                                             |     |      | 5   |      | 5    |      |      |     |
|    | Propiedades                                                                                                      |     |      |     |      |      |      |      |     |
|    | Haze,                                                                                                            | 190 | 182  | 62  | 54   | 61   | 55   | 130  | 56  |
|    | Gloss,                                                                                                           | 74  | 74   | 91  | 91   | 92   | 92   | 74   | 92  |
| 20 | Corona <sup>1</sup>                                                                                              | Y   | Y    | N   | N    | N    | N    | Y    | S   |
|    | Propiedades de Impacto                                                                                           |     |      |     |      |      |      |      |     |
| 25 | Izod, (J/m)                                                                                                      | 502 | 480  | 480 | 459  | 395  | 379  | 486  | 849 |
|    | Fractovis, (J)                                                                                                   | 39  | 40   | 42  | 41   | 41   | 40   | 41   | 42  |
| 30 | <sup>1</sup> Y- indica la apariencia de un defecto de corona. N indica ningún defecto.<br>S indica defecto leve. |     |      |     |      |      |      |      |     |

Las composiciones inventivas, representadas por los Ejemplos 3, 4, 5, 6, 8 y 9, muestran turbidez reducida y brillo incrementado. La ausencia del defecto de corona superficial se observó en los Ejemplos 3, 4, 5 y 6. Las composiciones que no contienen ninguna estructura núcleo/cubierta como el sustrato (Ejemplos 1, 2 y 7) exhiben una turbidez más alta, brillo vidriado más bajo y corona pronunciada.

Aunque la invención ha sido descrita detalladamente en lo precedente con el propósito de ilustración, debe ser entendido que tal detalle es solamente para ese propósito y que las variaciones se pueden hacer en esta por aquellos de habilidad en el oficio sin salir del espíritu y alcance de la invención excepto como sea limitada por las reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de moldeo termoplástico constituido de una mezcla de 10 a 50% en peso de (A), 0 a 40% en peso de (B), 10 a 90% en peso de (C), opcionalmente poli(alquil)metacrilato (D) y al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste de agentes antiestáticos, antioxidantes, agentes ignífugos, lubricantes y estabilizantes UV, donde (A) indica un caucho injertado que comprende un sustrato de caucho reticulado que contiene (A1) aproximadamente 1 a 50%, relativo al peso del sustrato, de un núcleo y (A2) aproximadamente 50 a 99%, relativo al peso del sustrato de una cubierta que contiene al menos un acrilato polimerizado, al cual el injerto es (A3) una fase injertada, y donde (B) indica una matriz copolimérica que contiene un copolímero de al menos un monómero seleccionado de un primer grupo que consiste de estireno,  $\alpha$ -metil estireno, estireno de anillo-halogenado y estireno de anillo-alquilado y al menos un monómero seleccionado de un segundo grupo que consiste de (met)acrilonitrilo, metil metacrilato y anhídrido maléico en donde la relación en peso entre dicho monómero de dicho primer grupo con dicho monómero del citado segundo grupo está en el rango de 85:15 a aproximadamente 65:35, y donde (C) indica una resina (co)poli-carbonato aromática, en donde dicho sustrato y dicha fase injertada se relaciona una a la otra, en peso, como 30:70 a 80:20, donde (A1) contiene el producto de polimerización de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste de estireno, metil estireno, estireno de anillo-halogenado y estireno de anillo-alquilado, y donde (A2) indica una cubierta caucho alquil acrilato reticulado que envuelve dicho núcleo, dicho sustrato que está presente en la forma de partícula que tiene un tamaño de partícula de peso promedio de aproximadamente 0.05 a 0.18  $\mu\text{m}$ , y donde la fase injertada (A3) contiene un copolímero de al menos un monómero seleccionado del tercer grupo que consiste de estireno,  $\alpha$ -metil estireno, estireno de anillo-halogenado y estireno de anillo-alquilado con al menos un monómero seleccionado del cuarto grupo que consiste de (met)acrilonitrilo, metilmetacrilato y anhídrido maléico y en donde la relación en peso entre dicho monómero de dicho tercer grupo con el monómero del citado cuarto grupo es 85:15 a aproximadamente 65:35 y en donde la composición de moldeo no contiene ningún componente del caucho injertado adicional.
- 25 2. La composición de la Reivindicación 1 en donde dicho caucho injertado (A) está presente en una cantidad de 20 a 40% en peso.
- 30 3. La composición de la Reivindicación I en donde dicha matriz copolimérica (B) está presente en una cantidad de 10 a 30% en peso.
4. La composición de la Reivindicación 1 en donde dicho (co)poli-carbonato (C) está presente en una cantidad de 30 a 70% en peso.
- 35 5. La composición de la Reivindicación 1 en donde dicho caucho injertado contiene 40 a 70 por ciento, relativo a su peso, de un sustrato de caucho reticulado.
- 40 6. La composición de la Reivindicación 1 en donde dicho núcleo contiene una sustancia que se polimeriza a partir de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste de estireno,  $\alpha$ -metil estireno, estireno de anillo-halogenado y estireno de anillo-alquilado.
7. La composición de la Reivindicación 6 en donde dicho núcleo es reticulado.
- 45 8. La composición de la Reivindicación 1 en donde dicha cubierta contiene un caucho de acrilato alquil  $\text{C}_{1-18}$  polimerizado.
9. La composición de la Reivindicación 8 en donde dicha cubierta es reticulada.

**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

*Esta lista de referencias citadas por el aspirante es únicamente para conveniencia del lector. No forma parte del documento de la Patente Europea. Aún cuando se ha tomado gran cuidado en recopilar las referencias, los errores u omisiones no se pueden excluir y la EPO niega toda responsabilidad en este respecto.*

**Documentos de Patentes citados en la descripción**

- US 3055859 A
- DE 1260135
- DE 1911882
- EP 534212 A
- US 4148842 A
- US 3655824 A
- US 3891719 A
- US 4579909 A
- JP 50154349 B
- DE 2063050
- DE 2063052
- DE 1570703
- DE 2211956
- DE 2211957
- DE 2248817
- FR 1561518
- US 5105004 A
- US 5126428 A
- US 5109076 A
- US 5104723 A
- US 5086157 A
- US 3028356 A
- US 2999835 A
- US 3148172 A
- US 2991273 A
- US 3271367 A
- US 2999846 A
- US 3036036 A
- US 4210741 A
- DE 1570533
- DE 2116974
- DE 2113374
- GB 885442 A
- GB 1079821 A
- US 3544514 A
- US 3028365 A
- US 3153008 A
- US 3912688 A

## ES 2 286 016 T3

- US 3030331 A
- US 3169121 A
- US 3395119 A
- US 3729447 A
- US 4255556 A
- US 4260731 A
- US 4369303 A
- US 4714746 A

### **Literatura no-patente citada en la descripción**

- **K. H. ILLERS.** Makromol. Chemie, 1969, vol. 127, 1
- **H. SCHNELL.** Chemistry y Physics de Polycarbonates. Interscience Publishers, 1964