



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11) Número de publicación: **2 275 559**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86) Número de solicitud europea: **00975924 .2**
86) Fecha de presentación : **26.10.2000**
87) Número de publicación de la solicitud: **1232216**
87) Fecha de publicación de la solicitud: **21.08.2002**

54) Título: **Composiciones basadas en mezclas de poli(tereftalato de etileno)/policarbonato con resiliencia modificada.**

30) Prioridad: **08.11.1999 DE 199 53 545**
31.03.2000 DE 100 16 190

45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2007

45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2007

73) Titular/es: **LANXESS Deutschland GmbH**
51369 Leverkusen, DE

72) Inventor/es: **Bienmüller, Matthias;**
Idel, Karsten-Josef;
Krüger, Peter y
Paul, Friedemann

74) Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 275 559 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).

ES 2 275 559 T3

DESCRIPCIÓN

Composiciones basadas en mezclas de poli(tereftalato de etileno)/policarbonato con resiliencia modificada.

5 La presente invención se refiere a composiciones basadas en mezclas de poli(tereftalato de etileno)/policarbonato con resiliencia modificada que como carga mineral contienen talco. Además la presente invención se refiere al uso de las masas de moldeo termoplásticas para la fabricación de productos semiacabados y piezas de moldeo, así como a los productos semiacabados y piezas de moldeo que pueden obtenerse con las masas de moldeo termoplásticas.

10 Son conocidas masas de moldeo de policarbonato que contienen cargas que contienen poliésteres semicristalinos, copolímeros de injerto y cargas minerales. Tales masas de moldeo se utilizan por ejemplo en el sector del automóvil.

15 En el documento DE-A 19 753 541 se dan a conocer masas de moldeo de policarbonato que contienen poliésteres parcialmente aromáticos, copolímeros de injerto y cargas minerales que presentan una tenacidad suficiente para piezas exteriores de carrocerías. Sin embargo, las masas de moldeo reivindicadas muestran termorresistencia de forma.

20 En el documento EP-A 135 904 se describen masas de moldeo de policarbonato que contienen poli(tereftalato de etileno), copolímeros de injerto basados en polibutadieno y talco en una cantidad de hasta 4% en peso. Como ventaja se da a conocer una adecuada combinación de propiedades de pequeña deformación ("warpage") y buena tenacidad.

25 En el documento JP-A 08 176 339 se describen masas de moldeo de policarbonato que contienen talco como carga mineral. Pueden utilizarse como otros componentes de la mezcla resinas ABS, poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno). Se ha mostrado como ventaja de las masas de moldeo la buena resiliencia y la calidad superficial.

30 En el documento JP-A 07 025 241 se describen masas de moldeo de policarbonato que presentan una elevada rigidez y buena calidad superficial. Las masas de moldeo contienen 60 a 70% en peso de policarbonato, 20 a 30% en peso de poliéster, 5 a 10% en peso de caucho de acrilato y 5 a 10% en peso así como 0,1 a 1 parte en peso (respecto a 100 partes de componentes poliméricos) de antioxidante. El documento JP-A 63 132 961 da a conocer masas de moldeo de policarbonato que contienen poli(tereftalato de butileno), poliésteres, copolímeros de injerto y cargas minerales para aplicaciones en el sector del automóvil. El documento EP-A 0 709 432 da a conocer composiciones de policarbonato, poli(tereftalato de etileno), talco y un polímero de injerto. El documento JP-A 06 293 859 describe composiciones de poliésteres, policarbonatos, reactivos de nucleación inorgánicos y un polímero de injerto.

35 Las piezas exteriores de carrocerías de plástico deben lacarse por regla general. En el caso de plásticos coloreados del color del coche las piezas de montaje de carrocería fabricadas con ellos se recubren por regla general con una o varias capas de lacas transparentes. En el caso de plásticos no coloreados del color del coche las piezas de montaje de carrocería fabricadas con ellos se lacan con varias capas de laca de las que al menos una confiere color. Las capas de laca aplicadas por regla general deben secarse al horno y endurecerse a temperatura elevada. La temperatura necesaria para ello, que puede ascender hasta a 200°C, y la duración dependen de los sistemas de laca utilizados. El material de plástico de las piezas de montaje de carrocería no debe mostrar en lo posible en el proceso de endurecimiento y secado al horno ninguna alteración, como p.ej. deformaciones irreversibles. Por consiguiente es preciso proporcionar masas de moldeo termoplásticas con termorresistencia de forma mejorada.

40 Otros requisitos que se plantean a piezas de montaje de carrocería de plástico son una buena tenacidad en la carga de impacto y tracción, en especial también a bajas temperaturas, rigidez suficiente, pequeña dilatación térmica, buena calidad superficial, buena capacidad de ser lacadas con buena adherencia de la laca y buena resistencia a productos químicos y carburantes. Las masas de moldeo utilizadas para la fabricación de piezas exteriores de carrocerías deben presentar además una buena capacidad de fluencia en estado fundido.

45 La experiencia de la práctica indica que para materiales utilizados para piezas de montaje de carrocería pueden presentar grandes variaciones en las propiedades enumeradas según el campo de empleo concreto. Por último es sin embargo decisivo y muy importante en todos los materiales una suficiente termorresistencia de forma para hacer posible un lacado sin problemas.

50 Ha sido por consiguiente objetivo de la presente invención proporcionar masas de moldeo de policarbonato que presenten una sobresaliente termorresistencia de forma y capacidad de ser lacadas. Las composiciones conforme a la invención presentan adicionalmente una inesperadamente baja disminución de la resiliencia a bajas temperaturas. Además, las masas de moldeo de policarbonato deberán presentar un sobresaliente perfil completo de propiedades para piezas de montaje de carrocerías de plástico en lo que respecta a los requisitos indicados en la parte anterior. Las masas de moldeo de policarbonato deberán además poder procesarse para obtener piezas de moldeo grandes que sean adecuadas para la utilización como piezas de montaje de carrocerías.

65 Se ha encontrado ahora que composiciones que contienen poli(tereftalato de etileno) en combinación con policarbonato, modificadores de la resiliencia y talco como carga mineral presentan las propiedades requeridas.

ES 2 275 559 T3

La presente invención se refiere a composiciones que contienen

- 5 A) de 4 a 80, preferiblemente de más de 10 a 60, con especial preferencia de 12 a 40, en especial de 19 a 29 partes en peso, de al menos un poli(tereftalato de etileno),
- B) de 10 a 90, preferiblemente de 20 a 80, con especial preferencia de 25 a 55, en especial de 30 a 50 partes en peso, de al menos un policarbonato aromático,
- 10 C) de 1,5 a 30, preferiblemente de 3 a 25, con especial preferencia de 6 a 20, en especial de 8 a 17 partes en peso, de al menos un polímero de injerto con una base de injerto basada en acrilatos con una temperatura de transición vítrea inferior a -5°C o al menos un polímero de bloques elastómero, en especial copolímeros de dos o tres bloques basados en compuestos aromáticos vinílicos y dienos, o mezclas de los mismos,
- 15 D) de 1,5 a 54, preferiblemente de 3 a 34, con especial preferencia de 6 a 25, en especial de 8 a 21 partes en peso, de al menos una carga mineral basada en talco con un tamaño de grano superior d_{97} inferior a $50\ \mu\text{m}$,

dando por resultado la suma de las partes en peso de todos los componentes 100.

20 Como componente A las composiciones conforme a la invención contienen uno o una mezcla de dos o más poli(tereftalatos de etileno) distintos. Son poli(tereftalatos de etileno) en el sentido de la invención poli(tereftalatos de alquileno) que derivan de ácido tereftálico (o de sus derivados reactivos) y de alcanodiolos basados en etilenglicol.

25 Los poli(tereftalatos de etileno) preferidos (en lo que sigue también abreviadamente: PET) pueden prepararse a partir de ácido tereftálico (o de sus derivados reactivos) y de dioles alifáticos o cicloalifáticos con unidad de etilenglicol por métodos conocidos (Kunststoff-Handbuch, vol. VIII, pág. 695 y sigs., Karl-Hanser Verlag, Munich, 1973).

30 Los poli(tereftalatos de etileno) preferidos contienen al menos 80, preferiblemente 90% en moles, referido al ácido dicarboxílico, de restos de ácido tereftálico y al menos 80, preferiblemente al menos 90% en moles, referido al componente diol, de restos de etilenglicol.

