(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 427 602**

(51) Int. CI.:

C08L 69/00 (2006.01)
C08L 55/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.01.2010 E 10702996 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2013 EP 2389414**

(54) Título: **Composiciones de policarbonato para moldeo**

(30) Prioridad:

23.01.2009 EP 09000933

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.10.2013

(73) Titular/es:

BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH (100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE

(72) Inventor/es:

SEIDEL, ANDREAS

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de policarbonato para moldeo

Campo de la Invención

La invención se refiere a composiciones para moldeo termoplástico y en particular a composiciones de policarbonato resistentes a hidrólisis, modificadas por impacto.

Antecedentes de la Invención

Las composiciones para moldeo termoplástico que contienen policarbonatos y ABS (acrilonitrilo/butadieno/estireno) se conocen desde hace mucho tiempo. Así, el documento US 3 130 177 A describe composiciones fácilmente procesables para moldeo de policarbonatos y polímeros de injerto de mezclas de monómeros de acrilonitrilo y un hidrocarburo de vinilo aromático en polibutadieno.

El documento WO 91/18052 A1 revela composiciones de PC/ABS que tienen una gran estabilidad frente al calor, que se caracterizan porque los polímeros de injerto tienen un contenido en ión sodio e ión potasio de menos de 1.500 ppm, preferentemente menos de 800 ppm y comprenden ciertas cantidades de antioxidantes. El contenido de iones de litio de la mezcla o polímero de injerto no se revela.

El documento WO 99/11713 A1 revela composiciones de PC/ABS ignífugas que tienen una resistencia incrementada a humedad y al mismo tiempo un alto nivel de propiedades mecánicas, que se caracterizan porque los polímeros de injerto tienen un contenido de metales alcalinos de menos de 1 ppm. En particular, el contenido de ión de sodio y de ión de potasio del polímero de injerto sería de menos de 1 ppm. El contenido de iones de litio de la composición o polímero de injerto no se revela.

El documento WO 00/39210 A1 revela composiciones de PC ignífugas modificadas por impacto que comprenden una sustancia de refuerzo que tienen un resistencia incrementada a humedad y al mismo tiempo un nivel alto de propiedades mecánicas, que se caracterizan porque las resinas de estireno tienen un contenido de metales alcalinos de menos de 1 ppm. En particular, el contenido de iones de sodio e iones de potasio de la resina de estireno sería de menos de 1 ppm. El contenido de iones de litio de la mezcla o de resina de estireno no se describe. Un objeto de la invención es proporcionar composiciones para moldeo de PC/ABS que tienen una estabilidad incrementada frente a hidrólisis para la producción para moldeos complejos.

El documento WO 2007/009622 A1 revela composiciones para moldeo modificadas por impacto con resistencia a hidrólisis mejorada que contienen policarbonato y ABS y tienen un nivel bajo de impurezas de litio.

Sumario de la Invención

Se revela una composición para moldeo termoplástica modificada por impacto que comprende policarbonato aromático y/o carbonato de poliéster y un polímero de injerto modificado con caucho preparado por la polimerización en masa, polimerización en solución o polimerización en suspensión en masa. La composición que se caracteriza por su contenido bajo de iones de litio y adicionalmente presenta una cantidad específica de iones de sodio y/o de iones de potasio, muestra resistencia hidrolítica mejorada.

Descripción Detallada de la Invención

Se ha encontrado que las composiciones de policarbonato modificadas por impacto que tienen un contenido bajo de iones de litio tienen una resistencia a hidrólisis significativamente mayor que las composiciones comparables que tienen un contenido relativamente alto de iones de litio incluso si el contenido de alcalinos totales es relativamente alto. A la vista del estado citado de la técnica es sorprendente, en particular, que sea incluso ventajoso en términos de la resistencia a hidrólisis de la composición si el contenido de sodio y/o de potasio de las composiciones excede de un cierto límite mínimo especificado.

La presente invención, por lo tanto, proporciona composiciones para moldeo termoplástico que comprenden

A) 52 a 95 partes en peso, preferentemente 53 a 85 partes en peso, lo más preferentemente 55 a 75 partes en peso, basado en el total de A) y B), de policarbonato aromático y/o carbonato de poliéster aromático y

B) 5 a 48 partes en peso, preferentemente 15 a 47 partes en peso, lo más preferentemente 25 a 45 partes en peso, basado en el total de A) y B), de polímero de injerto modificado con caucho preparado por el procedimiento de polimerización en masa, polimerización en solución o polimerización en suspensión en masa, litio en una cantidad entre mayor de cero y menor o igual a 4 ppm, preferentemente 0,2 a 3,6 ppm, particular y preferentemente 0,3 a 3,2 ppm y lo más preferentemente 0,4 a 2,5 ppm, y sodio y/o potasio en una cantidad individual de más de 1,5 ppm, preferentemente mayor de 2 ppm.

En una realización preferible de la invención tanto los contenidos de sodio como los contenidos de potasio no

exceden individualmente de 100 ppm, más preferentemente no exceden de 50 ppm, en particular preferentemente no exceden de 20 ppm y lo más preferentemente no exceden de 10 ppm.

