



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 299 762**

51 Int. Cl.:
C08L 101/00 (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03812151 .3**
86 Fecha de presentación : **17.11.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1567596**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **31.08.2005**

54 Título: **Mezclas modificadas a resistencia elevada contra golpes.**

30 Prioridad: **29.11.2002 DE 102 55 824**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2008

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

72 Inventor/es: **Eichenauer, Herbert;**
Urbanneck, Bernd;
Eckel, Thomas y
Wenz, Eckhard

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

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 2 299 762 T3

DESCRIPCIÓN

Mezclas modificadas a resistencia elevada contra golpes.

5 La invención se refiere a mezclas termoplásticas modificadas a resistencia elevada contra golpes con polímero de injerto coprecipitado, a un procedimiento para su preparación así como a piezas de moldeo fabricadas a partir de ellas.

10 Son conocidas desde hace tiempo masas de moldeo termoplásticas de policarbonatos y polímeros de ABS. Así, el documento DE-A 1 170 141 describe masas de moldeo bien procesables a partir de policarbonatos y polímeros de injerto de mezclas de monómeros de acrilonitrilo y un hidrocarburo vinílico aromático sobre polibutadieno.

15 En el documento DE-A 1 810 993 se destaca la estabilidad térmica mejorada de policarbonato en mezcla con polímeros de injerto de ABS o copolímeros basados en α -metilestireno.

20 Es objeto de los documentos 22 59 565 y DE-A 23 29 548 la resistencia de costuras de colada de masas de moldeo de PC/ABS, utilizándose en ambos documentos como constituyente del componente de ABS respectivos polímeros de injerto de tamaños de partícula determinados. Por el documento EP-A 0 704 488 se conocen masas de moldeo termoplásticas con un diámetro de partícula de 0,20 a 0,35 μm .

El documento DE-A 28 18 679 enseña que mezclas de PC/ABS presentan además tenacidades a baja temperatura especialmente elevadas si el polímero de ABS contiene dos copolímeros de injerto con distinto grado de injerto.

25 Es conocido además el filtrar látex de polímeros para la eliminación de impurezas o fracciones gruesas. Así, como por ejemplo en Houben Weyl XIV/1, Makromolekulare Stoffe (sustancias macromoleculares) 1, páginas 348 a 356 (editorial Georg Thime, Stuttgart, 1961) así como en el documento DE-A 4 126 483 y el US-A 4 747 959, se describe la filtración de látex de cauchos. Las relaciones con las propiedades mecánicas no se conocen por este estado de la técnica.

30 El objetivo de la presente invención es la puesta a disposición de composiciones modificadas a resistencia elevada contra golpes con una combinación de propiedades optimizada de buena calidad superficial (en especial un número muy bajo de puntos defectuosos, las llamadas "picaduras"), buen comportamiento de fluencia y buena resistencia a la tensofisuración (comportamiento ESC). Las composiciones pueden además dotarse de ininflamabilidad con agentes ignífugos. Las composiciones dotadas de ininflamabilidad modificadas a resistencia elevada contra golpes son adecuadas en especial para aplicaciones de pared delgada, como portátiles formato agenda.

35 Se ha encontrado que composiciones de policarbonato modificadas a resistencia elevada contra golpes que contienen una mezcla obtenida por coprecipitación de al menos dos polímeros de injerto presentan las propiedades deseadas.

40 Son por consiguiente objeto de la invención composiciones que contienen

A) un termoplástico o una mezcla de termoplásticos seleccionados de al menos uno del grupo de policarbonatos, poliestercarbonatos, poliamidas, polialquilentereftalatos y polioximetileno y

45 B) una mezcla obtenida por coprecipitación de al menos dos polímeros de injerto B.1 y B.2,

preparándose los polímeros de injerto B.1 y B.2 por polimerización en emulsión, preparándose el polímero de injerto B.1 por iniciación redox y el polímero de injerto B.2 por iniciación con persulfato.

50 Preferiblemente son composiciones que contienen

A) de 10 a 99, preferiblemente de 20 a 98,5, en especial de 30 a 98 partes en peso de un termoplástico o una mezcla de termoplásticos seleccionados de al menos uno del grupo de policarbonatos, poliestercarbonatos, poliamidas, polialquilentereftalatos y polioximetileno,

55 B) de 0,5 a 90, preferiblemente de 1,5 a 80, en especial de 2 a 70 partes en peso de una mezcla obtenida por coprecipitación de al menos dos polímeros de injerto B.1 y B.2,

60 C) de 0 a 20, preferiblemente de 0 a 18, con especial preferencia de 0 a 16 partes en peso de agentes ignífugos,

D) de 0 a 5 partes en peso de poliolefina fluorada,

65 preparándose los polímeros de injerto B.1 y B.2 por polimerización en emulsión, preparándose el polímero de injerto B.1 por iniciación redox y el polímero de injerto B.2 por iniciación con persulfato.

Estos constituyentes y otros componentes que pueden utilizarse en las composiciones conforme a la invención se ilustran a continuación a modo de ejemplo.

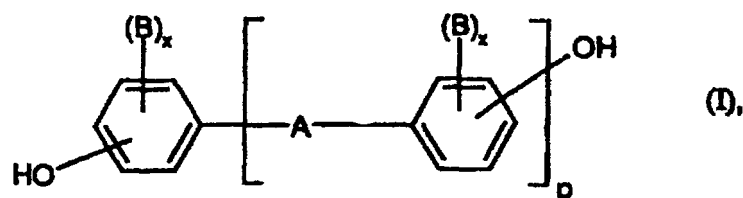
En composiciones que no contienen agente ignífugo alguno la cantidad de componente A) asciende preferiblemente a 40 a 95 partes en peso, en especial a 40 a 90 partes en peso, con muy especial preferencia a 50 a 85 partes en peso y la cantidad de componente B) preferiblemente a 5 a 60, en especial a 10 a 60 partes en peso, con muy especial preferencia a 15 a 50 partes en peso.

Componente A

Policarbonatos aromáticos y poliesterarbonatos aromáticos de componente A adecuados conforme a la invención son conocidos por la literatura o pueden prepararse por procedimientos conocidos por la literatura (para la preparación de policarbonatos aromáticos véase por ejemplo Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 así como los documentos DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; para la preparación de poliesterarbonatos aromáticos, p. ej. DE-A 3 077 934).

La preparación de policarbonatos aromáticos se realiza p. ej. por procedimientos de masa fundida o por reacción de difenoles con haluros de ácido carbónico, preferiblemente fosgeno y/o con dihaluros de ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferiblemente fosgeno y/o con dihaluros de ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferiblemente dihaluros de ácido bencenodicarboxílico, conforme al procedimiento de interfase, dado el caso usando interruptores de cadena, por ejemplo monofenoles y dado el caso usando ramificadores trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo trifenoles o tetrafenoles.

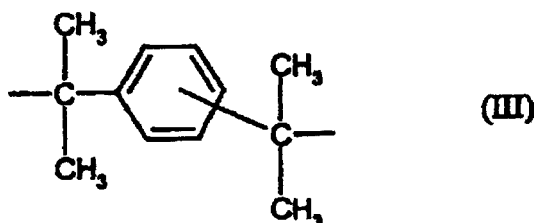
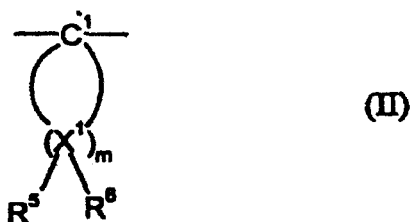
Son difenoles para la preparación de los policarbonatos aromáticos y/o poliesterarbonatos aromáticos preferiblemente aquellos de fórmula (I)



siendo

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

o un resto de fórmula (II) o (III)



B en cada caso alquilo C_1 a 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 significando

R^5 y R^6 para cada X^1 , seleccionable individualmente independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C_1 a C_6 , preferiblemente hidrógeno, metilo o etilo,

ES 2 299 762 T3

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 X¹, R⁵ y R⁶ sean simultáneamente alquilo.

5

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

10

Son difenoles especialmente preferidos 4,4'-dihidroxidifenilo, bisfenol-A, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4,4'-dihidroxidifenilsulfuro, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona así como sus derivados di- y tetrabromados o clorados, como por ejemplo 2,2-bis-(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano o 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano. En especial es preferido el 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A).

