(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 433 685**

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

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2007** **E 07853046 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013** **EP 2079800**

(54) Título: **Composición termoplástica que tiene poco brillo y resistencia al impacto a baja temperatura**

(30) Prioridad:

03.11.2006 US 592424

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.12.2013

(73) Titular/es:

BAYER MATERIALSCIENCE LLC (100.0%)
100 BAYER ROAD
PITTSBURGH, PA 15205-9741, US

(72) Inventor/es:

ROGUNOVA, MARINA;
MASON, JAMES P. y
LI, XIANGYANG

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 433 685 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición termoplástica que tiene poco brillo y resistencia al impacto a baja temperatura

Campo de la invención

La invención está dirigida a una composición termoplástica y en particular a una composición de moldeo que contiene policarbonato aromático.

Antecedentes técnicos de la invención

Las composiciones termoplásticas que contienen policarbonato aromático, que incluyen composiciones que contienen adicionalmente un modificador del impacto elastomérico, son conocidas y están comercialmente disponibles. También se conocen composiciones de policarbonato que presentan poco brillo.

Se hace notar que la técnica incluye la patente de EE.UU. 4.460.733 en la cual se desveló una composición de policarbonato que tiene poco brillo, composición que contiene sílice caracterizada por su tamaño de partícula promedio y área superficial específica. La patente de EE.UU. 4.526.926 desveló una mezcla de polímeros de carbonato de poco brillo que contiene un copolímero de caucho modificado tal como ABS. Las mezclas termoplásticas que tienen poco brillo que contienen policarbonato, ABS y un injerto que modifica el impacto se desvelaron en la patente de EE.UU. 4.677.162. El contenido de polibutadieno del ABS es del 1 al 18% y su tamaño de partícula promedio es superior a 0,75 micrómetros; el tamaño de partícula promedio del injerto que modifica el impacto es inferior a 0,75 micrómetros.

La composición termoplástica de poco brillo con buenas propiedades físicas que contiene una mezcla de un policarbonato con un interpolímero de acrilonitrilo-estireno-acrilato y una cantidad reductora del brillo de un copolímero de (met)acrilato de glicidilo se desveló en la patente de EE.UU. 4.885.335. La patente de EE.UU. 4.902.743 desveló una mezcla termoplástica de poco brillo que contiene polímero de carbonato aromático, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno; y un polímero de metacrilato de glicidilo. Las composiciones de moldeo termoplásticas que tienen acabado superficial mate inherente o de poco brillo que contienen una mezcla de policarbonato, un polímero de ABS injertado en emulsión y un poli(epóxido) se desvelaron en la patente de EE.UU. 5.026.777 y en el documento CA2033903.

Sumario de la invención

Se desvela una composición termoplástica adecuada para la preparación de artículos que tiene poco brillo y buena resistencia al impacto a baja temperatura. La composición contiene

(A) 10 al 90 por ciento con respecto al peso de la composición (partes en peso) de un (co)poli(éster)carbonato aromático,

(B) 10 a 90 partes en peso de un primer (co)polímero de injerto que contiene una base de injerto seleccionada del grupo que consiste en poliuretano, etileno-acetato de vinilo, silicona, cauchos de etileno-propileno-dieno, cauchos de etileno-propileno, cauchos de acrilato, cauchos de dieno y policloropreno, y una fase injertada,

(C) 1 a 20 partes en peso de un polímero funcional de éster de glicidilo lineal que comprende unidades de repetición derivadas de uno o más monómeros de éster de glicidilo

y

(D) 1 a 20 partes en peso de un segundo (co)polímero de injerto que contiene un núcleo y envuelta en el que el núcleo contiene una red interpenetrada de poli((met)acrilato de alquilo) y poliorganosiloxano, y en el que la envuelta contiene poli(met)acrilato.

Descripción detallada de la invención

La composición termoplástica inventiva es adecuada para preparar artículos que se caracterizan por su poco brillo a 60° y buena resistencia al impacto a baja temperatura. La composición comprende

(A) 10 al 90, preferentemente 30 al 80 por ciento en peso con respecto al peso de la composición (partes en peso) de un (co)poli(éster)carbonato aromático,

(B) 10 a 90, preferentemente 15 a 70 partes en peso de un primer (co)polímero de injerto que contiene una base de injerto seleccionada del grupo que consiste en poliuretano, etileno-acetato de vinilo, silicona, cauchos de etileno-propileno-dieno, cauchos de etileno-propileno, cauchos de acrilato, cauchos de dieno y policloropreno, y una fase injertada,