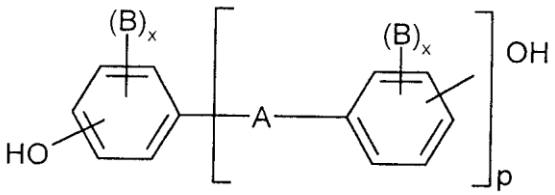
En una realización preferible particular de la invención el contenido de litio de la composición es 0,2 a 3,6 ppm, el contenido individual de sodio y/o de potasio de la mezcla excede de 1,5 ppm y ambos contenidos de sodio y de potasio no exceden individualmente de 20 ppm. Lo más preferentemente el contenido de litio de la composición es de 0,3 a 3,2 ppm, el contenido individual de sodio y/o potasio excede de 2 ppm y tanto los contenidos de sodio como los contenidos de potasio no exceden individualmente de 10 ppm.

Componente A

Los policarbonatos aromáticos y/o los carbonatos de poliéster aromáticos de acuerdo con el componente A que son adecuados de acuerdo con la invención se conocen a partir de la bibliografía o se pueden preparar por procedimientos conocidos a partir de la bibliografía (para la preparación de policarbonatos aromáticos véase, por ejemplo, Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 y 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 y DE-A 3 832 396; para la preparación de carbonatos de poliéster aromáticos, por ejemplo DE-A 3 077 934).

Se prepararon policarbonatos aromáticos por ejemplo por reacción de compuestos dihidroxi aromáticos, preferentemente difenoles, con haluros de ácido carbónico, preferentemente fosgeno, y/o con dihaluros ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferentemente de dihaluros de ácido bencenodicarboxílico, por el procedimiento de interfaz de fase, opcionalmente usando terminadores de cadena, por ejemplo monofenoles y usando opcionalmente agentes de ramificación que tienen funcionalidades de tres o más, por ejemplo trifenoles o tetrafenoles. Preparación por medio de un procedimiento de polimerización en estado fundido por reacción de difenoles con, por ejemplo, carbonato de difenilo es asimismo posible.

Los difenoles para la preparación de los policarbonatos aromáticos y/o carbonatos de poliéster aromáticos son preferentemente aquellos de la fórmula (I)

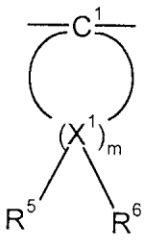


(I),

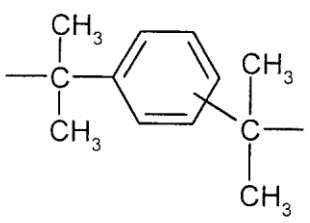
en la que

A es un enlace simple, alquileno C_1 a C_5, alquilideno C_2 a C_5, cicloalquilideno C_5 a C_6, -O-, -SO-, -CO-, -S -, -SO_2-, arileno C_6 a C_{12}, sobre el que pueden condensarse anillos aromáticos adicionales que contienen opcionalmente heteroátomos,

o una radical de la fórmula (II) o (III)



(II)



(III)

B en cada caso es alquilo C_1 a C_{12}, preferentemente metilo, o halógeno, preferentemente cloro y/o bromo

X en cada caso independientemente uno de otro, es 0, 1 ó 2,

P es 1 ó 0, y

R^5 y R^6 independientemente para cada X^1 e independientemente uno de otro denotan hidrógeno o alquilo C_1 a C_6, preferentemente hidrógeno, metilo o etilo,

X^1 denota carbono y

m denota un número entero desde 4 hasta 7, preferentemente 4 ó 5, con la condición de que al menos un átomo X^1, R^5 y R^6 sean simultáneamente alquilo.

Preferentemente los difenoles son hidroquinona, resorcinol, dihidroxifenoles, bis-(hidroxifenil)-alcanos C_1- C_5, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos C_5-C_6, bis-(hidroxifenil)éteres, bis-(hidroxifenil)sulfóxidos, bis-(hidroxifenil)cetonas y bis-(hidroxifenil)sulfonas y α,α-bis-(hidroxifenil)-diisopropil-bencenos y derivados de los mismos que están brominados en el núcleo y/o clorados sobre el núcleo.

Difenoles particularmente preferidos son 4,4'- dihidroxidifenilo, bisfenol A, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, sulfuro de 4,4'-dihidroxidifenilo, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona y derivados di- y tetrabrominados o clorados de los mismos, tales como, por ejemplo, 2,2-bis-(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano o 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano. Se prefiere particularmente 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A).

Los difenoles se pueden emplear individualmente o como cualesquiera mezclas deseadas. Los difenoles se conocen a partir de la bibliografía o son obtenibles por procedimientos conocidos.

Terminadores de cadenas que son adecuados para la preparación de los policarbonatos aromáticos termoplásticos son, por ejemplo, fenol, p-clorofenol, p-terc-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, y también alquilfenoles de cadena larga, tales como 4-[2-(2,4,4-trimetilpentil)]-fenol de acuerdo con el documento DE-A 2 842 005, o monoalquilfenoles o dialquilfenoles que tienen un total de 8 a 20 átomos de carbono en los sustituyentes de alquilo, tales 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 terminadores de cadena a emplearse está en general entre el 0,5 % molar y el 10 % molar, basado en los moles totales de los compuestos dihidroxi aromáticos empleados.