15

Los difenoles pueden utilizarse solos o como mezclas discrecionales. Los difenoles son conocidos por la literatura o pueden obtenerse por procedimientos conocidos de la literatura.

20

Para la preparación de los policarbonatos aromáticos termoplásticos son interruptores de cadena adecuados por ejemplo fenol, p-clorofenol, p-terc-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, pero también alquilfenoles de cadena larga, como 4-(1,3-tetrametilbutil)-fenol conforme al documento DE-A 2 842 005 o monoalquilfenol o dialquilfenoles con un total de 8 a 20 átomos de carbono en los substituyentes alquilo, como 3,5-di-terc-butilfenol, p-iso-octilfenol, p-terc-octilfenol, p-dodecilfenol y 2-(3,5-dimetilheptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol. La cantidad de interruptores de cadena a utilizar asciende en general a entre 0,5% en moles y 10% en moles, referida a la suma de moles de los respectivos difenoles utilizados.

25

Los policarbonatos y poliestercarbonatos aromáticos termoplásticos tienen pesos moleculares ponderados medios (M_w, medido por ultracentrífuga o medición de luz dispersada) de 10.000 a 200.000, preferiblemente de 15.000 a 80.000.

30

Los policarbonatos aromáticos termoplásticos pueden ramificarse del modo conocido, a saber, preferiblemente mediante la introducción de 0,05 a 2,0% en moles, referido a la suma de los difenoles utilizados, de compuestos trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo aquellos con tres o más grupos fenólicos.

35

Son adecuados tanto homopolicarbonatos como también copolicarbonatos. Para la preparación de copolicarbonatos conforme a la invención como componente A pueden utilizarse también de 1 a 25% en peso, preferiblemente de 2,5 a 25% en peso, referido a la cantidad total de difenoles a utilizar, de polidiorganosiloxanos con grupos terminales hidroxiariloxi. Estos son conocidos (documento US-A 3 419 634) y pueden prepararse por procedimientos conocidos de la literatura. La preparación de copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxano está descrita en el documento DE-A 3 334 782.

40

Son policarbonatos preferidos además de los homopolicarbonatos de bisfenol A los copolicarbonatos de bisfenol A con hasta 15% en moles, referido a la suma de moles de difenoles, de otros difenoles indicados como preferidos o especialmente preferidos, en especial de 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.

45

Son dihaluros de ácidos dicarboxílicos aromáticos para la preparación de poliestercarbonatos aromáticos preferiblemente los dicloruros de diácido del ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difeniléter-4,4'-dicarboxílico y del ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico.

50

Son especialmente preferidas mezclas de los cloruros de diácido del ácido isoftálico y del ácido tereftálico en relación entre 1:20 y 20:1.

En la preparación de poliestercarbonatos se cutiliza adicionalmente un haluro del ácido carbónico, preferiblemente fosgeno, como derivado de ácido bifuncional.

55

Como interruptores de cadena para la preparación de los poliestercarbonatos aromáticos se consideran además de los monofenoles ya mencionados también sus esteres del ácido clorocarbónico así como los cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos aromáticos que dado el caso pueden estar substituidos con grupos alquilo C₁ a C₂₂ o con átomos de halógeno, así como cloruros de ácidos monocarboxílicos C₂ a C₂₂ alifáticos.

60

La cantidad de interruptores de cadena asciende respectivamente a 0,1 a 10% en moles, referida en el caso de los interruptores de cadena fenólicos a un mol de difenol y en el caso de los interruptores de cadena de cloruro de ácido monocarboxílico a un mol de dicloruro de ácido dicarboxílico.

65

Los poliestercarbonatos aromáticos pueden contener integrados también ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos.

ES 2 299 762 T3

Los poliester carbonatos aromáticos pueden ser tanto lineales como también ramificados de modo conocido (véase para ello los documentos DE-A 2 940 024 y DE-A 3 007 934).

Como ramificadores pueden utilizarse por ejemplo cloruros de ácidos carboxílicos tri- o polifuncionales, como cloruro del ácido trimesínico, tricloruro del ácido cianúrico, tetracloruro del ácido 3,3', 4,4'-benzofenona-tetracarboxílico, tetracloruro del ácido 1,4,5,8-naftalentetracarboxílico o tetracloruro del ácido piromelítico, en cantidades de 0,01 a 1,0% en moles (referidas a los dicloruros de ácidos dicarboxílicos utilizados) o fenoles tri- o polifuncionales, como floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hepteno-2, 4,4-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis[4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, 2,6-bis(2-hidroxifenil-5-metil-bencil)-4-metil-fenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxifenil-isopropil]-fenoxi)-metano, 1,4-bis[4,4'-dihidroxitritenil]-metil]-benceno, en cantidades de 0,01 a 1,0% en moles, referidas a los difenoles utilizados. Con los difenoles pueden disponerse ramificadores fenólicos, los ramificadores cloruro de ácido pueden incorporarse junto con los dicloruros de ácido.

En los poliester carbonatos aromáticos termoplásticos la proporción de unidades estructurales carbonato puede variar discrecionalmente. Preferentemente la proporción de grupos carbonato asciende hasta el 100% en moles, en especial hasta el 80% en moles, con especial preferencia hasta el 50% en moles, referida a la suma de los grupos éster y los grupos carbonato. Tanto la parte éster como también la carbonato de los poliester carbonatos aromáticos puede estar presente en forma de bloques o distribuida estadísticamente en el policondensado.

Los policarbonatos y poliester carbonatos aromáticos termoplásticos pueden utilizarse solos o en mezcla discrecional.

Las poliamidas adecuadas conforme a la invención (de componente A) son conocidas o pueden prepararse por procedimientos conocidos de la literatura.

Son poliamidas adecuadas conforme a la invención homopoliamidas, copoliamidas y mezclas de estas poliamidas conocidas. Estas pueden ser poliamidas semicristalinas y/o amorfas. Como poliamidas semicristalinas son adecuadas poliamida-6, poliamida 6,6, mezclas y copolímeros correspondientes de estos componentes. Además se consideran poliamidas semicristalinas cuyo componente ácido lo constituya total o parcialmente el ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y/o ácido subérico y/o ácido sebáico y/o ácido azelaico y/o ácido adípico y/o ácido ciclohexanodicarboxílico, su componente diamina total o parcialmente m- y/o p-xililendiamina y/o hexametilendiamina y/o 2,2,4-trimetilhexametilendiamina y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiamina y/o isoforondiamina y cuya composición sea conocida por principio.

Además son de mencionar poliamidas que se preparan total o parcialmente a partir de lactamas con 7 a 12 átomos de carbono en el anillo, dado el caso utilizando uno o más de los componentes de partida anteriormente mencionados.

Son poliamidas semicristalinas especialmente preferidas poliamida-6 y poliamida 6,6 y sus mezclas. Como poliamidas amorfas pueden utilizarse productos conocidos. Se obtienen por policondensación de diaminas como etilendiamina, hexametilendiamina, decametilendiamina, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, m- y/o p-xililendiamina, bis-(4-aminociclohexil)-metano, bis-(4-aminociclohexil)-propano, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano, 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexilamina, 2,5- y/o 2,6-bis-(aminometil)-norbornano y/o 1,4-diaminometilciclohexano con ácidos dicarboxílicos como ácido oxálico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido decanodicarboxílico, ácido heptadecanodicarboxílico, ácido 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetiladípico, ácido isoftálico y ácido tereftálico.

También son adecuados copolímeros que se obtienen por policondensación de varios monómeros, además copolímeros que se preparan con adición de ácidos aminocarboxílicos como ácido e-aminocaproico, ácido w-aminoundecanoico o ácido w-aminoláurico o sus lactamas.

Son poliamidas amorfas especialmente adecuadas las poliamidas preparadas a partir de ácido isoftálico, hexametilendiamina y otras diaminas como 4,4-diaminodiciclohexilmetano, isoforondiamina, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, 2,5- y/o 2,6-bis-(aminometil)-norborneno; o a partir de ácido isoftálico, 4,4'-diaminodiciclohexilmetano y ϵ -caprolactama; o a partir de ácido isoftálico, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano y lauril-lactama; o a partir de ácido tereftálico y la mezcla de isómeros de 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiamina.