(C) 1 a 20 partes en peso de un polímero funcional de éster de glicidilo lineal que comprende unidades de

repetición derivadas de uno o más monómeros de éster de glicidilo

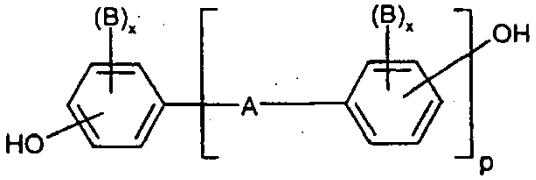
y

(D) 1 a 20, preferentemente 1 a 10 partes en peso de un segundo (co)polímero de injerto que contiene un núcleo y envuelta en el que el núcleo contiene una red interpenetrada de poli((met)acrilato de alquilo) y poliorganosiloxano, y en el que la envuelta contiene poli(met)acrilato.

(A) (Co)poli(éster)carbonato aromático

El término (co)poli(éster)carbonatos aromáticos se refiere a homopolicarbonatos, copolicarbonatos, que incluyen poliéstercarbonatos. Estos materiales son muy conocidos y están disponibles en el comercio. Los (co)poli(éster)carbonatos pueden prepararse por procedimientos conocidos que incluyen procedimiento de transesterificación del fundido y procedimiento de policondensación interfacial (véase, por ejemplo, Schnell's "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964) y están ampliamente disponibles en el comercio, por ejemplo, bajo la marca registrada Makrolon® de Bayer MaterialScience.

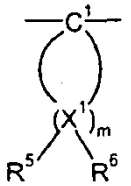
Compuestos de dihidroxi aromáticos adecuados para la preparación de (co)poli(éster)carbonatos aromáticos (denominados en el presente documento policarbonatos) cumplen la fórmula (I)



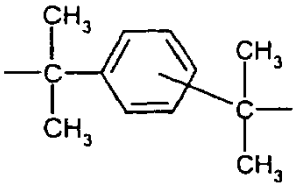
(I),

en la que

A representa un enlace sencillo, 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}, al que pueden condensarse otros anillos aromáticos que opcionalmente contienen heteroátomos, o un radical que cumple la fórmula (II) o (III)



(II)



(III)

Los sustituyentes B indican, independientemente de los otros, alquilo C_1 a C_{12}, preferentemente metilo, x indica independientemente de los otros 0, 1 ó 2, p representa 1 ó 0, y R^5 y R^6 están seleccionados individualmente para cada X^1 e indican cada uno independientemente del otro hidrógeno o alquilo C_1 a C_6, preferentemente hidrógeno, metilo o etilo, X^1 representa carbono y m representa un número entero de 4 a 7, preferentemente 4 ó 5, con la condición de que en al menos un átomo x^1, R^5 y R^6 sean ambos grupos alquilo.

Compuestos de hidroxi aromáticos preferidos son hidroquinona, resorcinol, dihidroxidifenoles, bis-(hidroxifenil)-alcanos C_1-C_5, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos C_5-C_6, éteres bis-(hidroxifenílicos), sulfóxidos de bis-(hidroxifenilo), bis-(hidroxifenil)cetonas, bis-(hidroxifenil)sulfonas y α,α-bis-(hidroxifenil)-diisopropil-bencenos. Compuestos de hidroxi aromáticos 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'-dihidroxidifenil-sulfona. Se da especial preferencia a 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A). Estos compuestos pueden usarse individualmente o como mezclas que contienen dos o más compuestos de hidroxi aromáticos.

Terminadores de la cadena adecuados para la preparación de policarbonatos incluyen fenol, p-clorofenol, p-*terc*-butilfenol, además de alquilfenoles de cadena larga tales como 4-(1,3-tetrametilbutil)-fenol o monoalquilfenoles o dialquilfenoles que tienen un total de 8 a 20 átomos de carbono en los sustituyentes alquilo, tales como 3,5-di-*terc*-butilfenol, p-isooctilfenol, p-

terc-octilfenol, p-dodecilfenol y 2-(3,5-dimetilheptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol. La cantidad de terminadores de la cadena que va a usarse es generalmente del 0,5 al 10% basado en la cantidad molar total de los compuestos de dihidroxi aromáticos usados. Los policarbonatos pueden ramificarse de una manera conocida, preferentemente por la incorporación del 0,05 al 2,0%, basado en la cantidad molar de los compuestos de dihidroxi aromáticos usados, de compuestos que tienen una funcionalidad de tres o más, por ejemplo, compuestos que tienen tres o más grupos fenólicos. Se conocen poliéstercarbonatos aromáticos. Resinas tales adecuadas se desvelan en las patentes de EE.UU. 4.334.053; 6.566.428 y en el documento CA1173998.