Los policarbonatos aromáticos termoplásticos tienen pesos moleculares ponderados medios (M_w, medidos por ejemplo por ultracentrífuga o por medida de luz dispersada) de 10.000 a 200.000 g/mol, preferentemente 15.000 a 80.000 g/mol, particularmente preferentemente 24.000 a 32.000 g/mol.

Los policarbonatos aromáticos termoplásticos pueden estar ramificados en una manera conocida y en particular, preferentemente por incorporación del 0,05 al 2,0 % molar, basado en el total de los compuestos dihidroxiaromáticos empleados, de compuestos que tienen funcionalidades de tres o más, por ejemplo aquellos que tienen tres o más grupos fenólicos.

Ambos homopolicarbonatos y copolicarbonatos son adecuados. Para la preparación de copolicarbonatos de acuerdo con la invención de acuerdo con el componente A, también es posible emplear del 1 al 25 % en peso, preferentemente 2,5 a 25 % en peso, basado en la cantidad total de compuestos dihidroxi aromáticos a emplearse, de polidiórgano-siloxanos que tienen grupos finales de hidroxiariloxi. Éstos se conocen (documento US 3 419 634) y pueden prepararse por procedimientos conocidos a partir de la bibliografía. La preparación de copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxanos se describe en el documento DE-A 3 334 782.

Policarbonatos preferidos, además de los homopolicarbonatos de bisfenol A, son los copolicarbonatos de bisfenol A con hasta el 15 % molar, basado en los moles totales de compuestos dihidroxiaromáticos, de otros compuestos dihidroxiaromáticos mencionados como preferidos o particularmente preferidos, en particular 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.

Dihaluros de ácidos dicarboxílicos para la preparación de carbonatos de poliéster aromático son, preferentemente, los dicloruros diácidos de ácido isoftálico, ácido tereftálico, éter difenílico del ácido 4,4 '-dicarboxílico y ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico.

Se prefieren particularmente mezclas de los dicloruros diácidos de ácido isoftálico y ácido tereftálico en una proporción desde 1:20 hasta 20:1.

Un haluro de ácido carbónico, preferentemente fosgeno, se usa de manera conjunta adicionalmente como un derivado de ácido bifuncional en la preparación de carbonatos de poliéster.

Los terminadores de cadena adecuados para la preparación de los carbonatos de poliéster aromáticos son, además de los monofenoles ya mencionados, también éteres de ácido clorocarbónico y los cloruros ácidos de ácidos monocarboxílicos aromáticos, que pueden sustituirse opcionalmente por grupos alquilo C_1 a grupos alquilo C_{22} o por átomos de halógeno, así como cloruros ácidos monocarboxílicos de C_2 alifáticos a cloruros ácidos monocarboxílicos

de C_{22} alifáticos.

La cantidad de terminadores de cadena es en cada caso del 0,1 al 10 % molar, basado en los moles de compuestos dihidroxi aromáticos en el caso de los terminadores de cadenas fenólicos y en los moles de dicloruro de ácido dicarboxílico en el caso de terminadores de cadena de cloruro de ácido monocarboxílico.

Los carbonatos de poliéster aromático pueden contener también ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos.

Los carbonatos de poliéster aromáticos pueden ser bien lineales o bien ramificados en una manera conocida (en este contexto, véanse documentos DE-A 2 940 024 y DE-A 3 007 934).

Agentes de ramificación que se pueden usar son, por ejemplo, cloruros de ácidos carboxílicos que tienen funcionalidades de tres o más, tales como tricloruro del ácido trimésico, tricloruro del ácido cianúrico, tetracloruro del ácido 3,3', 4,4'-benzofenona, tetracloruro del ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico o tetracloruro del ácido piromellítico, en cantidades del 0,01 al 1,0 % molar (basado en los dicloruros de ácido dicarboxílico empleados), o fenoles que tienen funcionalidades de tres o más, tales como floroglucinol, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hept-2-eno, 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, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, 2,6-bis-(2-hidroxi-5-metil-bencil)-4-metil-fenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxifenil-miristato]-fenoxi)-metano, o 1,4-bis-[4,4'- dihidroxitrifenil)-metil]-benceno, en cantidades del 0,01 al 1,0 % molar, basado en los compuestos dihidroxi aromáticos empleados. Los agentes de ramificación fenólicos pueden introducirse inicialmente en la mezcla de reacción con los compuestos dihidroxiaromáticos y los agentes de ramificación de cloruro ácido pueden introducirse conjuntamente con los dicloruros ácidos.

El contenido de unidades estructurales de carbonato en los carbonatos de poliéster aromáticos termoplásticos se puede variar según se desee. Preferentemente, el contenido de grupos carbonato es una cantidad positiva hasta el 100 % molar, en particular hasta el 80 % molar, particularmente preferentemente hasta el 50 % molar, basado en el total de los grupos de éster y los grupos de carbonato. Tanto el contenido de éster como el contenido de carbonato de los carbonatos de poliésteres aromáticos puede estar presente en forma de bloques o en distribución aleatoria.