35 Los poli(tereftalatos de etileno) preferidos pueden contener además de restos de ácido tereftálico hasta 20% en moles de restos de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos de 8 a 10 átomos de C o ácidos dicarboxílicos alifáticos de 4 a 12 átomos de C, preferiblemente ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, ácido adipico, ácido sebáico, ácido azelaico, ácido ciclohexanodiacético.

40 Los poli(tereftalatos de etileno) preferidos pueden contener además de etilenglicol hasta 20% en moles de otros dioles alifáticos de 3 a 12 átomos de C o dioles cicloalifáticos de 6 a 21 átomos de C, p.ej. propanodiol-1,3, 2-etilpropanodiol-1,3, neopentilglicol, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, ciclohexanodimetanol-1,4, 3-metilpentanodiol-2,4, 2-metilpentanodiol-2,4, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3 y -1,6,2-etilhexanodiol-1,3, 2,2-dietilpropanodiol-1,3, hexanodiol-2,5, 1,4-di-(β -hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis-(3- β -hidroxietoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (documentos DE-A 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932). Los poli(tereftalatos de etileno) pueden contener además también hasta 20% en moles de estructuras éter o poliéter.

45 Los poli(tereftalatos de etileno) pueden ramificarse introduciendo cantidades relativamente pequeñas de alcoholes 3- ó 4-hidroxílicos o ácidos 3- ó 4-básicos, como p.ej. los descritos en el documento DE-A 19 00 270 y el US-A 3 692 744. Son ejemplos preferidos de agentes de ramificación el ácido trimesínico, ácido trimelítico, trimetilol-etano y -propano y pentaeritrita. Es aconsejable no utilizar más de 1% en moles del agente de ramificación, referido al componente ácido.

50 Son también poli(tereftalatos de etileno) preferidos copoliésteres que se han preparado a partir de al menos dos componentes ácidos y/o de al menos dos componentes alcohol, siendo copoliésteres especialmente preferidos los poli(tereftalatos de etilenglicol/butanodiol-1,4).

55 Son especialmente preferidos poli(tereftalatos de etileno) que se han preparado solo a partir de ácido tereftálico y sus derivados reactivos (p.ej. sus ésteres dialquílicos) y etilenglicol.

60 Los poli(tereftalatos de etileno) poseen en general una viscosidad intrínseca de aprox. 0,3 a 1,5 dl/g, preferiblemente de 0,4 a 1,3 dl/g, con especial preferencia de 0,5 a 0,8 dl/g, respectivamente medida en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25°C .

65 Son especialmente preferidos poli(tereftalatos de etileno) de cristalización rápida, es decir poli(tereftalatos de etileno) que según el método de DSC para isotermas de cristalización a 215°C presentan tiempos de cristalización en general inferiores a 15 minutos, preferiblemente inferiores a 5 minutos y con especial preferencia inferiores a 5 minutos.

Una cristalización rápida de los poli(tereftalatos de etileno) conforme a la invención se consigue preferiblemente por adición de agentes de cristalización al poli(tereftalato de etileno) en su preparación o a continuación, p.ej. por

ES 2 275 559 T3

mezclado en la masa fundida de poli(tereftalato de etileno). Como agentes de cristalización se utilizan preferiblemente sales metálicas de ácidos carboxílicos orgánicos, como p.ej. sales de metales alcalinos o alcalinotérreos del ácido benzoico o ácido benzoico sustituido.

5 Una parte del poli(tereftalato de etileno) puede reemplazarse por otros poliésteres termoplásticos, preferiblemente poli(tereftalato de butileno). En general se llega a reemplazar hasta 50% en peso, preferiblemente hasta 10, referido a poli(tereftalato de etileno), de poli(tereftalato de etileno) por otros poliésteres termoplásticos, preferiblemente poli(tereftalatos de alquileno).

10 Los poliésteres termoplásticos son productos de reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados reactivos (p.ej. ésteres dimetílicos o anhídridos) y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos y mezclas de estos productos de reacción.

15 Otros poliésteres termoplásticos preferidos lo representan poli(tereftalatos de alquileno) que se pueden preparar a partir de ácido tereftálico (o sus derivados reactivos) y dioles alifáticos o cicloalifáticos de 3 a 10 átomos de C por métodos conocidos (Kunststoff-Handbuch, vol. VIII, pág. 695 y sigs., Karl-Hanser Verlag, Munich, 1973).

20 Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos contienen al menos 80, preferiblemente 90% en moles, referido al ácido dicarboxílico, de restos de ácido tereftálico y al menos 80, preferiblemente al menos 90% en moles, referido al componente diol, de restos de butanodiol-1,4.

25 Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos pueden contener además de restos de ácido tereftálico hasta 20% en moles de restos de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos de 8 a 14 átomos de C o ácidos dicarboxílicos alifáticos de 4 a 12 átomos de C, como restos de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido azelaico, ácido ciclohexanodiacético.

30 Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos pueden contener además de restos de glicol de butanodiol-1,4 hasta 20% en moles de otros dioles alifáticos de 3 a 12 átomos de C o dioles cicloalifáticos de 6 a 21 átomos de C, p.ej. restos de propanodiol-1,3, 2-etilpropanodiol-1,3, neopentilglicol, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, ciclohexanodimetanol-1,4, 3-metilpentanodiol-2,4, 2-metilpentanodiol-2,4, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3 y -1,6,2-etilhexanodiol-1,3, 2,2-dietilpropanodiol-1,3, hexanodiol-2,5, 1,4-di-(β-hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxil-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis-(3-β-hidroxietoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (documentos DE-A 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

35 Los poli(tereftalatos de alquileno) pueden ramificarse - como ya se ha descrito anteriormente - igualmente introduciendo cantidades relativamente pequeñas de alcoholes 3- ó 4-hidroxílicos o ácidos carboxílicos 3- ó 4-básicos

40 Son especialmente preferidos poli(tereftalatos de alquileno) que se han preparado solo a partir de ácido tereftálico y sus derivados reactivos (p.ej. sus ésteres dialquílicos) y butanodiol-1,4 (poli(tereftalato de butileno)).

45 Son también poli(tereftalatos de alquileno) preferidos copoliésteres que se han preparado a partir de al menos dos de los componentes ácidos anteriormente indicados y/o de al menos dos de los componentes alcohol anteriormente indicados.

Los poli(tereftalatos de alquileno) poseen en general una viscosidad intrínseca de aprox. 0,3 a 1,5 dl/g, preferiblemente de 0,4 a 1,3 dl/g, respectivamente medida en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25°C.

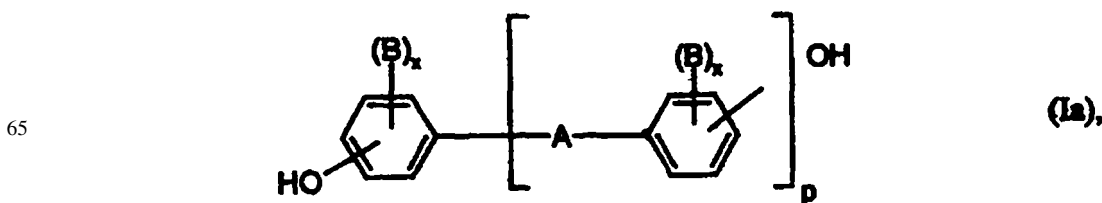
50 Como componente B las composiciones conforme a la invención contienen conforme a la invención un policarbonato o una mezcla de policarbonatos.

55 Son policarbonatos preferidos aquellos homopolicarbonatos y copolicarbonatos basados en los bisfenoles de fórmula general (I),



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

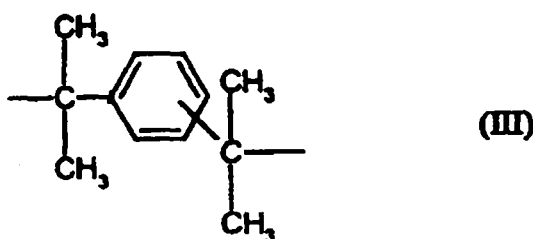
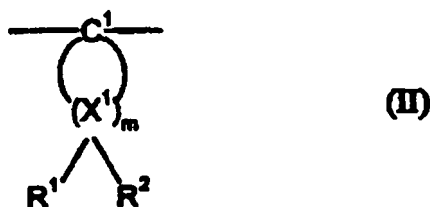
60 Preferiblemente son bisfenoles de fórmula (Ia)



en la que significan

A un enlace sencillo, alquileo C_1-C_5 , alquilideno C_2-C_5 , cicloalquilideno C_5-C_6 , -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, arileno C_6-C_{12} , al que pueden estar condensados otros anillos aromáticos que dado el caso contienen heteroátomos,

o un resto de fórmula (II) o (III)



B en cada caso alquilo C_1-C_{12} , preferiblemente metilo, halógeno, preferiblemente cloro y/o bromo

x en cada caso independientemente entre sí 0, 1 ó 2,

p 1 ó 0, y

R¹ y R² para cada X¹ individualmente elegible, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C_1-C_6 , preferiblemente metilo o etilo,

X¹ carbono y

m un número entero de 4 a 7, preferiblemente 4 ó 5, con la condición de que en al menos un átomo de X¹ R¹ y R² sean simultáneamente alquilo.