En lugar del 4,4'-diaminodiciclohexilmetano puro pueden utilizarse también mezclas de los diaminodiciclohexilmetanos isómeros de posición compuestas por

70 a 99% en moles	del isómero 4,4'-diamino,
1 a 30% en moles	del isómero 2,4'-diamino,
0 a 2% en moles	del isómero 2,2'-diamino,

dado el caso diaminas correspondientes de mayor condensación que se obtienen por hidrogenación de diaminodiciclohexilmetano de calidad técnica. El ácido isoftálico puede estar substituido hasta en un 30% por ácido tereftálico.

ES 2 299 762 T3

Las poliamidas presentan preferiblemente una viscosidad relativa (medida en una solución al 1% en peso en m-cresol a 25°C) de 2,0 a 2,5, con especial preferencia de 2,5 a 4,0.

Las poliamidas pueden estar contenidas en el componente A solas o en mezcla discrecional entre sí.

5

Son polialquilentereftalatos adecuados productos de reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados reactivos, como ésteres dimetilícos o anhídridos, y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos, así como mezclas de estos productos de reacción.

10 Los polialquilentereftalatos preferidos contienen al menos 80% en peso, preferiblemente al menos 90% en peso, referido al componente de ácido dicarboxílico, de restos de ácido tereftálico y al menos 80% en peso, preferiblemente al menos 90% en moles, referido al componente de diol, de restos etilenglicol y/o 1,4-butanodiol.

15 Los polialquilentereftalatos preferidos pueden contener además de restos de ácido tereftálico hasta 20% en moles, preferiblemente hasta 10% en moles, de restos de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos o cicloalifáticos con 8 a 14 átomos de C o ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 12 átomos de C, como restos de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido ciclohexanodiacético.

20 Los polialquilentereftalatos preferidos pueden contener además de restos etilenglicol o 1,4-butanodiol hasta 20% en moles, preferiblemente hasta 10% en moles, de restos de otros dioles alifáticos con 3 a 12 átomos de C o de dioles cicloalifáticos con 6 a 21 átomos de C, p. ej. restos de 1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-propanodiol, neopentilglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 3-etil-2,4-pentanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2,5-hexanodiol, 1,4-di-(β -hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2-bis-(4- β -hidroxietoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (documentos DE-A 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

25 Los polialquilentereftalatos pueden ramificarse por inserción de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes tri- o tetrahidroxílicos o ácidos carboxílicos 3- ó 4-básicos, p. ej., conforme a los documentos DE-A 1 900 270 y US-PS 3 692 744. Son ejemplos de ramificadores preferidos el ácido trimesínico, ácido trimelítico, trimetiloetano y -propano y la pentaeritrita.

30 Son especialmente preferidos polialquilentereftalatos que han sido preparados solo a partir de ácido tereftálico y sus derivados reactivos (p. ej. sus ésteres dialquílicos) y etilenglicol y/o 1,4-butanodiol, y mezclas de estos polialquilentereftalatos.

Las mezclas de polialquilentereftalatos contienen de 1 a 50% en peso, preferiblemente de 1 a 30% en peso, de polietilentereftalato y de 50 a 99% en peso, preferiblemente de 70 a 99% en peso, de polibutilentereftalato.

40 Los polialquilentereftalatos utilizados preferiblemente poseen en general una viscosidad límite de 0,4 a 1,5 dl/g, preferiblemente de 0,5 a 1,2 dl/g, medida en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25°C en un viscosímetro Ubbelohde.

45 Los polialquilentereftalatos se preparan por procedimientos conocidos (p. ej. Kunsstoff-Handbuch (Manual de plásticos), vol. VIII, pág. 695 y sigs., editorial Carl-Hanser, Munich 1973).

Además de esto son igualmente adecuados polioximetilenos como componente A).

50 Componente B

El componente B comprende una mezcla obtenida por coprecipitación de al menos dos polímeros de injerto B.1 y B.2 de respectivamente

- 55 i) 5 a 95, preferiblemente 20 a 80, con especial preferencia 25 a 60, en particular 30 a 50% en peso de al menos un monómero vinílico sobre
- 60 ii) 95 a 5, preferiblemente 80 a 20, con especial preferencia 75 a 40, en particular 30 a 50% en peso de una o más bases de injerto con temperaturas de transición vítrea < 10°C, preferiblemente < 0°C, con especial preferencia < 20°C,

preparándose los polímeros de injerto B.1 y B.2 por polimerización en emulsión, preparándose el polímero de injerto B.1 por iniciación redox y el polímero de injerto B.2 por iniciación con persulfato.

65 La base de injerto ii) tiene en general un tamaño de partícula medio (valor d_{50}) de 0,05 a 5 μm , preferiblemente de 0,10 a 0,5 μm , con especial preferencia de 0,20 a 0,40 μm .

Son monómeros i) preferiblemente mezclas de

i1) 50 a 99 partes en peso de compuestos aromáticos vinílicos y/o compuestos aromáticos vinílicos substituidos en el núcleo (como por ejemplo estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres alquílicos C_1-C_8 del ácido (met)acrílico (como p. ej. metacrilato de metilo, metacrilato de etilo) y

i2) 1 a 50 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo) y/o ésteres alquílicos C_1-C_8 del ácido (met)acrílico (como p. ej. metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo) y/o derivados (como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo anhídrido del ácido maleico y N-fenil-maleimida).

Los monómeros i1) preferidos están seleccionados de al menos uno de los monómeros estireno, α -metilestireno y metacrilato de metilo, los monómeros i2) preferidos están seleccionados de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido del ácido maleico y metacrilato de metilo.

Son monómeros i1) especialmente preferidos el estireno y i2) el acrilonitrilo.

Para los polímeros de injerto B.1 y B.2 son bases de injerto ii) adecuados por ejemplo cauchos diénicos, cauchos EP (D)M, es decir aquellos basadas en etileno/propileno y dado el caso monómeros diénicos, además cauchos de acrilato, poliuretano, silicona, cloropreno y etileno/acetato de vinilo.

Son bases de injerto ii) preferidas los cauchos diénicos. Por cauchos diénicos en el sentido de la presente invención se entiende cauchos diénicos (p. ej. basados en butadieno, isopreno, etc.) o mezclas de cauchos diénicos o copolímeros de cauchos diénicos o sus mezclas con otros monómeros copolimerizables (p. ej. conforme a i1) y i2)), preferiblemente copolímeros de butadieno-estireno con preferiblemente hasta 30% en peso de estireno, con la condición de que la temperatura de transición vítrea del componente ii) sea $< 10^\circ\text{C}$, preferiblemente $< 0^\circ\text{C}$, con especial preferencia $< -20^\circ\text{C}$.

Es especialmente preferido el caucho de polibutadieno puro.

Son cauchos de acrilato conforme a ii) de los polímeros B.1 y B.2 preferiblemente polímeros de ésteres alquílicos del ácido acrílico, dado el caso con hasta 40% en peso, referido a ii), de otros monómeros etilénicamente insaturados polimerizables. A los ésteres acrílicos polimerizables preferidos pertenecen ésteres alquílicos C_1-C_8 , por ejemplo éster metílico, etílico, butílico, n-octílico y 2-etilhexílico; ésteres haloalquílicos, preferiblemente ésteres de halo-alquilo C_1-C_8 , como acrilato de cloroetilo así como mezclas de estos monómeros.

Para la reticulación pueden copolimerizarse monómeros con más de un doble enlace polimerizable. Son ejemplos preferidos de monómeros reticulantes ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados con 3 a 8 átomos de C y alcoholes monohidroxílicos insaturados con 3 a 12 átomos de C, o polioles saturados con 2 a 4 grupos OH y 2 a 20 átomos de C, como 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 metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que contienen al menos 3 grupos etilénicamente insaturados.

Son monómeros reticulantes especialmente preferidos los monómeros cíclicos cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacriloilhexahidro-s-triazina, trialilbencenos. La cantidad de los monómeros reticulados asciende preferiblemente a 0,02 a 5, en especial a 0,05 a 2% en peso, referida a la base de injerto ii).

En 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 ii).

“Otros” monómeros etilénicamente insaturados polimerizables preferidos que pueden servir además de los ésteres del ácido acrílico dado el caso para la preparación de la base de injerto ii) son p. ej. acrilonitrilo, estireno, α -estireno, acrilamidas, vinil-alquil C_1-C_6 -éteres, metacrilato de metilo, butadieno. Son cauchos de acrilato preferidos como base de injerto ii) polímeros de emulsión que presentan un contenido de gel de al menos 60% en peso.