La viscosidad de solución relativa (η_{rel}) de los policarbonatos aromáticos y los carbonatos de poliéster está en el intervalo de 1,18 a 1,4, preferentemente de 1,20 a 1,32 (medida en soluciones de 0,5 g de policarbonato o de carbonato de poliéster en 100 ml de solución de cloruro de metileno a 25 ºC).

Los policarbonatos aromáticos termoplásticos y los carbonatos de poliéster termoplásticos se pueden emplear por sí mismos o en cualquier mezcla deseada.

Componente B

El polímero B de injerto modificado con caucho comprende un copolímero aleatorio de

B.1 del 50 al 97 % en peso, preferentemente del 65 al 95 % en peso, particularmente preferentemente del 80 al 90 % en peso, basado en B), de uno o más monómeros de vinilo sobre

B.2 del 3 al 50 % en peso, preferentemente del 5 al 35 % en peso, particularmente preferentemente del 10 al 20 % en peso, basado en B), de una o más bases de injerto que tienen una temperatura de transición vítrea de <10 ºC, preferentemente <-10 ºC, particularmente preferentemente <-30 ºC, en particular <-50 ºC

la preparación de B) que se lleva a cabo en una manera conocida por un procedimiento de polimerización en masa o por un procedimiento de polimerización en solución o por un procedimiento de polimerización en suspensión en masa, según se describe en los documentos US-3 243 481, US-3 509 237, US-3 660 535, US-4 221 833 y US-4 239 863 (incorporados en el presente documento por referencia).

Los monómeros B.1 son preferentemente mezclas de

B.1.1 del 50 al 99 % en peso, preferentemente del 65 al 85 % en peso, basado en B.1, de al menos un monómero seleccionado a partir del grupo constituido por vinilaromáticos y vinilaromáticos sustituidos en el núcleo (tales como, por ejemplo, estireno, α-metilestireno, p-metilestireno o p-cloroestireno) y

B.1.2 del 1 al 50 % en peso, preferentemente del 15 al 35 % en peso, basado en B.1, de al menos un monómero seleccionado del grupo constituido por cianuros de vinilo (nitrilos insaturados, tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo), ésteres de alquilo (C_1-C_8) de ácido (met)acrílico (tales como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y acrilato de terc-butilo) y derivados de ácidos carboxílicos insaturados (tales como anhídridos e imidas, por ejemplo anhídrido maleico y N-fenil-maleimida).

Preferentemente se selecciona monómero B.1.1 a partir del grupo constituido por estireno y α-metilestireno y el monómero preferido de B.1.2 está seleccionado del grupo constituido por acrilonitrilo, acrilato de butilo, acrilato de terc-butilo, anhídrido maleico y metacrilato de metilo.

B.1.1 particularmente preferido es estireno y el B.1.2 preferido es acrilonitrilo. En una realización alternativa, se empleó estireno como monómero B.1.1) y una mezcla de al menos el 70 % en peso, en particular mayor del 80 % en peso, particularmente preferentemente mayor del 85 % en peso, particularmente preferentemente mayor del 85 % en peso, basado en B.1.2), de acrilonitrilo y un máximo del 30 % en peso, en particular un máximo del 20 % en peso, particularmente preferentemente máximo del 15 % en peso, basado en B.1.2), de un monómero adicional seleccionado del grupo constituido por acrilato de butilo, acrilato de terc-butilo, anhídrido maleico y metacrilato de metilo se puede emplear como monómero B.1.2).

Cauchos B.2 que son adecuados para los polímeros B de injerto modificados por caucho son, por ejemplo, cauchos de dieno, cauchos de estireno/butadieno (SBR), cauchos EP(D)M, es decir aquellos basados en etileno/propileno y opcionalmente cauchos de dieno y de acrilato, de poliuretano, de silicona, de cloropreno y de etileno/acetato de vinilo y mezclas de los tipos de caucho mencionados anteriormente.

Cauchos B.2 preferidos son cauchos de dieno (por ejemplo basados en butadieno, isopreno etc.) o mezclas de cauchos de dieno o copolímeros de cauchos de dieno o mezclas de los mismos con monómeros copolimerizables adicionalmente (por ejemplo según B.1.1 y B.1.2), con la condición de que la temperatura de transición vítrea del componente B.2 esté por debajo de 10 ºC, preferentemente por debajo de -10 ºC.

Preferentemente, la base de injerto B.2 es un caucho de dieno lineal o ramificado. Particular preferentemente, la base de injerto B.2) es un caucho de polibutadieno lineal o ramificado, un caucho de polibutadieno/estireno o una mezcla de los mismos.

Si es necesario y si las propiedades de caucho de componente B.2 no están dañadas de este modo, el componente B puede comprender también adicionalmente cantidades pequeñas, típicamente menos del 5 % en peso, preferentemente menos del 2 % en peso, basado en B.2, de monómeros de reticulación etilénicamente insaturados. Ejemplos de tales monómeros incluyen di-(met)-acrilatos de alquilenodiol, di-(met)-acrilatos, divinilbenceno, trivinilbenceno, trialilcianurato, (met)-acrilato de alilo, maleato de dialilo y fumarato de dialilo.