Son ejemplos de bisfenoles conforme a la fórmula general (I) bisfenoles que pertenecen a los siguientes grupos: dihidroxidifenilos, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos, indanobisfenoles, bis-(hidroxifenil)-sulfuros, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos y α,α' -bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos.

También son ejemplos de bisfenoles conforme a la fórmula general (I) derivados de los bisfenoles indicados que son accesibles por ejemplo por alquilación o halogenación en los anillos aromáticos de los bisfenoles indicados.

Son ejemplos de bisfenoles conforme a la fórmula general (I) en especial los compuestos siguientes: hidroquinona, resorcina, 4,4'-dihidroxidifenilo, bis-(4-hidroxifenil)sulfuro, bis-(4-hidroxifenil)sulfona, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfona, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-p/m-diisopropilbenceno, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-1-feniletano, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3-metilciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3-dimetilciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-4-metilciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (es decir bisfenol A), 2,2-bis-(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, α,α' -bis-(4-hidroxifenil)-o-diisopropilbenceno, α,α' -bis-(4-hidroxifenil)-m-diisopropilbenceno, (es decir bisfenol M), α,α' -bis-(4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno e indanobisfenol.

Son policarbonatos especialmente preferidos el homopolicarbonato basado en bisfenol A, el homopolicarbonato basado en 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y los copolicarbonatos basados en ambos monómeros bisfenol A y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

ES 2 275 559 T3

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

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

El 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y su preparación está descrita p.ej. en el documento US-A 4 982 014.

Los indanobisfenoles y su preparación están descritos por ejemplo en los documentos US-A 3 288 864, JP-A 60 035 150 y US-A 4 334 106. Los indanobisfenoles pueden prepararse por ejemplo a partir de isopropilfenol o de sus derivados o a partir de dímeros del isopropenilfenol o de sus derivados en presencia de un catalizador de Friedel-Craft en disolventes orgánicos.

Los policarbonatos pueden prepararse por procedimientos conocidos. Son procedimientos adecuados para la preparación de policarbonatos por ejemplo la preparación a partir de bisfenoles con fosgeno conforme al procedimiento de interfases o a partir de bisfenoles con fosgeno conforme al procedimiento en fase homogénea, al llamado procedimiento de la piridina, o a partir de bisfenoles con ésteres del ácido carbónico conforme al procedimiento de transesterificación en estado fundido. Estos procedimientos de preparación están descritos p.ej. en H. Schnell, "Chemistry and Physis of Polycarbonates", Polymer Reviews, vol. 9, págs. 31-76, Interscience Publishers, Nueva York, Londres, Sidney, 1964. Los procedimientos de preparación indicados están descritos también en D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, H. Nouvertne, "Polycarbonates" en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, volumen 11, segunda edición, 1988, páginas 648 a 718 y en U. Grigo, K. Kirchner y P.R. Müller, "Polycarbonate" en Becker, Braun, Kunststoff-Handbuch, volumen 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag Munich, Viena 1992, páginas 117 a 299 y en D.C. Prevorsek, B.T. Debona y Y. Kesten, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey 07960, "Synthesis of Poly(éstercarbonate) Copolymers" en Journal of Polymer Science., Polymer Chemistry Edition, vol. 19, 75-90 (1980).

El procedimiento de transesterificación en estado fundido está descrito en especial en H. Schnell, "Chemistry and Physis of Polycarbonates", Polymer Reviews, vol. 9, págs. 44 a 51, Interscience Publishers, Nueva York, Londres, Sidney, 1964, así como en los documentos DE-A 1 031 512, US-A 3 022 272, US-A 5 340 905 y US-A 5 399 659.

En la preparación de policarbonato se utilizan preferiblemente materias primas y coadyuvantes con un pequeño grado de impurezas. En especial en la preparación conforme al procedimiento de transesterificación en estado fundido los bisfenoles utilizados y los derivados del ácido carbónico utilizados deben estar exentos en lo posible de iones alcalinos e iones alcalinotérreos. Tales materias primas puras pueden obtenerse por ejemplo recristalizando, lavando o destilando los derivados del ácido carbónico, por ejemplo los ésteres del ácido carbónico, y los bisfenoles.

Los policarbonatos adecuados conforme a la invención tienen preferiblemente una media ponderada de la masa molar (M_w), que puede determinarse p.ej. por ultracentrifugación o medición de la dispersión de la luz, de 10.000 a 200.000 g/mol. Con especial preferencia tienen una media ponderada de la masa molar de 12.000 a 80.000 g/mol, con especial preferencia de 20.000 a 35.000 g/mol.

La masa molar media de los policarbonatos conforme a la invención puede ajustarse por ejemplo de modo conocido mediante una correspondiente cantidad de interruptores de cadena. Los interruptores de cadena pueden utilizarse solos o como mezcla de distintos interruptores de cadena.

Son interruptores de cadena adecuados tanto monofenoles como también ácidos monocarboxílicos. Son monofenoles adecuados p.ej. el fenol, p-clorofenol, p-terc-butilfenol, cumilfenol o 2,4,6-tribromofenol, así como alquilfenoles de cadena larga, como p.ej. el 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol o monoalquilfenoles o dialquilfenoles con un total de 8 a 20 átomos de C en los substituyentes alquilo, como p.ej. 3,5-di-terc-butilfenol, p-terc-octilfenol, p-dodecilfenol, 2-(3,5-dimetil-heptil)-fenol o 4-(3,5-dimetil-heptil)-fenol. Son ácidos monocarboxílicos adecuados el ácido benzoico, ácidos alquilbenzoicos y ácidos halogenobenzoicos.

Son interruptores de cadena preferidos el fenol, p-terc-butilfenol, 4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenol y cumilfenol.

La cantidad de interruptores de cadena asciende preferiblemente a entre 0,25 y 10% en moles, referida a la suma de los bisfenoles correspondientemente utilizados.

Los policarbonatos adecuados conforme a la invención pueden ramificarse de modo conocido, es decir, preferiblemente introduciendo ramificadores trifuncionales o más que trifuncionales. Son ramificadores adecuados p.ej. aquellos con tres o más de tres grupos fenólicos o aquellos con tres o más de tres grupos ácido carboxílico.

ES 2 275 559 T3

Son ramificadores adecuados por ejemplo floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hepteno-2, 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-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil]propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, 2,6-bis-(2-hidroxil-5'-metil-bencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tereftalato de hexa-(4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenilo), tetra-(4-hidroxifenil)-metano, tetra-(4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenoxi)-metano y 1,4-bis-(4',4''-dihidroxitriifenil)-metilbenceno así como el ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido trimesínico, cloruro cianúrico, 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol, tricloruro del ácido trimesínico y α,α',α'' -tris-(4-hidroxifenol)-1,3,5-triisopropilbenceno.

Son ramificadores preferidos el 1,1,1-tris-(4-hidroxifenil)-etano y el 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

La cantidad de los ramificadores a utilizar dado el caso alcanza preferiblemente de 0,05% en moles a 2% en moles, referida a los moles de bisfenoles utilizados.

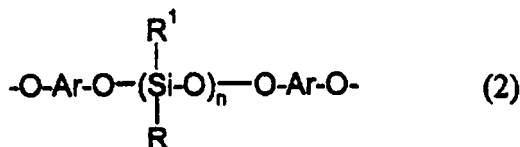
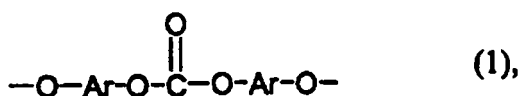
Los ramificadores, por ejemplo en el caso de la preparación del policarbonato conforme al procedimiento de interfases, pueden disponerse con los bisfenoles y los interruptores de cadena en la fase acuosa alcalina, o adicionarse disueltos en un disolvente orgánico junto con los derivados del ácido carbónico. En el caso del procedimiento de transesterificación los ramificadores se dosifican preferiblemente junto con los compuestos dihidroxiaromáticos o bisfenoles.