Son otras bases de injerto adecuadas conforme a ii) cauchos de silicona con puntos activos de injerto, como los descritos en los documentos DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 y DE-OS 3 631 539.

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

El tamaño de partícula medio d_{50} es el diámetro por encima y por debajo del cual se encuentran respectivamente el 50% en peso de las partículas. Puede determinarse mediante medición en ultracentrífugas (W.Scholtan, H. Lange, Kolloid-Z. y Z. Polymere 250 (1972), 782-796).

ES 2 299 762 T3

Son polímeros B.1 y B.2 especialmente preferidos p. ej. polímeros de ABS (producidos preferentemente por polimerización por emulsión) como los descritos p. ej. en el documento DE-A 2 035 390 (=US-A 3 644 574) o en el DE-A 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) o en Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie (enciclopedia de la química técnica), vol. 19 (1980), pág. 280 y sigs. La proporción de gel de la base de injerto ii) asciende en general a al menos el 30% en peso, preferiblemente a al menos el 40% en peso (medida en tolueno).

Los copolímeros de injerto B.1 y B.2 se preparan por polimerización en emulsión.

A este respecto el copolímero de injerto B.1 a utilizar conforme a la invención se prepara por iniciación redox.

Los sistemas iniciadores redox adecuados conforme a la invención están compuestos por regla general por un oxidante orgánico y un reductor, pudiendo estar presentes además en el medio de reacción iones de metales pesados; preferiblemente se trabaja sin iones de metales pesados.

Son oxidantes orgánicos adecuados conforme a la invención por ejemplo y preferiblemente peróxido de di-terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, percarbonato de dicitlohexilo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de p-mentano o mezclas de los mismos, siendo especialmente preferidos el hidroperóxido de cumeno y el hidroperóxido de terc-butilo. Igualmente puede utilizarse H_2O_2 .

Reductores que pueden utilizarse conforme a la invención son preferiblemente compuestos hidrosolubles con efecto reductor seleccionados preferiblemente del grupo de las sales de ácido sulfinico, sales del ácido sulfuroso, ditionito sódico, sulfito sódico, hiposulfito sódico, hidrogenosulfito sódico, ácido ascórbico así como sus sales, Rongalit®C (formaldehidosulfoxilato sódico), mono- y dihidroxiacetona, azúcares (p. ej. glucosa o dextrosa). En principio también es posible el uso de p. ej. sales de hierro(II) como p. ej. sulfato de hierro(II), sales de estaño(II) como p. ej. cloruro de estaño(II), sales de titanio(III) como sulfato de titanio(III); preferiblemente sin embargo no se utiliza ninguna de tales sales metálicas.

Son reductores especialmente preferidas dextrosa, (sales de) ácido ascórbico o formaldehidosulfoxilato sódico (Rongalit®C).

El copolímero de injerto B.2 a utilizar conforme a la invención se prepara por iniciación con persulfato.

Son compuestos persulfato adecuados conforme a la invención el peroxodisulfato amónico, el peroxodisulfato potásico, el peroxodisulfato sódico o mezclas de los mismos.

Preparación de los polímeros de injerto B.1 y B.2 coprecipitados

La preparación de los polímeros de injerto coprecipitados a utilizar conforme a la invención se efectúa por mezclado de al menos un polímero de injerto B.2 en forma de látex preparado usando al menos un compuesto persulfato como iniciador con al menos un polímero de injerto B.1 en forma de látex preparado usando al menos un sistema redox como iniciador; mezclado homogéneo de los látex y procesamiento del producto mixto de polímeros de injerto resultante usando procedimientos conocidos.

Son ejemplos de procedimientos de procesamiento adecuados p. ej. la precipitación de la mezcla de polímeros de injerto por acción de soluciones de electrolitos acuosas como p. ej. soluciones de sales (p. ej. sulfato magnésico, cloruro cálcico, cloruro sódico), soluciones de ácidos (p. ej. ácido sulfúrico, ácido acético) o sus mezclas, precipitación por acción de frío (coagulación por congelación) u obtención directa del producto de coprecipitación a partir del látex por secado por aspersión.

En el caso de la precipitación de la mezcla de polímeros de injerto le sigue habitualmente un paso de lavado (preferiblemente con agua) y un paso de secado (p. ej. en un secador de lecho fluidizado o un secador de flujo).

Un procedimiento de procesamiento preferido tras la precipitación lo representa el mezclado descrito en el documento EP-A 867 463 de la mezcla de polímeros de injerto con una masa fundida de resina termoplástica en un reactor amasador. Detalles de este procedimiento de procesamiento están descritos igualmente en el documento EP-A 867 463. Las mezclas obtenidas por este procedimiento de procesamiento de mezcla de polímeros de injerto y resina termoplástica B.3 (en especial copolímero de estireno/acrilonitrilo) se utilizan preferiblemente para la preparación de las masas de moldeo conforme a la invención.

Son resinas termoplásticas adecuadas de componente B.3 (co)polímeros vinílicos. Son de tipo resina, termoplásticas y exentas de caucho. Se trata a este respecto de polímeros de al menos un monómero del grupo de los compuestos aromáticos vinílicos, cianuros vinílicos (nitrilos insaturados), ésteres de alquilo C_1 - C_8 del ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados así como derivados (como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados. Son especialmente adecuados (co)polímeros de

B.3.1 50 a 99, preferiblemente 60 a 80 partes en peso de compuestos aromáticos vinílicos y/o compuestos aromáticos vinílicos substituidos en el núcleo, como por ejemplo estireno, α -estireno, p-metilestireno, p-cloroestireno y/o ésteres de alquilo C_1 - C_8 del ácido (met)acrílico, como p. ej. metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, y

B.3.2 1 a 50, preferiblemente 20 a 40 partes en peso de cianuros vinílicos (nitrilos insaturados), como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, y/o ésteres de alquilo C₁-C₈ del ácido (met)acrílico (como p. ej. metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo) y/o ácidos carboxílicos insaturados (como ácido maleico) y/o derivados (como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo anhídrido del ácido maleico y N-fenil-maleimida).

Es especialmente preferido el copolímero de estireno y acrilonitrilo.

Los polímeros de injerto B.1 y B.2 pueden coprecipitarse en relaciones de mezcla discrecionales. Preferiblemente la relación en peso B.1:B.2 asciende a 95:5 a 5:95, con especial preferencia a 90:10 a 25:75 y con muy especial preferencia a 85:15 a 50:50.

Con especial preferencia el polímero de injerto B coprecipitado está presente en forma dispersa en una matriz de (co)polímero vinílico B.3, preferiblemente en una matriz de copolímero de estireno/acrilonitrilo. A este respecto la relación en peso B:B.3 asciende a 90:10 a 10:90, preferiblemente a 80:20 a 30:70 y con especial preferencia a 70:30 a 40:60.

Básicamente también es posible mezclar entre sí el componente de resina termoplástica A), el componente de polímero de injerto obtenido por coprecipitación de B.1) y B.2) y el componente de (co)polímero vinílico B.3) así como dado el caso aditivos en un paso de mezcla en equipos de mezcla habitual y luego mezclarlos de forma habitual con los demás componentes y procesarlos después. Es además también posible mezclar el componente B y B.3 por separado con los demás componentes y aditivos y procesarlos seguidamente.

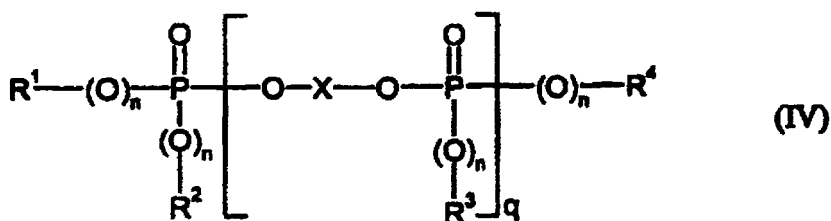
Componente C

Las composiciones pueden dotarse de ininflamabilidad mediante adición de aditivos adecuados. A modo de ejemplo son de mencionar como agentes ignífugos compuestos halogenados, por ejemplo a base de cloro y bromo, compuestos que contienen fósforo, así como compuestos de silicio, en especial compuestos de silicona.

Los agentes ignífugos se utilizan preferiblemente en una cantidad de 1 a 18, con especial preferencia de 2 a 16 partes en peso.