El polímero de injerto modificado con caucho B puede obtenerse por polimerización de injerto de B.1 sobre B.2, llevándose a cabo la polimerización de injerto por un procedimiento de polimerización en masa o un procedimiento de polimerización de solución o un procedimiento de polimerización de suspensión en masa.

En la preparación de los polímeros B de injerto modificado con caucho, es esencial que el componente de caucho B.2 esté presente en forma disuelta en la mezcla de monómeros B.1.1 y/o B.1.2 antes de la polimerización de injerto. Se puede añadir opcionalmente también un disolvente orgánico para este propósito, tal como, por ejemplo, metiletilcetona, tolueno o etilbenceno o una mezcla de disolventes orgánicos convencionales. El componente de caucho B.2 no puede así estar tan altamente reticulado que una solución en B.1.1 y/o en B.1.2, opcionalmente en presencia de disolventes adicionales, llega a ser imposible, ni B.2 puede estar ya en forma de partículas discretas en el comienzo de la polimerización de injerto. La morfología de las partículas y la reticulación en aumento de B.2, que son importantes para las propiedades de producto de B, se desarrollan sólo en el curso de la polimerización de injerto (en este contexto véase, por ejemplo, Ullmann, Encyclopädie der technischen Chemie, volumen 19, página 284 y siguientes, 4ª edición 1980 incorporada en el presente documento por referencia). Aditivos adicionales, tales como iniciadores de polimerización, estabilizadores, reguladores, agentes de reticulación y aditivos que inhiben post-reticulación, en particular también aceites (por ejemplo aceites de silicona, aceites de máquinas de síntesis o aceites vegetales) pueden añadirse a la mezcla de reacción en la reacción de polimerización de injerto.

El copolímero de B.1.1 y B.1.2 está convencionalmente presente en el polímero B en parte en una forma injertada sobre o dentro del caucho B.2, formando este copolímero de injerto partículas discretas en el polímero B. El contenido del copolímero injertado sobre o injertado en de B.1.1 y B.1.2 en el copolímero total de B.1.1 y B.1.2, es decir el rendimiento de injerto (= proporción en peso de los monómeros de injerto realmente injertados frente a los monómeros de injerto totales usados x 100, indicada en %), es preferentemente del 2 al 40 % más preferentemente del 3 a 30 %, particularmente preferentemente del 4 al 20 %.

El diámetro de partículas promedio de las partículas de caucho injertadas resultantes (determinado contando en fotografías de microscopía electrónica) está en el intervalo de 0,3 a 5 µm, preferentemente 0,4 a 2,5 µm, en particular 0,5 a 1,5 µm.

Preferentemente, el polímero de injerto modificado con caucho B tiene un contenido de litio de más de cero y menos de o igual a 10 ppm, particularmente preferentemente 0,5 ppm a 9 ppm, preferentemente 0,8 ppm a 8 ppm.

La composición puede comprender aditivos adicionales. Por ejemplo, se pueden añadir constituyentes poliméricos y aditivos funcionales a la composición.

En particular, (co)polímeros de al menos un monómero seleccionados a partir del grupo constituido por vinilaromáticos, cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), ésteres alquilo (C_1 a C_8) de ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados y derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados se pueden añadir como componente C.

Copolímeros C), que son adecuados en particular son resinosos, termoplásticos y libres de caucho y son de

C.1 del 50 al 99 % en peso, preferentemente del 65 al 90 % en peso, basado en el (co)polímero C), de al menos un monómero elegido del grupo constituido por vinilaromáticos (tales como, por ejemplo, estireno y α-metilestireno), vinilaromáticos sustituidos en el núcleo (tales como, por ejemplo p-metilestireno o p-cloroestireno) y ésteres alquilo (C_1- C_8) de ácido (met)acrílico (tales como, por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y acrilato de terc-butilo) y

C.2 del 1 al 50 % en peso, preferentemente del 10 al 35 % en peso, basado en el (co)polímero C), de al menos un monómero elegido a partir del grupo constituido por cianuros de vinilo (tales como, por ejemplo, nitrilos insaturados acrilonitrilo y metacrilonitrilo), ésteres alquilo (C_1- C_8) de ácido (met)acrílico (tales como, por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y acrilato de terc-butilo), ácidos carboxílicos insaturados y derivados de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo anhídrido maleico y N-fenil-maleimida).

El copolímero de C.1. estireno y de C.2 acrilonitrilo se prefiere particularmente.

También es adecuado como componente C) un homopolímero de éster alquilo (C_1- C_8) de ácido (met)acrílico (tal como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y acrilato de terc-butilo).

Tales (co)polímeros C) se conocen y pueden prepararse por polimerización de radicales libres, en particular por emulsión, suspensión, solución o polimerización en masa. Los (co)polímeros C) tienen preferentemente pesos moleculares M_w (ponderados medios, determinado por dispersión de la luz o por sedimentación) de entre 15.000 y 200.000.