Los catalizadores preferidos a utilizar en la preparación del policarbonato conforme al procedimiento de transesterificación en estado fundido son las sales de amonio y sales de fosfonio conocidas de la literatura (véanse por ejemplo los documentos US-A 3 442 864, JP-A-14742/72, US-A 5 399 659 y DE-A 19 539 290).

También se pueden utilizar copolicarbonatos. Son copolicarbonatos en el sentido de la invención en especial copolímeros de bloques de polidiorganosiloxano-policarbonato cuya media ponderada de la masa molar (M_w) alcance preferiblemente de 10.000 a 200.000 g/mol, con especial preferencia de 20.000 a 80.000 g/mol (determinada por cromatografía de exclusión molecular tras calibrado previo por medición de la dispersión de la luz o ultracentrifugación). El contenido de unidades estructurales carbonato aromáticas en los copolímeros de bloques polidiorganosiloxano-policarbonato alcanza preferiblemente de 75 a 97,5% en peso, con especial preferencia de 85 a 97% en peso. El contenido de unidades estructurales polidiorganosiloxano en los copolímeros de bloques polidiorganosiloxano-policarbonato alcanza preferiblemente de 25 a 2,5% en peso, con especial preferencia de 15 a 3% en peso. Los copolímeros de bloques polidiorganosiloxano-policarbonato pueden prepararse por ejemplo partiendo de polidiorganosiloxanos que contienen grupos terminales α,ω -bishidroxiariloxi con un grado medio de polimerización de preferiblemente $P_n = 5$ a 100, con especial preferencia $P_n = 20$ a 80.

Los copolímeros de bloques polidiorganosiloxano-policarbonato también pueden ser una mezcla de copolímeros de bloques polidiorganosiloxano-policarbonato con policarbonatos termoplásticos habituales que carecen de grupos polisiloxano, alcanzando el contenido total de unidades estructurales polidiorganosiloxano en esta mezcla preferiblemente de 2,5 a 25% en peso.

Tales copolímeros de bloques polidiorganosiloxano-policarbonato se caracterizan por contener en la cadena del polímero por una parte unidades de estructura carbonato aromática (1) y por otra parte polidiorganosiloxanos (2) que contienen grupos terminales ariloxi,



en los que

Ar son restos aromáticos difuncionales iguales o distintos y

R y R¹ son iguales o distintos y significan alquilo lineal, alquilo ramificado, alqueno, alquilo lineal halogenado, alquilo ramificado halogenado, arilo o arilo halogenado, preferiblemente metilo, y

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

ES 2 275 559 T3

Alquilo es en la anterior fórmula (2) preferiblemente alquilo C₁-C₂₀, alqueno es en la anterior fórmula (2) preferiblemente alqueno C₂-C₆, arilo es en la anterior fórmula (2) preferiblemente arilo C₆-C₁₄. Halogenado significa en la fórmula anterior parcial o totalmente clorado, bromado o fluorado.

5 Son ejemplos de alquilos, alquenos, arilos, alquilos halogenados y arilos halogenados metilo, etilo, propilo, n-butilo, terc-butilo, vinilo, fenilo, naftilo, clorometilo, perfluorobutilo, perfluorooctilo y clorofenilo.

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

10 Pueden prepararse copolímeros de bloques polidiorganosiloxano-policarbonato preferidos p.ej. haciendo reaccionar polidiorganosiloxanos que contienen grupos terminales α,ω -bishidroxiariloxi junto con otros bisfenoles, dado el caso cutilizando ramificadores en cantidades habituales, p.ej. por el procedimiento de interfases (como por ejemplo se describe en H. Schnell, "Chemistry and Physis of Polycarbonates", Polymer Reviews, vol. 9, págs. 31-76, Interscience Publishers, Nueva York, Londres, Sidney, 1964). Los polidiorganosiloxanos que contienen grupos terminales α,ω -bishidroxiariloxi utilizados como productos de partida para esta síntesis y su preparación están descritos por ejemplo en el documento US-A 3 419 634.

20 A los policarbonatos se les puede añadir en la masa fundida o aplicar sobre la superficie aditivos habituales como p.ej. agentes de desmoldeo. Preferiblemente los policarbonatos utilizados contienen ya agentes de desmoldeo antes del mezclado con los otros componentes de las masas de moldeo conforme a la invención.

25 Como componente C) las composiciones conforme a la invención contienen un o una mezcla de dos o más polímeros de injerto distintos con una base de injerto basada en acrilatos con una temperatura de transición vítrea inferior a -5°C (tales polímeros de injerto se designan en general como cauchos de acrilato y son conocidos para el técnico en la materia) o un o una mezcla de dos o más polímeros de bloques elásticos distintos, en especial copolímeros de dos o tres bloques basados en compuestos aromáticos vinílicos y dienos, o mezclas de polímeros de injerto y polímeros de bloques elásticos.

30 El componente C) conforme a la invención comprende copolímeros de injerto con propiedades elásticas de caucho que esencialmente pueden obtenerse a partir de al menos 2 de los siguientes monómeros: ésteres de ácido (met)acrílico con 1 a 18 átomos de C en el componente alcohol, cloropreno, butadieno-1,3, isopreno, estireno, acrilonitrilo, etileno, propileno y acetato de vinilo, conteniendo la base de injerto al menos un éster de ácido (met)acrílico, o sea polímeros como los descritos p.ej. en "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), vol. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, pág. 393-406 y en C.B. Bucknall, "Thougened Plastics", Appl. Science Publishers, Londres 1977.

Los polímeros C) preferidos están parcialmente reticulados y poseen contenidos de gel de más de 5% en peso, preferiblemente 20% en peso, preferentemente de más de 40% en peso, en especial de más de 60% en peso.

40 Son polímeros C) preferidos polímeros de injerto que contienen

C.1) 95 a 5, preferiblemente 10 a 80% en peso, referido a componente C, de aplicación de injerto basada en al menos un monómero polimerizable etilénicamente insaturado como monómero de injerto y

45 C.2) 5 a 95, preferiblemente 20 a 90% en peso, referido a componente C, de caucho de acrilato con una temperatura de transición vítrea < -10°C, preferiblemente < -20°C como base de injerto.

50 Los cauchos de acrilato conforme a C.2 son preferiblemente polímeros de ésteres de ácido acrílico o ésteres de ácido metacrílico, dado el caso con hasta 40% en peso, referido a C.2, de otros monómeros polimerizables etilénicamente insaturados. A los ésteres de ácido acrílico o ésteres de ácido metacrílico preferidos pertenecen ésteres de alquilo C₁-C₈, en especial ésteres de metilo, etilo, butilo, n-octilo y 2-etilhexilo así como ésteres de halogenoalquilo, preferiblemente ésteres de halogenoalquilo C₁-C₈, como acrilato de cloroetilo, así como mezclas de estos monómeros.

55 Son ésteres de ácido acrílico o ésteres de ácido metacrílico preferiblemente ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico con alcoholes monohidroxílicos de 1 a 18 átomos de C. Son especialmente preferidos el éster metílico, el éster etílico y el éster propílico del ácido metacrílico, el acrilato de n-butilo, el acrilato de t-butilo y el metacrilato de t-butilo.

60 Los monómeros de injerto de la aplicación de injerto C.1 se seleccionan preferiblemente de al menos un monómero, preferiblemente 2 o 3 monómeros, del grupo constituido por estireno, α -metilestireno, estirenos substituidos en el núcleo con halógeno o metilo, ésteres de alquilo C₁-C₈ de ácido (met)acrílico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, anhídrido maleico, maleimidias alquil C₁-C₄ o fenil-N-substituidas o mezclas de los mismos.

Los copolímeros de injerto C) especialmente preferidos comprenden polímeros de injerto de:

65 C.1) 5 a 95, preferiblemente 10 a 80, en especial 30 a 80 partes en peso, de una mezcla de

ES 2 275 559 T3

C.1.1 50 a 99, preferiblemente 65 a 90% en peso, de metacrilato de metilo, estireno, α -metilestireno, estirenos sustituidos en el núcleo con halógeno o metilo o mezclas de estos compuestos y

C.1.2 1 a 50, preferiblemente 35 a 10% en peso, de metacrilato de metilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, anhídrido maleico, maleimidias alquil C₁-C₄ o fenil-N-sustituidas o mezclas de estos compuestos sobre

C.2) 5 a 95, preferiblemente 20 a 90, en especial 20 a 70 partes en peso, de un polímero de base acrilato de alquilo con una temperatura de transición vítrea inferior a -10°C, preferiblemente menor de -20°C,

dando la suma de las partes en peso de C.1) y C.2) 100.