Preferiblemente las composiciones contienen agentes ignífugos que contienen fósforo de los grupos de ésteres de ácido fosfórico y fosfónico monómeros y oligómeros, fosfonatoaminas y fosfacenos, pudiéndose utilizar también como agentes ignífugos mezclas de varios componentes seleccionados de uno o varios de estos grupos. También pueden utilizarse otros compuestos de fósforo no mencionados aquí especialmente solos o en combinación discrecional con otros agentes ignífugos.

Son ésteres de ácido fosfórico y fosfónico monómeros y oligómeros preferidos compuestos de fósforo de fórmula general (IV)



en la que significan

R¹, R², R³ y R⁴ independientemente entre sí respectivamente alquilo C₁ a C₈ dado el caso halogenado, cicloalquilo C₅ a C₆, arilo C₆ a C₂₀ o aralquilo C₇ a C₁₂ substituidos respectivamente dado el caso con alquilo, preferiblemente alquilo C₁ a C₄, y/o halógeno, preferiblemente cloro, bromo,

n independientemente entre sí 0 ó 1,

q 0 a 30 y

X un resto aromático mono- o polinuclear con 6 a 30 átomos de C, o un resto alifático lineal o ramificado con 2 a 30 átomos de C, que puede estar substituido con OH y contener hasta 8 enlaces éter.

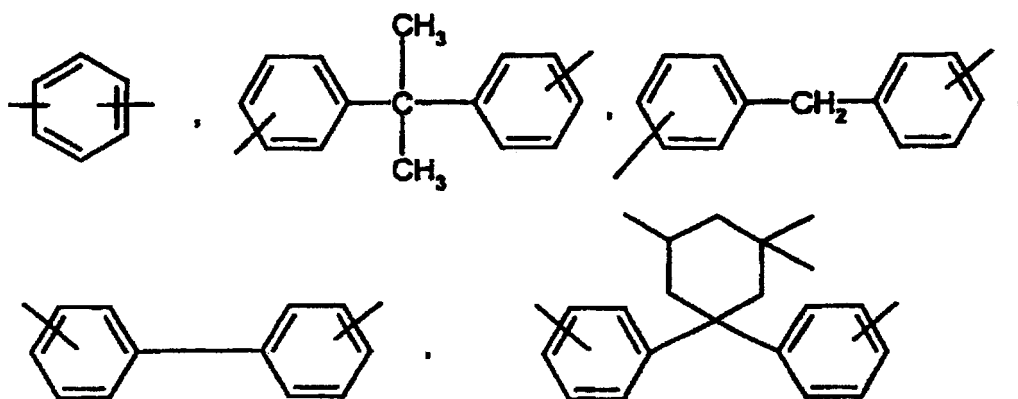
Preferiblemente R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan independientemente entre sí alquilo C_1 a C_4 , fenilo, naftilo o fenilalquilo C_1 a C_4 . Los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 aromáticos pueden a su vez estar substituidos con grupos halógeno y/o alquilo, preferiblemente cloro, bromo y/o alquilo C_1 a C_4 . Son restos arilo especialmente preferidos cresilo, fenilo, xilenilo, propilfenilo o butilfenilo así como los correspondientes derivados bromados y clorados.

X en la fórmula (IV) significa preferiblemente un resto aromático mono- o polinuclear con 6 a 30 átomos de C. Este procede preferiblemente de difenoles de fórmula (I).

n en la fórmula (IV) puede ser, independientemente entre sí, 0 ó 1, preferiblemente n es igual a 1.

q representa valores de 0 a 30, preferiblemente de 0,3 a 20, con especial preferencia de 0,5 a 10, en especial de 0,5 a 6, con muy especial preferencia de 0,6 a 2.

X representa con especial preferencia



o sus derivados clorados o bromados, derivándose X en especial de resorcina, hidroquinona, bisfenol A o difenilfenol. Con especial preferencia X deriva del bisfenol A.

Como componente C conforme a la invención pueden utilizarse también mezclas de distintos fosfatos.

Son compuestos de fósforo de fórmula (IV) en especial fosfato de tributilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de difeniloctilo, fosfato de difenil-2-etilcresilo, fosfato de tri-(isopropilfenilo), difosfato con puente de resorcina y difosfato con puente de bisfenol A.

Los compuestos de fósforo conforme a componente C son conocidos (cf. p. ej. documento EP-A 0 363 608, documento EP-A 0 640 655) o pueden prepararse por métodos conocidos de modo análogo (p. ej. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie (enciclopedia de la química técnica), vol. 12/1, pág. 43; Beilstein vol. 6, pág. 177).

Los valores q medios pueden determinarse determinando mediante métodos adecuados (cromatografía de gases (GC), cromatografía líquida de alta presión (HPLC), cromatografía de exclusión molecular (GPC)) la composición de la mezcla de fosfato (dispersión de pesos moleculares) y a partir de ella los valores medios de q.

Además pueden utilizarse como agentes ignífugos fosfonatoaminas y fosfacenos como los descritos en los documentos WO 00/00541 y WO 01/18105.

Los agentes ignífugos pueden utilizarse solos o en mezcla discrecional entre sí o en mezcla con otros agentes ignífugos.

Las composiciones que contienen agentes ignífugos presentan preferentemente la siguiente composición:

Componente A): de 40 a 89, con especial preferencia de 45 a 95, en particular de 55 a 85 partes en peso

Componente B): de 0,5 a 60, con especial preferencia de 1 a 40, en particular de 3 a 35 partes en peso

Componente C): de 0,5 a 20, con especial preferencia de 1 a 18, en particular de 2 a 16 partes en peso.

Componente D

Los agentes ignífugos conforme al componente C se utilizan frecuentemente en combinación con los llamados agentes antigoteo, que reducen la tendencia del material al goteo inflamado en caso de incendio. Son aquí de mencionar a modo de ejemplo compuestos de las clases de sustancias de las poliolefinas fluoradas, de las siliconas así como las fibras de aramida. Estos pueden utilizarse en las composiciones conforme a la invención. Preferiblemente como agentes de antigoteo se utilizan poliolefinas fluoradas.

Las poliolefinas fluoradas son conocidas y están descritas por ejemplo en el documento EP-A 0 640 655. Se comercializan por ejemplo bajo la marca Teflon® 30N de DuPont.

Las poliolefinas fluoradas pueden utilizarse tanto en forma pura como también en forma de una mezcla coagulada de emulsiones de las poliolefinas fluoradas con emulsiones de polímeros de injerto (componente B.1 y B.2) o con una emulsión de un copolímero, preferiblemente de base estireno/acrilonitrilo, mezclándose la poliolefina fluorada como emulsión con una emulsión del polímero de injerto o del copolímero y coagulando la mezcla a continuación.

Además las poliolefinas fluoradas pueden utilizarse como precompuesto con el polímero de injerto (componente B.1 y B.2) o con un copolímero conforme a B.3, preferiblemente de base estireno/acrilonitrilo. Las poliolefinas fluoradas se mezclan como polvo con un polvo o granulado del polímero de injerto o copolímero y se componen en estado fundido en general a temperaturas de 200 a 330°C en equipos habituales como amasadoras internas, extrusoras o sinfines de doble árbol.

Las poliolefinas fluoradas pueden utilizarse también en forma de una mezcla madre que se prepara por polimerización en emulsión de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado en presencia de una dispersión acuosa de la poliolefina fluorada. Son componentes monómeros preferidos el estireno, acrilonitrilo y sus mezclas. El polímero se utiliza como polvo fluente tras precipitación ácida y subsiguiente secado.

Los coagulados, precompuestos o mezclas madres poseen habitualmente contenidos de materia sólida de poliolefinas fluoradas de 5 a 95% en peso, preferiblemente de 7 a 60% en peso.

Los agentes antigoteo pueden estar contenidos en la composición conforme a la invención en una cantidad de preferiblemente 0,01 a 3 partes en peso, con especial preferencia de 0,05 a 2 partes en peso y de la manera más preferida de 0,1 a 0,8 partes en peso.

Componente E (otros aditivos)

Las composiciones conforme a la invención pueden contener además al menos uno de los aditivos habituales, como lubricantes y agentes de desmoldeo, por ejemplo tetraestearato de pentaeritrita, agentes de nucleación, antiestáticos, estabilizadores, cargas y sustancias de refuerzo así como colorantes y pigmentos.