Los copolímeros modificados por caucho preparados por el procedimiento de polimerización de emulsión (componente D) también pueden emplearse como aditivos poliméricos adicionales. Estos polímeros de injerto comercialmente disponibles, que son según una regla suministrados como modificadores de impacto, son preferentemente acrilonitrilos/estireno/butadieno (ABS) y/o metacrilato de metilo/estireno/butadieno (MBS). Sin embargo, los polímeros de injerto D) que son asimismo preferentemente adecuados son aquellos de

D.1 del 5 al 95 % en peso, basado en el componente D), de una cáscara injertada de

D.1.1 del 50 al 99 % en peso, preferentemente del 65 al 90 % en peso, basado en la cáscara injertada D.1, de al menos un monómero elegido a partir del grupo constituido por vinilaromáticos (tales como, por ejemplo, estireno y α-metilestireno), vinilaromáticos sustituidos en el núcleo (tales como, por ejemplo p-metilestireno o p-cloroestireno) y ésteres alquilo (C_1- C_8) del ácido (met)acrílico (tales como, por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y acrilato de terc-butilo) y

D.1.2 del 1 al 50 % en peso, preferentemente del 10 al 35 % en peso, basado en la cáscara injertada, de al menos un monómero elegido a partir del grupo constituido por cianuros de vinilo (tales como, por ejemplo, nitrilos insaturados, tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo), ésteres alquilo (C_1- C_8) del ácido (met)acrílico (tales como, por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo y acrilato de terc-butilo), ácidos carboxílicos insaturados y derivados de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo anhídrido maleico y N-fenil-maleimida)

en

D.2 del 95 al 5 % en peso, basado en el componente C), de una base de injerto elegida a partir del grupo constituido por cauchos de dieno, cauchos de silicona, cauchos de acrilato y cauchos de compuesto de silicona/acrilato.

En una realización preferida los copolímeros modificados por caucho preparados por el procedimiento de polimerización de emulsión presentan una estructura de cáscara-núcleo.

La composición puede comprender además aditivos de polímeros convencionales adicionales (componente E), tales como agentes ignífugos, agentes antigoteo (por ejemplo poliolefinas fluoradas, siliconas y fibras de aramida), lubricantes y agentes de liberación de molde, por ejemplo tetraestearato de pentaeritritol, agentes de nucleación, antiestáticos, estabilizadores, cargas y sustancias reforzantes (por ejemplo fibras de vidrio o fibras de carbono, mica, caolín, talco, $CaCO_3$ y escamas de vidrio) así como tintes y pigmentos.

Preferentemente las composiciones no contienen agentes ignífugos seleccionados a partir del grupo de ésteres orgánicos de ácido fosfórico, preferentemente en particular la composición está libre de agentes ignífugos.

Preparación de las composiciones para moldeo y de artículos moldeados

Las composiciones para moldeo termoplástico de acuerdo con la invención se preparan mezclando los constituyentes particulares en una manera conocida y sometiendo la mezcla a mezclado en fundido y/o a extrusión en fundido a temperaturas de 200 ºC a 300 ºC en unidades convencionales, tales como amasadoras internas, extrusoras y extrusoras de doble husillo.

La mezcla de los constituyentes individuales puede tener lugar en una manera conocida, bien sucesiva o bien simultáneamente, y en particular bien a aproximadamente 20 ºC (temperatura ambiente) o bien a una temperatura más alta.

Las composiciones para moldeo de acuerdo con la invención pueden utilizarse para la producción de todos los tipos de artículos conformados. Estos pueden producirse por procedimientos para moldeo por inyección y moldeo por soplado. Una forma adicional de procesamiento es la producción de artículos conformados por termoformado partiendo láminas o películas previamente producidas.

Ejemplos de tales artículos conformados son películas, perfiles, todos los tipos de componentes para el hogar, por ejemplo para aplicaciones domésticas, tales como exprimidores, cafeteras y mezcladoras; para máquinas de oficina, tales como monitores, pantallas planas, agendas electrónicas, impresoras y copiadoras; láminas, tubos, conductos de instalación eléctrica, ventanas, puertas y perfiles adicionales para el sector de la construcción (usos de acabado del interior y exteriores) así como componentes eléctricos y electrónicos, tales como interruptores, enchufes y adaptadores de enchufes y componentes para vehículos comerciales, en particular para el sector del automóvil.

En particular, las composiciones para moldeo de acuerdo con la invención se pueden usar también, por ejemplo, en la producción de los siguientes artículos conformados o moldeados: componentes de acabado del interior para vehículos de raíl, buques, aeronaves, autobuses y otros vehículos de motor, alojamientos para equipamiento eléctrico que contienen transformadores pequeños, alojamientos para equipamiento de procesar y transmitir información, alojamientos y recubrimientos para equipamiento médico, equipamiento de masaje y alojamientos para ello, vehículos de juguete para los niños, elementos de pared plana, alojamientos para dispositivos de seguridad, contenedores de transporte térmicamente aislados, moldeados para accesorios de sanitarios y de baños, rejillas de recubrimiento para aberturas de ventilación y alojamientos para equipamiento de jardín.

Ejemplos

Componente A

Policarbonato lineal basado en bisfenol A que tiene un peso molecular ponderado medio $\overline{M}_w$ de 28 kg/mol (determinado por GPC).