En especial son copolímeros de injerto D) preferidos los que pueden obtenerse por reacción de injerto de

α 10 a 70, preferiblemente 15 a 50, en especial 20 a 40% en peso, referido a copolímero de injerto C, de al menos un éster de ácido (met)acrílico ó 10 a 70, preferiblemente 15 a 50, en especial 20 a 40% en peso, de una mezcla de 10 a 50, preferiblemente 20 a 35% en peso, referido a la mezcla, de acrilonitrilo o éster de ácido (met)acrílico y 50 a 90, preferiblemente 65 a 80% en peso, referido a la mezcla, de estireno, como aplicación de injerto C.1 sobre

β 30 a 90, preferiblemente 50 a 85, en especial 60 a 80% en peso, referido a copolímero de injerto C), de una base de injerto C.2) que contiene 70 a 100% en peso de al menos un acrilato de alquilo con 1 a 8 átomos de C en el resto alquilo, preferiblemente acrilato de n-butilo y/o acrilato de metil-n-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo, en especial acrilato de n-butilo como único acrilato de alquilo, 0 a 30, preferiblemente 0 a 15% en peso de otro monómero copolimerizable monoetilénicamente insaturado, como butadieno, isopreno, estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo o vinilmetiléter o sus mezclas, 0 a 5% en peso de un monómero copolimerizable polifuncional, preferiblemente di- y trifuncional, que provoca la reticulación, estando referidos los datos en peso al peso total de la base de injerto.

Son polímeros de injerto C) preferidos bases C.2) injertadas p.ej. con ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico y/o estireno y/o acrilonitrilo. Son especialmente preferidos como base de injerto C.2) cauchos de acrilato basados en acrilato de n-butilo.

Son polímeros de injerto C) especialmente preferidos en especial aquellos que contienen menos de 5% en peso de unidades de poliestireno, preferiblemente menos de 1% en peso de unidades de poliestireno, referido al peso total del injerto y con muy especial preferencia ninguna unidad de poliestireno.

El componente C) puede ser también una mezcla de distintos copolímeros de injerto.

La proporción de gel de la base de injerto β alcanza en general al menos el 20% en peso, preferiblemente el 40% en peso (medido en tolueno) y el grado de injerto G en general es de 0,15 a 0,55.

El diámetro medio de partícula del polímero de injerto C) es de preferiblemente 0,01 a 2 μm , con especial preferencia de 0,1 a 0,6, en especial de 0,2 a 0,4 μm .

El diámetro medio de partícula se determina por ejemplo en fotografías en microscopio electrónico (TEM) de secciones ultrafinas de las masas de moldeo conforme a la invención tratadas con OsO₄ y RuO₄ por medición de una cantidad representativa (aprox. 50) de partículas.

El tamaño medio de partícula d_{50} determinado por ultracentrifugación (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) es el diámetro por encima y por debajo del cual se encuentran respectivamente el 50% de las partículas. El tamaño medio de partícula d_{50} de los polímeros de injerto C) alcanza preferiblemente de 0,1 a 0,6 μm .

El contenido de gel de la base de injerto C.2 se determina a 25°C en dimetilformamida (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I y II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

El grado de injerto G designa la relación en peso entre los monómeros de injerto injertados y la base de injerto y es adimensional.

Para la reticulación pueden copolimerizarse monómeros con más de un doble enlace polimerizable. Son ejemplos preferidos de monómeros reticulantes ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados de 3 a 8 átomos de C y alcoholes insaturados monohidroxílicos de 3 a 12 átomos de C o polioles saturados con 2 a 4 grupos OH y 2 a 20 átomos de C, como p.ej. dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo; compuestos heterocíclicos poliinsaturados, como p.ej. cianurato de trivinilo y trialilo; compuestos vinílicos polifuncionales, como di- y trivinilbencenos; pero también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo. Son monómeros reticulantes preferidos el metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que presentan al menos 3 grupos etilénicamente insaturados. Son monómeros reticulantes especialmente preferidos los monómeros cíclicos cianurato de trialilo, isocianurato de

ES 2 275 559 T3

trialilo, cianurato de trivinilo, triacriloilhexahidro-s-triazina, trialilbencenos, éster de ácido acrílico del triclododecenil-alcohol.

La cantidad de los monómeros reticulantes alcanza preferiblemente de 0,02 a 5, en especial de 0,05 a 2% en peso, referida a la base de injerto C.2.

En el caso de monómeros reticulantes cíclicos con al menos 3 grupos etilénicamente insaturados es ventajoso limitar la cantidad a menos de 1% en peso de la base de injerto C.2.

Los polímeros de injerto C) pueden prepararse por procedimientos conocidos como procedimientos en masa, suspensión, emulsión o masa-suspensión.

Puesto que como es sabido en la reacción de injerto los monómeros de injerto no se injertan necesariamente totalmente en la base de injerto, por polímeros de injerto C) se entiende conforme a la invención también aquellos productos obtenidos por polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto.

Los polímeros de injerto C) se utilizan preferiblemente en forma compactada.

El componente C) conforme a la invención comprende además polímeros de bloques con propiedades elásticas de caucho, en especial por ejemplo copolímeros de dos (A-B) y tres (A-B-A) bloques. Los copolímeros de bloques del tipo A-B y A-B-A pueden presentar un comportamiento típico de elastómeros termoplásticos. Los copolímeros de bloques preferidos del tipo A-B y A-B-A contienen uno o dos bloques vinilaromáticos (preferiblemente basados en estireno) y un bloque de caucho (preferiblemente un bloque de caucho diénico, en especial un bloque de polibutadieno o isopreno), que dado el caso pueden estar parcial o totalmente hidrogenados.

Copolímeros de bloques del tipo A-B y A-B-A están descritos p.ej. en los documentos US-A 3 078 254, 3 402 159, 3 297 793, 3 265 765 y 3 594 452 y en el documento GB-A 1 264 741. Son ejemplos típicos de copolímeros de bloques del tipo A-B y A-B-A: poliestireno-polibutadieno (SBR), poliestireno-poli(etileno-propileno), poliestireno-poliisopreno, poli(α -metilestireno)-polibutadieno, poliestireno-polibutadieno-poliestireno (SBR), poliestireno-poli(etileno-propileno)-poliestireno, poliestireno-poliisopreno-poliestireno y poli(α -metilestireno)-polibutadieno-poli(α -metilestireno), así como versiones hidrogenadas de los mismos como por ejemplo y preferiblemente poliestireno-polibutadieno-poliestireno hidrogenado (SEBS) y poliestireno-poliisopreno hidrogenado (SEP). El uso de correspondientes copolímeros de bloques hidrogenados dado el caso mezclados con los precursores no hidrogenados como modificadores de la resiliencia está descrito por ejemplo en los documentos DE-A 2 750 515, DE-A 2 434 848, DE-A 038 551, EP-A 0 080 666 y WO 83/01254. Al contenido de los documentos indicados se hace con esto expresa referencia.

Igualmente pueden utilizarse mezclas de los polímeros de bloques mencionados.

Son especialmente preferidos copolímeros de bloques parcial o totalmente hidrogenados, siendo especialmente preferidos el poliestireno-polibutadieno-poliestireno hidrogenado (SEBS) y el poliestireno-poliisopreno hidrogenado (SEP).

Tales polímeros de bloques del tipo A-B y A-B-A pueden adquirirse comercialmente de diversos proveedores, como p.ej. de Phillips Petroleum bajo el nombre comercial SOLPRENE, de Shell Chemical Co. bajo el nombre comercial KRATON, de Dexco bajo el nombre comercial VECTOR y de Kuraray bajo el nombre comercial SEPTON.

Como componente D las masas de moldeo termoplásticas conforme a la invención contienen una o una mezcla de dos o mas cargas minerales distintas basadas en talco con un tamaño de grano superior d_{97} menor que $50 \mu\text{m}$. En el caso de que el componente C sea un copolímero de bloques las mezclas contienen la carga mineral en especial en una cantidad de 1,5 a 34, con muy especial preferencia en una cantidad de 1,5 a 25 partes en peso.

Como cargas minerales basadas en talco en el sentido de la invención se consideran todas las cargas en forma de partículas que el técnico en la materia asocia con talco o talcum. Igualmente se consideran todas las cargas en forma de partículas que se ofertan comercialmente y cuyas descripciones de producto contienen como propiedades caracterizadoras los términos talco o talcum.