Todos los datos de partes en peso en esta solicitud están normalizados de manera que la suma de las partes en peso de los componentes A) a E) en la composición sea igual a 100.

Las composiciones conforme a la invención se preparan mezclando los respectivos componentes de modo conocido y componiendo en estado fundido y extruyendo en estado fundido a temperaturas de 200°C a 300°C en equipos habituales como amasadoras internas, extrusoras o sinfines de doble árbol.

El mezclado de los distintos componentes puede realizarse de modo conocido tanto sucesivamente como también simultáneamente, y tanto a aproximadamente 20°C (temperatura ambiente) como también a mayor temperatura.

Las masas de moldeo conforme a la invención pueden utilizarse para la fabricación de piezas de moldeo de todo tipo. Estas pueden fabricarse por fundición inyectada, extrusión y procedimientos de moldeo por soplado. Otra forma de procesamiento es la fabricación de piezas de moldeo por embutición profunda de placas o láminas fabricadas previamente y el procedimiento de retroinyección de láminas (IMD).

Son ejemplos de tales piezas de moldeo láminas, perfiles, piezas de carcasa de todo tipo, p. ej. para aparatos domésticos como exprimidores, cafeteras, batidoras; para máquinas de oficina como monitores, impresoras, copiadoras; piezas exteriores e interiores de automóviles; placas, tubos, conductos de instalaciones eléctricas, ventanas, puertas y otros perfiles para el sector de la construcción (obras interiores y aplicaciones exteriores) así como piezas eléctricas y electrónicas como interruptores, enchufes y cajas de enchufe.

En especial las masas de moldeo pueden utilizarse también para la fabricación de las siguientes piezas de moldeo:

Piezas de instalación interior para vehículos ferroviarios, barcos, aviones, autobuses y otros automóviles, piezas exteriores de carrocería en el sector del automóvil, carcasas de aparatos eléctricos que contienen transformadores pequeños, carcasas para aparatos para la transmisión y procesamiento de información, carcasas y revestimientos de aparatos médicos, aparatos de masaje y carcasas para ellos, vehículos de juguete para niños, elementos de pared planos,

carcasas para dispositivos de seguridad, recipientes de transporte aislados térmicamente, dispositivos para la tenencia o cuidado de animales pequeños, piezas de moldeo para equipamientos sanitarios y de baño, rejillas de cubrimiento para aberturas de ventilación, piezas de moldeo para cobertizos de jardín y cuartos de herramientas, carcasas para útiles de jardinería.

Los siguientes ejemplos sirven para la ilustración complementaria de la invención.

Son por consiguiente también objeto de la invención un procedimiento para la preparación de las composiciones así como su uso para la fabricación de piezas de moldeo y las propias piezas de moldeo.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos las partes indicadas son siempre partes en peso y los % indicados son siempre % en peso si no se indica otra cosa.

Componentes utilizados:

Componente A1

Polycarbonato lineal basado en bisfenol A con una viscosidad relativa en disolución de 1,28 medida en cloruro de metileno a 25°C y a una concentración de 0,5 g/100 ml.

Componente A2

Polycarbonato lineal basado en bisfenol A con una viscosidad relativa en disolución de 1,24 medida en cloruro de metileno a 25°C y a una concentración de 0,5 g/100 ml.

Componente B1.1 (material de comparación)

Polímero de injerto preparado por polimerización en emulsión radicalica (uso de un sistema iniciador redox de hidroperóxido de terc-butilo y ascorbato sódico) de 40 partes en peso de estireno y acrilonitrilo en una relación en peso de 73:27 en presencia de 60 partes en peso de un látex de caucho de polibutadieno reticulado en forma de partículas (diámetro medio de partícula $d_{50} = 345$ nm), procesamiento por precipitación bajo la acción de una mezcla de sulfato magnésico/ácido acético = 1:1, lavado con agua y secado a 70°C.

Componente B2.1 (material de comparación)

Polímero de injerto preparado por polimerización en emulsión radicalica (uso de un sistema iniciador de persulfato constituido por peroxodisulfato potásico) de 40 partes en peso de estireno y acrilonitrilo en una relación en peso de 73:27 en presencia de 60 partes en peso de un látex de caucho de polibutadieno reticulado en forma de partículas (diámetro medio de partícula $d_{50} = 345$ nm), procesamiento por precipitación bajo la acción de una mezcla de sulfato magnésico/ácido acético = 1:1, lavado con agua y secado a 70°C.

Componente B2.2 (material de comparación)

Polímero de injerto preparado por polimerización en emulsión radicalica (uso de un sistema iniciador de persulfato constituido por peroxodisulfato potásico) de 25 partes en peso de estireno y acrilonitrilo en una relación en peso de 73:27 en presencia de 75 partes en peso de un látex de caucho de polibutadieno reticulado en forma de partículas (diámetro medio de partícula $d_{50} = 345$ nm), procesamiento por precipitación bajo la acción de una mezcla de sulfato magnésico/ácido acético = 1:1, lavado con agua y secado a 70°C.

Componente de coprecipitación B1.1/B2.1 = 75:25 (conforme a la invención)

Se mezclaron homogéneamente 75 partes en peso (referidas a materia sólida) del polímero de injerto B1.1 presente en forma de látex y 25 partes en peso (referidas a materia sólida) del polímero de injerto B2.1 presente en forma de látex, a continuación la mezcla de látex de polímeros de injerto se precipitó bajo la acción de una mezcla de sulfato magnésico/ácido acético = 1:1. Tras lavado con agua se secó a 70°C.

ES 2 299 762 T3

Componente de coprecipitación B1.1/B2.1 = 50:50 (conforme a la invención)

Se mezclaron homogéneamente 50 partes en peso (referidas a materia sólida) del polímero de injerto B1.1 presente en forma de látex y 50 partes en peso (referidas a materia sólida) del polímero de injerto B2.1 presente en forma de látex, a continuación la mezcla de látex de polímeros de injerto se precipitó bajo la acción de una mezcla de sulfato magnésico/ácido acético = 1:1. Tras lavado con agua se secó a 70°C.

Componente de coprecipitación B1.1/B2.2 = 75:25 (conforme a la invención)

Se mezclaron homogéneamente 75 partes en peso (referidas a materia sólida) del polímero de injerto B1.1 presente en forma de látex y 25 partes en peso (referidas a materia sólida) del polímero de injerto B2.2 presente en forma de látex, a continuación la mezcla de látex de polímeros de injerto se precipitó bajo la acción de una mezcla de sulfato magnésico/ácido acético = 1:1. Tras lavado con agua se secó a 70°C.

Componente B3

Copolímero de estireno/acrilonitrilo preparado por polimerización en disolución radicalica con una relación en peso de estireno/acrilonitrilo de 72:28 y una viscosidad límite de 0,55 dl/g (medición en dimetilformamida a 20°C).

Mezcla de componente B1.1 y componente B.3

(B1.1-B3, material de comparación)

Se mezclaron en un reactor amasador conforme al ejemplo 1 del documento EP-A 867 463 50 partes en peso (referidas al contenido de polímero de injerto) de componente B1.1 con la humedad acuosa presente tras la precipitación y el lavado y 50 partes en peso (referidas al contenido de polímero B3) de componente B3 presente en forma fundida.

Mezcla de componente de coprecipitación B1.1/B2.1 y componente B.3

(B1.1/B2.1-B3, conforme a la invención)

Se mezclaron en un reactor amasador conforme al ejemplo 1 del documento EP-A 867 463 50 partes en peso (referidas al contenido de polímero de injerto) de componente de coprecipitación B1.1/B2.1 = 75:25 con la humedad acuosa presente tras la precipitación y el lavado y 50 partes en peso (referidas al contenido de polímero B3) de componente B3 presente en forma fundida.

Componente C1

Fosfato de trifenilo: Disflamoll®TP, Bayer AG, Leverkusen, Alemania .

Componente C2

Difosfato de bisfenol A: DVP 506, Great Lakes, Reino Unido.

Componente D

Mezcla coagulada de 50 partes en peso de copolímero SAN y 50 partes en peso de PTFE (Blendex®449, General Electric Plastics).

Componente E1

Tetraestearato de pentaeritrita

Componente E2

Estabilizador fosfito

ES 2 299 762 T3

Preparación y ensayos de las masas de moldeo

El mezclado de los componentes utilizados con los coadyuvantes de procesamiento habituales se realizó en una extrusora de doble árbol ZSK 25. Los cuerpos de moldeo se fabricaron en una máquina de fundición inyectada tipo Arburg 270E a 260°C.