Componentes B-1 a B-10

Los polímeros ABS se prepararon por polimerización de masa con una proporción A:B:S de 20:15:65. Los distintos polímeros ABS B-1 a B-10 difieren sólo con respecto a las cantidades de impurezas de litio, sodio y potasio, que contienen.

Preparación y realización de pruebas de las composiciones para moldeo de acuerdo con la invención

Los componentes A y B se mezclan en una amasadora interna 1,31.

Para evaluar la resistencia a la hidrólisis de las composiciones de PC/ABS ejemplificadas, los caudales en volumen del fundido (MVR) se determinaron de acuerdo con la ISO1133 a 260 ºC con una carga de pistón de 5 kg en muestras inmediatamente después de la composición y después del envejecimiento hidrolítico a 95 ºC y a humedad relativa al 100 % durante 7 días. El cambio resultante en la MVR es una medida de la resistencia de la mezcla a hidrólisis, y se calcula como sigue:

$$MVR\ \text{cambio} = \frac{MVR(\text{después de almacenamiento}) - MVR(\text{antes de almacenamiento})}{MVR(\text{antes de almacenamiento})} \times 100\,\%.$$

Se prefieren típicamente composiciones con resistencia a hidrólisis aceptable y preferentemente se caracterizan por cambios de MVR en esta prueba por debajo del 50 %, más preferentemente por debajo del 30 % y lo más preferentemente por debajo del 20 %.

Los contenidos de metales alcalinos y alcalinotérreos de las composiciones se han determinado por espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplada inductiva (ICP-AES).

Se han preparado y probado varias composiciones que comprenden componente A y un polímero de injerto ABS seleccionado a partir del grupo constituido por B.1 a B.10.

Los resultados de las pruebas apuntan a que para composiciones con contenidos en ión de litio por debajo de 4 ppm, la resistencia a hidrólisis es mejor incluso si el nivel de sodio y el nivel de potasio son muy altos, comparados con composiciones (V10) donde el contenido de litio está por encima de 4 ppm y el nivel de sodio y potasio es muy bajo.

Los resultados de las pruebas apuntan en particular a que para composiciones con contenidos de ión de litio por debajo de 4 ppm, la resistencia a hidrólisis se incrementa adicionalmente si el contenido de sodio y/o el contenido de potasio se incrementan individualmente más allá de 1,5 ppm y ambos contenidos de sodio y de potasio no exceden de 100 ppm (comparar ejemplos 2 y 3 de la invención con el ejemplo de comparación V1 y el ejemplo 4, o comparar ejemplos 5 y 7 de la invención con el ejemplo de comparación V1 y el ejemplo 6). Los resultados de las pruebas también apuntan a que las composiciones con estabilidad hidrolítica aceptable se obtuvieron sólo si el contenido de ión de litio de la composición está por debajo de 4 ppm (comparar ejemplos 2, 8 y 9 de la invención con el ejemplo de comparación V10). También los datos apuntan a que el efecto de incrementar el contenido de litio de la composición más allá del límite de 4 ppm es mucho más importante para la estabilidad hidrolítica de la composición que incrementar el contenido de sodio y/o de potasio individual, incluso más allá del límite de 100 ppm mencionado en el presente documento (comparar de ejemplos 4 y 6 con contenido de litio bajo y contenido de sodio muy alto con V10 con litio relativamente alto pero aún muy bajo el contenido de metales alcalinos total). Esto significa que no es el contenido de metales alcalinos total el que determina la estabilidad hidrolítica de la composición como se enseña por el estado de la técnica. Más bien, se ha encontrado ahora inesperadamente que es una combinación de específicamente un contenido de litio bajo y un contenido de sodio y/o potasio bien definido el que proporciona las composiciones con el rendimiento relativo a hidrólisis mejores en su clase.

Aunque la invención se ha descrito en detalle en lo precedente a objeto de ilustración, se debe entender que tal detalle es únicamente para dicho fin y que pueden hacerse variaciones en ella por los expertos en la técnica sin apartarse del espíritu y del alcance de la invención salvo según pueda limitarse por las reivindicaciones.

Tabla 1: Composiciones para moldeo y sus Propiedades

	V1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**V10**
A	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
B-1	35									
B-2		35								
B-3			35							
B-4				35						
B-5					35					
B-6						35				
B-7							35			
B-8								35		
B-9									35	
B-10										35
Cambio de MVR [%]	12,8	8,7	10,8	22,0	12,2	24,2	11,6	13,6	15,5	131,7
Contenido de Li de la mezcla [ppm]	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	2,0	3,5	6,0
Contenido de Na de la mezcla [ppm]	0,8	2,8	6,8	176	0,8	0,8	2,8	2,8	2,8	2,8
Contenido de K de la mezcla [ppm]	0,8	0,8	0,8	0,8	2,8	176	2,8	0,8	0,8	0,8
Li + Na + K [ppm]	2,9	4,9	8,9	178	4,9	178	6,9	5,6	7,1	9,6

REIVINDICACIONES

1. Una composición para moldeo termoplástico que comprende

A) 52 a 95 partes en peso, basado en el total de A) y B), de policarbonato aromático y/o de carbonato de poliéster aromático y

B) 5 a 48 partes en peso, basado en el peso total de A) y B), de un polímero de injerto modificado con caucho preparado por el procedimiento de polimerización en masa, polimerización de solución o polimerización de suspensión en masa,

litio en una cantidad entre mayor de cero y menor o igual a 4 ppm, y

sodio y/o potasio en una cantidad individual mayor de 1,5 ppm.