Son preferidas cargas minerales que presentan un contenido de talco conforme a la norma DIN 55920 superior al 50% en peso, preferiblemente superior al 80% en peso, con especial preferencia superior al 95% en peso y con particular preferencia superior al 98% en peso referido a la masa total de la carga.

Las cargas minerales pueden también ser tratadas superficialmente. Pueden aprestarse con un sistema de encolado adecuado que por ejemplo contenga un adhesivo o sistema adhesivo p.ej. basado en silanos.

Las cargas en forma de partículas tienen preferiblemente un tamaño de partícula o grano superior d_{97} inferior a 25, con especial preferencia inferior a 10 y con particular preferencia inferior a $6 \mu\text{m}$. Como tamaño de grano medio d_{50} se escoge preferiblemente un valor inferior a 6, con especial preferencia inferior a 2 y con particular preferencia inferior a $1 \mu\text{m}$. Los valores d_{97} y d_{50} de las cargas D se determinan conforme al análisis de sedimentación SEDIGRAPH D 5 000 ó conforme al análisis granulométrico según DIN 66 165.

ES 2 275 559 T3

La relación de aspecto media (diámetro a grosor) de las cargas en forma de partículas se encuentra preferiblemente en el intervalo de 1 a 100, con especial preferencia de 2 a 25, y con particular preferencia de 5 a 25, determinada por fotografías en microscopio electrónico de secciones ultrafinas de los productos acabados y medición de una cantidad representativa (aprox. 50) de partículas de la carga.

5

Las cargas pueden presentar, debido al procesamiento para formar la masa de moldeo o el cuerpo de moldeo, en la masa de moldeo o el cuerpo de moldeo un valor d_{97} ó d_{50} inferior al de las cargas originalmente utilizadas.

Los diámetros de partícula en el producto acabado pueden determinarse a este respecto por ejemplo por fotografías tomadas en microscopio electrónico de secciones finas de la mezcla del polímero y tomando para la evaluación al menos 25, preferiblemente al menos 50 partículas de la carga.

Las composiciones conforme a la invención pueden contener además aditivos habituales, que pueden añadirse en general en una cantidad de hasta 15, preferiblemente de 0,01 a 10, con especial preferencia de 0,05 a 5, con particular preferencia de 0,1 a 3% en peso, referida al peso total de las masas de moldeo.

15

Se consideran todos los aditivos habituales como p.ej. estabilizadores (por ejemplo estabilizadores frente a UV, termoestabilizadores), antiestáticos, coadyuvantes de fluencia, agentes de desmoldeo, aditivos ignífugos, emulsionantes, agentes de nucleación, plastificantes, lubricantes, aditivos reductores del valor del pH (p.ej. compuestos que contienen grupos carboxilo), aditivos para aumentar la conductividad, colorantes y pigmentos. Los aditivos indicados y otros adecuados están descritos por ejemplo en Gächter, Müller, Kunststoff-Additive, 3ª edición, Hanser-Verlag, Munich, Viena, 1989. Los aditivos pueden utilizarse solos o mezclados o en forma de mezclas madre. Los aditivos pueden añadirse a la mezcla y/o aplicarse sobre la superficie.

20

Como estabilizadores pueden utilizarse por ejemplo fenoles y/o fosfitos con impedimento estérico, hidroquinonas, aminas secundarias aromáticas como difenilaminas, resorcinas substituidas, salicilatos, benzotriazoles y benzofenonas, así como distintos representantes substituidos de estos grupos y sus mezclas.

25

Como pigmentos pueden utilizarse p.ej. dióxido de titanio, azul ultramar, óxido de hierro, negro de humo, ftalocianinas, quinacridonas, perilenos, nigrosina y antraquinonas.

30

Como agentes de nucleación pueden utilizarse p.ej. fenilfosfinato de sodio, óxido de aluminio, dióxido de silicio así como preferiblemente talco y los otros agentes de nucleación anteriormente descritos.

Como lubricantes y agentes de desmoldeo pueden utilizarse ceras estéricas, estearato de pentaeritrita (PETS), ácidos grasos de cadena larga (p.ej. ácido esteárico o ácido behénico), sus sales (p.ej. estearato de Ca o Zn) así como derivados amida (p.ej. etilen-bisestearilamida) o ceras montañas (mezclas de ácidos carboxílicos saturados de cadena lineal con longitudes de cadena de 28 a 32 átomos de C) así como ceras de polietileno o polipropileno de bajo peso molecular.

35

Como plastificantes pueden utilizarse por ejemplo éster dioctílico del ácido ftálico, éster dibencílico del ácido ftálico, éster butilbencílico del ácido ftálico, aceites de hidrocarburos, N-(n-butil)benzenosulfonamida.

40

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

45

Como agentes ignífugos pueden utilizarse compuestos halogenados orgánicos de uso comercial con sinergistas o compuestos nitrogenados orgánicos o compuestos de fósforo orgánicos/inorgánicos de uso comercial solos o mezclados. También pueden utilizarse aditivos ignífugos minerales como hidróxido de magnesio o hidratos de carbonato de Ca-Mg (p.ej. documento DE-OS 4 236 122). Como compuestos que contienen halógenos, en especial bromados y clorados, son de mencionar a modo de ejemplo: etilen-1,2-bistetraclorobisfenol A, resina de tetraclorobisfenol A epoxidado, oligocarbonato de tetraclorobisfenol A, oligocarbonato de tetraclorobisfenol A, pentabromopoliacrilato, poliestireno bromado. Como compuestos de fósforo orgánicos son adecuados los compuestos de fósforo conforme al documento WO98/17720 (PCT/EP/05705), p.ej. fosfato de trifenilo (TPP), bis-difenilfosfato de resorcinol incluidos oligómeros así como bis-difenilfosfato de bisfenol A incluidos oligómeros (véanse p.ej. los documentos EP-A 363 608 y EP-A 640 655), fosfato de melamina, pirofosfato de melamina, polifosfato de melamina y sus mezclas. Como compuestos nitrogenados se consideran en especial melamina y cianurato de melamina. Como sinergistas son adecuados p.ej. compuestos de antimonio, en especial trióxido de antimonio y pentóxido de antimonio, compuestos de cinc, compuestos de estaño como p.ej. estannato de estaño y boratos. Pueden añadirse formadores de carbono y polímeros de tetrafluoroetileno. Los agentes ignífugos se utilizan, dado el caso con un sinergista, como compuestos de antimonio, y agentes antigoteo en general en una cantidad de hasta 30, preferiblemente 20% en peso (referida a la composición total).

50

55

60

Como sustancias accesorias pueden añadirse también a la mezcla sustancias reforzantes, p.ej. en forma de fibras de vidrio.

65

ES 2 275 559 T3

Son además objeto de la invención un procedimiento para la preparación de las composiciones, el uso de la composición conforme a la invención para la fabricación de productos semiacabados y piezas de moldeo así como los productos semiacabados y piezas de moldeo fabricados con ellas.

5 La preparación de las composiciones conforme a la invención se realiza conforme a procedimientos conocidos de por sí por mezcla de los componentes. Puede ser ventajoso mezclar previamente distintos componentes. Preferiblemente la mezcla de los componentes A a D así como de otros ingredientes se realiza a temperaturas de 220 a 330°C mediante amasado, extrusión o laminado conjunto de los componentes.

10 Las composiciones conforme a la invención pueden procesarse por procedimientos habituales para formar productos semiacabados o piezas de moldeo de todo tipo. Como ejemplos de procedimientos de procesamiento son de mencionar procedimientos de extrusión y procedimientos de fundición inyectada. Como ejemplos de productos semiacabados son de mencionar láminas y planchas.

15 Las piezas de moldeo pueden ser pequeñas o grandes y utilizarse para aplicaciones exteriores o interiores. Preferiblemente se fabrican piezas de moldeo grandes para la construcción de vehículos, en especial para el sector del automóvil. En especial, a partir de las masas de moldeo conforme a la invención pueden fabricarse piezas exteriores de carrocería como p.ej. guardabarros, tapas de maleteros, capós, parachoques, superficies de carga, cubiertas para superficies de carga, techos de automóvil u otros componentes de carrocería.