La determinación de la resistencia al choque en probeta entallada se realizó a temperatura ambiente (a_k^{TA}) o a -20°C ($a_k^{-20^\circ C}$) conforme a la norma ISO 180/1A (unidad: kJ/m²).

La fluidez termoplástica MVR (melt volume rate, índice volumétrico de fusión) se determinó conforme a la norma ISO 1133 (unidad: cm³/10 min).

El comportamiento de combustión se midió conforme a UL-Subj. 94V en barras de dimensiones 127 x 12,7 x 1,6 mm.

El comportamiento de tensofisuración (comportamiento ESC) se examinó en barras de dimensiones 80 x 10 x 4 mm. Como medio de ensayo se utiliza una mezcla de 60% en vol. de tolueno y 40% en vol. de isopropanol. Las probetas se alargaron previamente mediante una plantilla circular (alargamiento previo ε_x en porcentaje) y se almacenaron a temperatura ambiente en el medio de ensayo. El comportamiento de tensofisuración se evaluó por la formación de fisuras o la rotura en función del alargamiento previo en el medio de ensayo.

La evaluación de la superficie se realizó visualmente en placas de fundición inyectada de dimensiones 75 x 50 x 2 mm, dictaminándose sobre la superficie con ayuda de un microscopio. La calidad de la superficie puede apreciarse claramente en la fig. 1 y 2. La fig. 1 muestra una superficie que representa el dictamen +, la fig. 2 el dictamen -

Se utilizó la siguiente clasificación:

- | | |
|----|---|
| ++ | Muy buena calidad superficial, número mínimo de puntos defectuosos pequeños, ninguna clase de puntos defectuosos grandes |
| + | Buena calidad superficial, bajo número de puntos defectuosos pequeños, número mínimo de puntos defectuosos grandes |
| ○ | Calidad superficial media, es decir todavía aceptable, bajo número de puntos defectuosos pequeños y bajo número de puntos defectuosos grandes |
| - | Mala calidad superficial, elevado número de puntos defectuosos pequeños, apreciable proporción de puntos defectuosos grandes |
| -- | Muy mala calidad superficial, muy elevado número de puntos defectuosos pequeños y grandes. |

Son puntos defectuosos en el sentido de la presente invención aquellas desviaciones de una superficie plana y lisa, por ejemplo cavidades (picaduras) o elevaciones, superficie rugosa.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 1

Composiciones y propiedades de las masas de moldeo

Componentes (partes en peso)	1	2	3	4 (comp.)	5 (comp.)	6 (comp.)
A1	43	43	43	43	43	43
B1.1	-	-	-	24	-	-
B2.1	-	-	-	-	24,8	-
B2.2	-	-	-	-	-	19,2
Coprecipitación B1.1/B2.1 = 75:25	24,2	-	-	-	-	-
Coprecipitación B1.1/B2.1 = 50:50	-	24,4	-	-	-	-
Coprecipitación B1.1/B2.2 = 75:25	-	-	22,6	-	-	-
B3	32,8	32,6	34,4	33	32,2	37,8
E1	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
E2	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
$a_k^{-20^{\circ}\text{C}}$ (kJ/m ²)	68	77	69	73	65	15
MVR (cm ³ /10 min)	9,9	12,6	10,8	7,8	17,6	17,2
Comportamiento ESC	2,4	2,4	2,4	2,4	0,4	1,8
Rotura a ϵ_x (%)	++	+	+	--	0	-
Superficie						

Tabla 2

Composiciones y propiedades de las masas de moldeo

Componentes (partes en peso)	7	8	9	10 (comp.)	11 (comp.)	12 (comp.)
A1	58	58	58	58	58	58
B1.1	-	-	-	18	-	-
B2.1	-	-	-	-	18,6	-
B2.2	-	-	-	-	-	14,4
Coprecipitación B1.1/B2.1 = 75:25	18,2	-	-	-	-	-
Coprecipitación B1.1/B2.1 = 50:50	-	18,3	-	-	-	-
Coprecipitación B1.1/B2.2 = 75:25	-	-	16,9	-	-	-
B3	23,8	23,7	25,1	24	23,4	27,6
E1	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
E2	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
$a_k^{-20^{\circ}\text{C}}$ (kJ/m ²)	93	96	87	87	93	53
MVR (cm ³ /10 min)	11,9	13,4	11,8	9,8	16,6	17,1
Comportamiento ESC	2,4	2,4	2,2	2,4	0,4	0,6
Rotura a ϵ_k (%)						
Superficie	++	++	+	--	0	-

Tabla 3

Composiciones y propiedades de las masas de moldeo que contienen agentes ignífugos

Componentes (partes en peso)	13	14	15 (comp.)	16 (comp.)	17 (comp.)
A1	52,3	52,3	52,3	52,3	52,3
A2	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
B1.1	-	-	9,3	-	-
B2.1	-	-	-	9,6	-
B2.2	-	-	-	-	7,4
Coprecipitación B1.1/B2.1 = 75:25	9,4	-	-	-	-
Coprecipitación B1.1/B2.2 = 75:25	-	8,8	-	-	-
B3	7,5	8,1	7,6	7,3	9,5
C1	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4
C2	10,1	10,1	10,1	10,1	10,1
D	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
E1	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
E2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
a_k^{TA} (kJ/m ²)	44	41	47	12	11
MVR (cm ³ /10 min)	22	22	21	25	25
Comportamiento ESC : ε_x (%)	2,0	2,0	2,0	2,0	1,8
UL 94V, 1,5 min	V-0	n.d.	V-0	V-0	n.d.
Tiempo de post-combustión	4	n.d.	5	3	n.d.
Superficie	++	++	0	0	0

n.d. = no determinado

Tabla 4

Composiciones y propiedades de las masas de moldeo

Componentes (partes en peso)	18	19 (comp.)
A1	54	54
A2	4	4
B1.1/B2.1 – B3	36	-
B1.1 – B3	-	36
B3	6	6
E1	0,75	0,75
E2	0,12	0,12
Superficie	+ véase fig.1	+ véase fig.2

B) una mezcla obtenida por coprecipitación de al menos dos polímeros de injerto B.1 y B.2, preparándose los polímeros de injerto B.1 y B.2 por polimerización en emulsión, preparándose el polímero de injerto B.1 por iniciación redox y el polímero de injerto B.2 por iniciación con persulfato.

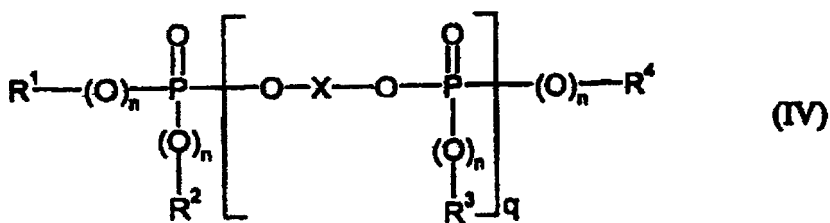
3. Composición conforme a la reivindicación 1 que contiene agentes ignífugos.

4. Composición conforme a la reivindicación 1 que contiene poliolefinas fluoradas.

5. Composición conforme a la reivindicación 1 que contiene (co)polímeros de vinilo.

6. Composición conforme a la reivindicación 3 que contiene agentes ignífugos seleccionados de al menos uno del grupo de los compuestos de fósforo mono- y oligómeros.

7. Composiciones conforme a la reivindicación 3 que contienen compuestos de fósforo de fórmula



en la que significan

R¹, R², R³ y R⁴ independientemente entre sí respectivamente alquilo C₁ a C₈ dado el caso halogenado, cicloalquilo C₅ a C₆, arilo C₆ a C₂₀ o aralquilo C₇ a C₁₂ substituidos respectivamente dado el caso con alquilo y/o halógeno,

n independientemente entre sí 0 ó 1,

q 0 a 30 y

X un resto aromático mono- o polinuclear con 6 a 30 átomos de C, o un resto alifático lineal o ramificado con 2 a 30 átomos de C, que puede estar substituido con OH y contener hasta 8 enlaces éter.

8. Composiciones conforme a la reivindicación 5 que contienen (co)polímeros de vinilo basados en al menos un monómero del grupo de los compuestos aromáticos vinílicos, cianuros vinílicos, ésteres de alquilo C₁-C₈ del ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados así como derivados de ácidos carboxílicos insaturados.