2. Una composición para moldeo termoplástico según la reivindicación 1, en la que

litio está presente en una cantidad entre mayor de cero y menor o igual a 4 ppm, y

sodio y/o potasio están presentes en una cantidad individual mayor de 1,5 ppm

con la condición de que tanto los contenidos de sodio como los contenidos de potasio no excedan individualmente de 100 ppm.

3. La composición según la Reivindicación 1 ó 2 que tiene un contenido de sodio y/o un contenido de potasio individualmente mayor de 2,0 ppm.

4. La composición según una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3 en la que el contenido de litio es 0,2 ppm a 3,6 ppm.

5. La composición de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4 en donde la composición está libre de agentes ignífugos seleccionados a partir del grupo de ésteres orgánicos de ácido fosfórico.

6. La composición según una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 6 en la que el polímero de injerto modificado con caucho comprende

B.1 del 65 al 95 % en peso, basado en B), del producto polimerizado de una mezcla de

B.1.1 del 50 al 99 % en peso, basado en B.1), de al menos un miembro seleccionado a partir del grupo constituido por compuestos vinilaromáticos y compiestos vinilaromáticos sustituidos en el núcleo y

B.1.2 del 1 al 50 % en peso, basado en B.1, de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en cianuros de vinilo, ésteres alquilo (C_1-C_8) de ácido (met)acrílico y derivados de ácidos carboxílicos insaturados

injertados en

B.2 del 5 al 35 % en peso, basado en B), de una o más bases de injerto que tienen una temperatura de transición vítrea <-10 ºC.

7. La composición según la Reivindicación 6, en la que B.1.1) es estireno y B.1.2) es acrilonitrilo.

8. La composición según la Reivindicación 6, en la que B.1.1) es estireno y B.1.2) es una mezcla de al menos el 70 % en peso, basado en B.1.2), de acrilonitrilo y no más del 30 % en peso, basado en B.1.2) de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en acrilato de butilo, acrilato de *terc*-butilo, anhídrido maleico y metacrilato de metilo.

9. La composición según una de las reivindicaciones 6 a 8, en la que B.2) es al menos un miembro seleccionado a partir del grupo que consiste en caucho de polibutadieno y caucho de polibutadieno/estireno.

10. La composición según la Reivindicación 1 ó 2 que comprende adicionalmente un (co)polímero libre de caucho de

C.1 del 50 al 99 % en peso, basado en el (co)polímero C), de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en compuestos vinilaromáticos, compuestos vinilaromáticos sustituidos en el núcleo y ésteres alquilo (C_1- C_8) de ácido (met)acrílico y

C.2 del 1 al 50 % en peso, basado en el copolímero, de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en cianuros de vinilo, ésteres alquilo (C_1- C_8) de ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados y derivados de ácidos carboxílicos insaturados.

11. La composición según la Reivindicación 1 ó 2 que comprende adicionalmente un polímero D de injerto preparado por polimerización de emulsión.

12. La composición según la Reivindicación 11, en la que D) comprende

D.1 del 5 al 95 % en peso, basado en D), de una cáscara injertada copolimerizada de

D.1.1 del 50 al 99 % en peso, basado en la cáscara injertada D.1, de al menos un miembro elegido a partir del grupo que consiste en compuestos vinilaromáticos, compuestos vinilaromáticos sustituidos en el núcleo y ésteres alquilo (C_1- C_8) del ácido (met)acrílico y

D.1.2 del 1 al 50 % en peso, basado en la cáscara injertada, de al menos un miembro elegido a partir del grupo que consiste en cianuros de vinilo, ésteres alquilo (C_1- C_8) del ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados y derivados de ácidos carboxílicos insaturados

injertados en

D.2 del 5 al 95 % en peso, basado en D), de una base de injerto seleccionada del grupo que consiste en cauchos de dieno, cauchos de silicona, cauchos de acrilato y cauchos de compuestos de silicona/acrilato.

13. La composición de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que el contenido de litio de la composición para moldeo es de 0,3 a 3,2 ppm, el contenido de sodio y/o de potasio de las composiciones para moldeo excede individualmente de 2 ppm y tanto el contenido de sodio como el contenido de potasio no exceden individualmente de 10 ppm.

14. Las composiciones de una de las Reivindicaciones 1 a 13 que presentan un cambio de MVT, determinado de acuerdo con ISO1133 a 260 ºC con una carga de pistón de 5 kg en muestras inmediatamente después de la composición y después del envejecimiento hidrolítico a 95 ºC y a humedad relativa al 100 % durante 7 días, de no más del 50 %.

15. Un artículo moldeado que comprende las composiciones de una de las Reivindicaciones 1 a 14.