20 También pueden encontrarse piezas de moldeo o productos semiacabados a partir de las masas de moldeo/composiciones conforme a la invención en combinación con otros materiales como p.ej. metales o plástico. Tras un eventual lacado de p.ej. piezas exteriores de carrocería las capas de laca pueden encontrarse directamente sobre las masas de moldeo conforme a la invención y/o sobre los materiales utilizados en combinación. Las masas de moldeo conforme a la invención o las piezas de moldeo/productos semiacabados fabricados a partir de las masas de moldeo conforme a la invención pueden utilizarse por técnicas habituales de unión y ensamblado de varios componentes o piezas como p.ej. coextrusión, retroinyección de láminas, inyección envolvente de piezas intercaladas, encolado, soldadura, atornillado o grapado en combinación con otros materiales o por sí solos para la fabricación de piezas acabadas como p.ej. piezas exteriores de carrocería.

30 Las masas de moldeo conforme a la invención pueden utilizarse también para otras numerosas aplicaciones. Por ejemplo es de mencionar el uso en la electrotecnia, en el sector de la construcción o en el de almacenamiento de datos. En los campos de aplicación indicados pueden utilizarse piezas de moldeo de las masas de moldeo conforme a la invención por ejemplo como cubiertas de lámparas, como carretes de bobinas, como placas de seguridad, como material de carcasa para aparatos electrónicos, como material de carcasa para aparatos domésticos, como planchas para la fabricación de cubiertas.

40 Las composiciones conforme a la invención se caracterizan por una sobresaliente termorresistencia de forma y termoestabilidad de forma. Las composiciones conforme a la invención presentan además una inesperadamente baja reducción de la resiliencia a bajas temperaturas. Además de lo anterior, estas cumplen elevados requisitos relativos a estabilidad en el procesamiento, fluidez en estado fundido, tenacidad, tenacidad a baja temperatura, rigidez, dilatación térmica, calidad superficial, capacidad de ser lacadas, resistencia a los productos químicos y resistencia a los carburantes.

45 Ejemplos

Componente A

50 Poli(tereftalato de etileno) tipo 1: Se trata de un poli(tereftalato de etileno) con una viscosidad intrínseca VI de aprox. 0,69 cm³/g y un tiempo de cristalización isoterma a 215°C de aprox. 7 minutos.

Poli(tereftalato de etileno) tipo 2: Se trata de un poli(tereftalato de etileno) con una viscosidad intrínseca VI de aprox. 0,73 cm³/g y un tiempo de cristalización isoterma a 215°C de aprox. 3 minutos.

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

La determinación del tiempo de cristalización isoterma de PET por el método de DSC (differential scanning calorimetry, calorimetría de barrido diferencial) se realizó con un calorímetro de barrido diferencial PERKIN ELMER DSC 7 (peso introducido aprox. 10 mg, crisoles perforados de Al) con el siguiente programa de temperaturas:

- 60 1. Calentamiento de 30°C a 290°C a 40°C/min,
2. 5 min. de isoterma a 290°C,
3. Enfriamiento de 290° a 215°C a 160°C/min,
- 65 4. 30 min. de isoterma a 215°C (temperatura de cristalización).

El software de evaluación fue el PE Thermal Analysis 4.00.

ES 2 275 559 T3

Componente B

Policarbonato lineal (Makrolon 2805 de Bayer AG, Leverkusen, Alemania) basado en bisfenol A con una viscosidad η_{rel} de aprox. 1,29 (condiciones de medición: 5 g de policarbonato por litro de cloruro de metileno, 25°C) y un peso molecular M_w de aprox. 29.000 g/mol (determinado por métodos de GPC frente a patrón de policarbonato).

Componente C

En el caso del polímero de injerto de acrilato utilizado se trata de Paraloid EXL 2300 de Rohm und Haas Deutschland GmbH, Frankfurt.

En el caso de los copolímeros de bloques utilizados se trata de Kraton G 1651 (SEBS, tipo 1) y Kraton G 1702 (SEP, tipo 2) de Shell Chemical.

15 Componente D

Talco tipo 1: Se trata de Tital 5 de Incemin AG (Suiza) con un valor d_{50} de aprox. 0,9 μm y un valor d_{97} inferior a 5 μm .

20 Talco tipo 2: Se trata de Naintsch A 10 de Naintsch Mineralwerk (Austria) con un valor d_{50} de aprox. 2,2 μm y un valor d_{97} inferior a 10 μm .

Talco tipo 3: Se trata de Naintsch A 60 de Naintsch Mineralwerk (Austria) con un valor d_{50} de aprox. 12 μm y un valor d_{97} inferior a 80 μm .

25 Los valores d_{50} y d_{97} se determinaron por mediciones de distribución granulométrica conforme a Sedigraph 5000 D o análisis granulométrico según DIN 66 165.

Como aditivos se utilizaron estabilizadores, agentes de nucleación y agentes de desmoldeo habituales.

30 Los mezclados se realizaron en un extrusor de doble husillo del tipo ZSK32 (Werner und Pfeleiderer) a temperaturas de la masa de 250 a 290°C.

35 Las probetas se inyectaron en una máquina de fundición inyectada del tipo Arburg 320-210-500 a temperaturas de masa de 260 a 280°C y temperaturas de molde de 70 a 90°C.

Los ensayos de las masas de moldeo conforme a la invención se realizaron conforme a los siguientes métodos:

40 Vicat B: Termoestabilidad de forma o termorresistencia de forma conforme a DIN ISO 306/B 120 en aceite de silicona.

HDT A: Termoestabilidad de forma o termorresistencia de forma conforme a DIN ISO 75-2 método Af.

45 Resiliencia Izod: Tenacidad conforme a ISO 180 método 1 U.

Módulo de tracción: Rigidez conforme a DIN/EN/ISO 527-2/1A.

Alargamiento de rotura: Ductilidad determinada conforme a DIN/EN/ISO 527-2/1A.

50 Coeficiente de dilatación térmica longitudinal: Determinado conforme a DIN 53 752/B en el intervalo de temperaturas de 0 a 55°C.

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

55 Calidad superficial: Determinación de la calidad superficial por dictamen óptico. ++ significa una superficie agradable, lisa, que puede lacarse muy bien.

La composición y propiedades de las masas de moldeo termoplásticas conforme a la invención están expuestas en las tablas 1 a 5.

60 De las tablas 1 a 5 se desprende que las masas de moldeo conforme a la invención presentan una sobresaliente termorresistencia de forma/termoestabilidad de forma (Vicat B, HDT A) y una inesperadamente baja reducción de la resiliencia a bajas temperaturas (resiliencia Izod).

65 Además de esto, las masas de moldeo termoplásticas cumplen los requisitos exigidos a piezas exteriores de carrocería de gran superficie relativos a rigidez (módulo de tracción), ductilidad (alargamiento de rotura), dilatación térmica (coeficiente de dilatación térmica lineal), fluidez en estado fundido (MVR) y capacidad de ser lacadas (calidad superficial).

ES 2 275 559 T3

TABLA 1

Ejemplo		1	2	3
Policarbonato	[%]	40	40	40
Poli(tereftalato de etileno), tipo 2	[%]	29,2	24,2	19,2
Caucho de injerto	[%]	10	15	20
Talco, tipo 1	[%]	20	20	20
Aditivos	[%]	0,8	0,8	0,8
Vicat B	[°C]	143	140	134
HDT A	[°C]	111	111	109
Resiliencia Izod a 23°C	[kJ/m ²]	77	116	119
Resiliencia Izod a -10°C	[kJ/m ²]	80	67	123
Resiliencia Izod a -20°C	[kJ/m ²]	70	69	92
Módulo de tracción	[MPa]	4500	3940	3560
Alargamiento de rotura	[%]	8	14	13
Coefficiente de dilatación térmica longitudinal (l/t)	[10 ⁻⁶ /K]	54/84	44/76	41/66
MVR (280°C/2,16 kg)	[cm ³ /10min]	9	4	2
Calidad superficial		++	++	++

l/t = longitudinal/transversal

s.r. = sin rotura

ES 2 275 559 T3

TABLA 2

	Ejemplo		4	5	6	7
5	Policarbonato	[%]	50	50	50	50
10	Poli(tereftalato de etileno), tipo 1	[%]	27,1	22,1	17,1	12,1
	Caucho de injerto	[%]	12	12	12	12
15	Talco, tipo 1	[%]	10	15	20	- 25
	Aditivos	[%]	0,9	0,9	0,9	0,9
20	Vicat B	[°C]	140	142	140	138
	HDT A	[°C]	101	106	118	120
25	Resiliencia Izod a 23°C	[kJ/m ²]	s.r.	49	62	81
	Resiliencia Izod a -10°C	[kJ/m ²]	-	59	59	87
30	Resiliencia Izod a -20°C	[kJ/m ²]	s.r.	53	62	55
	Módulo de tracción	[MPa]	3000	3630	4040	4190
35	Alargamiento de rotura	[%]	47	6	8	7
	Coefficiente de dilatación térmica longitudinal (l/t)	[10 ⁻⁶ /K]	59/85	54/76	48/81	47/72
40	MVR (280°C/2,16 kg)	[cm ³ /10min]	12	15	5	3
	Calidad superficial		++	++	++	++