9. Composiciones conforme a la reivindicación 8 que contienen (co)polímeros de vinilo que pueden obtenerse a partir de 50 a 99 partes en peso de al menos un monómero seleccionado de compuestos aromáticos vinílicos y ésteres de alquilo C₁-C₈ del ácido (met)acrílico y de 1 a 50 partes en peso de al menos un monómero seleccionado de cianuros vinílicos y ésteres de alquilo C₁-C₈ del ácido (met)acrílico.

10. Composiciones conforme a la reivindicación 1 que contienen al menos un termoplástico seleccionado de poliamida y policarbonato.

11. Composiciones conforme a la reivindicación 1 que contienen una mezcla obtenida por coprecipitación de al menos dos polímeros de injerto B.1 y B.2 de respectivamente

i) 5 a 95, preferiblemente 30 a 80% en peso de al menos un monómero vinílico sobre

ii) 95 a 5, preferiblemente 70 a 20% en peso de una o más bases de injerto con temperaturas de transición vítrea $< 10^{\circ}\text{C}$.

ES 2 299 762 T3

12. Composiciones conforme a la reivindicación 11 en las que los monómeros i) son mezclas de

i1) 50 a 99 partes en peso de al menos un monómero seleccionado de compuestos aromáticos vinílicos, compuestos aromáticos vinílicos substituidos en el núcleo y ésteres alquílicos C₁-C₈ del ácido (met)acrílico y

i2) 1 a 50 partes en peso de al menos un monómero seleccionado de de cianuros de vinilo, ésteres alquílicos C₁-C₈ del ácido (met)acrílico y derivados de ácidos carboxílicos insaturados.

13. Composiciones conforme a la reivindicación 12 en las que los monómeros i1) están seleccionados de al menos uno de los monómeros estireno, α -metilestireno y metacrilato de metilo, los monómeros i2) están seleccionados de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido del ácido maleico y metacrilato de metilo.

14. Composiciones conforme a la reivindicación 11 en las que la base de injerto está seleccionada de al menos uno del grupo de los cauchos diénicos, cauchos EP(D)M y cauchos de acrilato.

15. Composiciones conforme a la reivindicación 11 en las que la base de injerto está seleccionada de al menos uno de entre polibutadieno y copolímeros de butadieno-estireno.

16. Composiciones conforme a la reivindicación 1 en las que la relación en peso de polímero de injerto B.1:B.2 asciende a 95:5 a 5:95.

17. Composiciones conforme a la reivindicación 16 en las que la relación en peso de polímero de injerto B.1:B.2 asciende a 90:10 a 25:75.

18. Composiciones conforme a la reivindicación 17 en las que la relación en peso de polímero de injerto B.1:B.2 asciende a 85:15 a 50:50.

19. Composiciones conforme a la reivindicación 5 que contienen (co)polímeros de vinilo B.3 en una relación en peso de polímero de injerto B a (co)polímero de vinilo B.3 de 90:10 a 10:90.

20. Composiciones conforme a la reivindicación 19 en las que la relación en peso de B:B.3 asciende a 80:20 a 30:70.

21. Composiciones conforme a la reivindicación 1 que contienen de 0 a 20 partes en peso de agentes ignífugos.

22. Composiciones conforme a la reivindicación 1 que contienen de 20 a 98,5 partes en peso de A) y de 1,5 a 80 partes en peso de B).

23. Composiciones conforme a la reivindicación 22 que contienen de 30 a 98 partes en peso de A) y de 2 a 70 partes en peso de B).

24. Composiciones conforme a la reivindicación 1 que contienen aditivos de polímeros.

25. Uso de las composiciones conforme a la reivindicación 1 para la fabricación de piezas de moldeo.

26. Piezas de moldeo que puedan obtenerse a partir de composiciones conforme a la reivindicación 1 a 24.

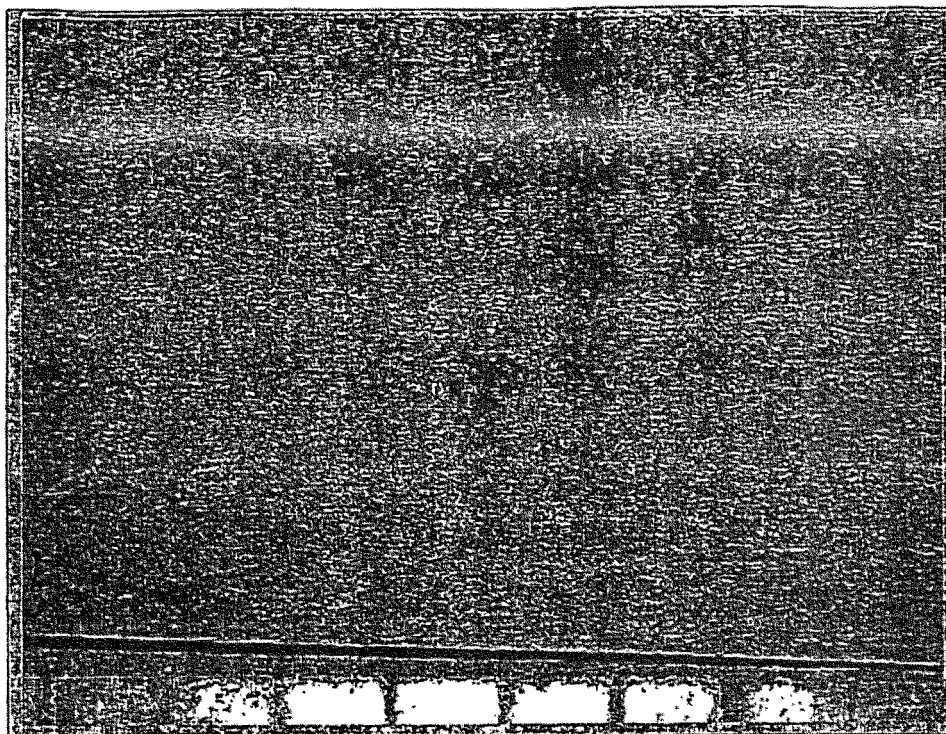


Fig. 1

1 mm

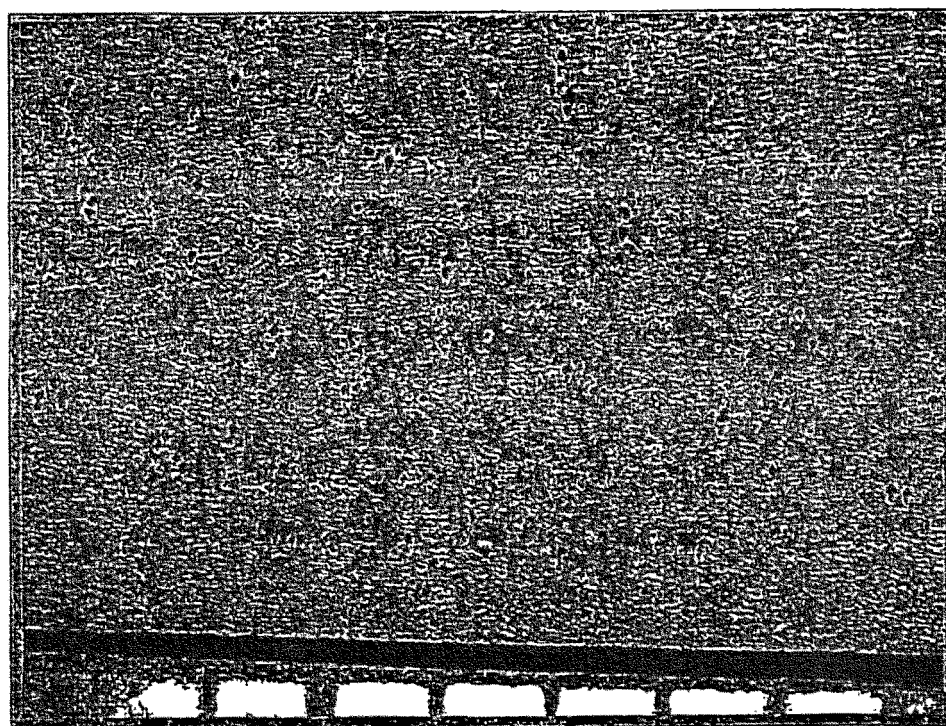


Fig. 2

1 mm