l/t = longitudinal/transversal

s.r. = sin rotura

45

50

55

60

65

ES 2 275 559 T3

TABLA 3

Ejemplo		8	9	10
Policarbonato	[%]	40	40	40
Poli(tereftalato de etileno), tipo 1	[%]	37,1	32,1	27,1
Caucho de injerto	[%]	12	12	12
Talco, tipo 1	[%]	10	15	20
Aditivos	[%]	0,9	0,9	0,9
Vicat B	[°C]	140	141	140
HDT A	[°C]	98	103	111
Resiliencia Izod a 23°C	[kJ/m ²]	s.r.	174	58
Resiliencia Izod a -10°C	[kJ/m ²]	167	87	56
Resiliencia Izod a -20°C	[kJ/m ²]	156	93	62
Módulo de tracción	[MPa]	3090	3610	4140
Alargamiento de rotura	[%]	22	20	8
Coefficiente de dilatación térmica longitudinal (l/t)	[10 ⁻⁶ /K]	73/81	69/78	50/71
MVR (280°C/2,16 kg)	[cm ³ /10min]	16	12	9
Calidad superficial		++	++	++

l/t = longitudinal/transversal

s.r. = sin rotura

ES 2 275 559 T3

TABLA 4

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Ejemplo		11	12	13
Policarbonato	[%]	30	30	30
Poli(tereftalato de etileno), tipo 1	[%]	47,1	42,1	37,1
Caucho de injerto	[%]	12	12	12
Talco, tipo 1	[%]	10	15	20
Aditivos	[%]	0,9	0,9	0,9
Vicat B	[°C]	142	142	141
HDT A	[°C]	90	93	106
Resiliencia Izod a 23°C	[kJ/m ²]	73	67	24
Resiliencia Izod a -10°C	[kJ/m ²]	66	63	32
Resiliencia Izod a -20°C	[kJ/m ²]	63	57	33
Módulo de tracción	[MPa]	3140	3680	4300
Alargamiento de rotura	[%]	8	5	3
Coeficiente de dilatación térmica longitudinal (l/t)	[10 ⁻⁶ /K]	66/90	62/60	48/72
MVR (280°C/2,16 kg)	[cm ³ /10min]	22	17	12
Calidad superficial		++	++	++

l/t = longitudinal/transversal s.r. = sin rotura

ES 2 275 559 T3

TABLA 5

Ejemplo		14	15	16 comp.	17	18	19 comp.
Policarbonato	[%]	50	50	50	50	50	50
Poli(tereftalato de etileno), tipo 1	[%]	27,2	27,2	27,2	--	--	--
Poli(tereftalato de etileno), tipo 2	[%]	--	--	--	27,2	27,2	27,2
Caucho de injerto	[%]	12	12	12	12	12	12
Talco, tipo 1	[%]	10	--	--	10	--	--
Talco, tipo 2	[%]	--	10	--	--	10	--
Talco, tipo 3	[%]	--	--	10	--	--	10
Aditivos	[%]	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Vicat B	[°C]	140	140	138	139	139	138
HDT A	[°C]	107	--	--	105	--	--
Resiliencia Izod a 23°C	[kJ/m ²]	s.r.	s.r.	166	s.r.	s.r.	s.r.
Resiliencia Izod a -10°C	[kJ/m ²]	--	286	--	--	--	--
Resiliencia Izod a -20°C	[kJ/m ²]	s.r.	198	122	s.r.	s.r.	127
Módulo de tracción	[MPa]	3020	3040	3040	3020	2990	2990
Alargamiento de rotura	[%]	43	33	15	38	44	19
MVR (280°C/2,16 kg)	[cm ³ /10min]	11	10	11	7	8	8
Calidad superficial		++	++	++	++	++	++

s.r. = sin rotura

ES 2 275 559 T3

TABLA 6

Ejemplo		20	21	22	23	24
Policarbonato	[%]	47	47	50	50	43
Poli(tereftalato de etileno), tipo 2	[%]	34,2	34,2	27,2	26,9	21,3
Copolimero de bloques, tipo 1	[%]	12	0	12	0	15
Copolimero de bloques, tipo 2	[%]	0	12	0	12	15
Talco, tipo 1	[%]	3	3	10	10	20
Aditivos	[%]	0,8	0,8	0,8	1,1	0,7
Vicat B	[°C]	136	133	140	138	140
HDT A	[°C]	90	95	107	108	112
Resiliencia Izod a 23°C	[kJ/m ²]	s.r.	s.r.	s.r.	s.r.	92
Resiliencia Izod a -10°C	[kJ/m ²]	s.r.	s.r.	s.r.	s.r.	79
Resiliencia Izod a -20°C	[kJ/m ²]	s.r.	s.r.	s.r.	s.r.	76
Módulo de tracción	[MPa]	2200	2190	2900	2900	3940
Alargamiento de rotura	[%]	110	120	50	54	9
Coeficiente de dilatación térmica longitudinal (l/t)	[10 ⁻⁶ /K]	--	--	71/82	--	53/65
MVR (280°C/2,16 kg)	[cm ³ /10min]	24	27	21	24	11
Calidad superficial		++	++	++	++	++

l/t = longitudinal/transversal s.r. = sin rotura

ES 2 275 559 T3

REIVINDICACIONES

1. Composición que contiene

A) de 4 a 80 partes en peso de al menos un poli(tereftalato de etileno),

B) de 10 a 90 partes en peso de al menos un policarbonato aromático,

C) de 1,5 a 30 partes en peso de al menos un polímero de injerto con una base de injerto basada en acrilatos con una temperatura de transición vítrea inferior a -5°C o mezclas de polímero de injerto y copolímero de bloques, y

D) de 1,5 a 54 partes en peso de al menos una carga mineral basada en talco con un tamaño de grano superior d_{97} inferior a $50\ \mu\text{m}$,

dando por resultado la suma de las partes en peso de todos los componentes 100.

2. Composición conforme a la reivindicación 1, en la que la carga mineral D) presenta un contenido de talco mayor de 50% en peso (referido a la cantidad total de carga).

3. Composición conforme a la reivindicación 1 a 2, en la que el componente D) presenta un tamaño de grano medio d_{50} inferior a $10\ \mu\text{m}$.

4. Composición conforme a una o varias de las reivindicaciones precedentes que contiene de más de 10 a 60 partes en peso de al menos un poli(tereftalato de etileno).

5. Composición conforme a una o varias de las reivindicaciones precedentes que contiene de 12 a 40 partes en peso de al menos un poli(tereftalato de etileno).

6. Composición conforme a una o varias de las reivindicaciones precedentes que contiene de 19 a 29 partes en peso de al menos un poli(tereftalato de etileno).

7. Composición conforme a una o varias de las reivindicaciones precedentes que contiene de 20 a 80 partes en peso de al menos un policarbonato aromático.

8. Composición conforme a una o varias de las reivindicaciones precedentes que contiene de 3 a 25 partes en peso de polímero de injerto.

9. Composición conforme a una o varias de las reivindicaciones precedentes que contiene de 3 a 34 partes en peso de al menos una carga conforme a componente D).

10. Composición conforme a una o varias de las reivindicaciones precedentes que contiene como componente C) polímeros de injerto de

C.1) 95 a 5% en peso, referido a componente C), de aplicación de injerto basada en al menos un monómero polimerizable etilénicamente insaturado como monómero de injerto y

C.2) 5 a 95% en peso, referido a componente C), de caucho de acrilato con una temperatura de transición vítrea $< -10^{\circ}\text{C}$ como base de injerto.

11. Composición conforme a la reivindicación 10, en la que C.2) son polímeros de ésteres de ácido acrílico o ésteres de ácido metacrílico que pueden contener hasta 40% en peso, referido a C.2), de otros monómeros etilénicamente insaturados.

12. Piezas de moldeo o productos semiacabados que puedan obtenerse a partir de composiciones conforme a las reivindicaciones 1 a 10.

13. Piezas exteriores de carrocerías o piezas de montaje de carrocerías conforme a la reivindicación 12.