Dihaluros de ácido dicarboxílico aromático para la preparación de poliéstercarbonatos aromáticos incluyen dicloruros de diácido de ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difenil éter-4,4'-dicarboxílico y ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico. Particularmente se prefieren mezclas de dicloruros de diácido de ácido isoftálico y ácido tereftálico en una relación de 1:20 a 20:1. También pueden usarse agentes de ramificación en la preparación de poliéstercarbonatos adecuados, por ejemplo, cloruros de ácido carboxílico que tienen una funcionalidad de tres o más, tales como tricloruro de ácido trimésico, tricloruro de ácido cianúrico, tetracloruro de ácido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico, tetracloruro de ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico o tetracloruro de ácido piromelítico, en cantidades del 0,01 al 1,0% en moles (basado en los dicloruros de ácido dicarboxílico usados), o fenoles que tienen una funcionalidad de tres o más, tales como floroglucinol, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hept-2-eno, 4,4-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis[4,4-bis(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, 2,6-bis(2-hidroxi-5-metil-bencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxifenil-isopropil]-fenoxi)-metano, 1,4-bis[4,4'-dihidroxi-trifenil)-metil]-benceno, en cantidades del 0,01 al 1,0% en moles basado en difenoles usados. Pueden disponerse agentes de ramificación fenólicos en el recipiente de reacción con los difenoles, pueden introducirse agentes de ramificación de cloruro de ácido junto con los dicloruros de ácido.

El contenido de unidades estructurales de carbonato en los poliéstercarbonatos aromáticos termoplásticos puede ser de hasta el 99 % en moles, especialmente de hasta el 80% en moles, particularmente preferentemente hasta el 50% en moles, basado en la suma de grupos éster y grupos carbonato. Tanto los ésteres como los carbonatos contenidos en los poliéstercarbonatos aromáticos pueden estar presentes en el producto de policondensación en forma de bloques o de una manera aleatoriamente distribuida.

Los policarbonatos aromáticos termoplásticos preferidos tienen pesos moleculares promedio en peso (medidos por cromatografía de exclusión molecular) de al menos 25.000, más preferentemente al menos 26.000. Preferentemente éstos tienen peso molecular promedio en peso máximo de 80.000, más preferentemente hasta 70.000, particularmente preferentemente hasta 50.000 g/moles.

(B) Primer (co)polímero de injerto

El primer (co)polímero de injerto, componente (B) de la composición inventiva, se refiere a copolímero modificado con caucho. Tales (co)polímeros modificados con caucho son muy conocidos y están disponibles comercialmente e incluyen una base de injerto (esqueleto) y una fase injertada. El caucho en estos materiales se ejemplifica por poliuretano, etileno-acetato de vinilo, silicona, cauchos de etileno-propileno-dieno, cauchos de etileno-propileno, cauchos de acrilato, cauchos de dieno, policloropreno y similares. El caucho preferido es cauchos de dieno o mezclas de cauchos de dieno, es decir, cualquier polímero gomoso (un polímero que tiene una temperatura de transición de segundo orden no superior a 0 ºC, preferentemente no superior a -20 ºC, por ASTM D-746-52T) de uno o más 1,3-dienos conjugados. Tales cauchos incluyen homopolímeros de 1,3-dienos, además de copolímeros e interpolímeros de 1,3-dienos con uno o más monómeros copolimerizables tales como monómeros polares monoetilénicamente insaturados y/o monómeros aromáticos de monovinilideno.

Para los fines de la presente invención, un monómero polar es un compuesto etilénicamente insaturado polimerizable que lleva un grupo polar que tiene un momento de grupo en el intervalo de aproximadamente 1,4 a aproximadamente 4,4 unidades Debye y se determina por Smyth, C. P., Dielectric Behavior and Structure, McGraw-Hill Book Company, Inc., Nueva York (1955). Grupos polares a modo de ejemplo incluyen -CN,-NO_2, -CO_2H, -OH, -Br, -Cl, -NH_2 y -OCH_3. Preferentemente, el monómero polar es un nitrilo etilénicamente insaturado tal como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, prefiriéndose especialmente acrilonitrilo. Ejemplos de tales otros monómeros polares incluyen ácidos carboxílicos α,β-etilénicamente insaturados y su anhídrido, y ésteres de alquilo, aminoalquilo e hidroxialquilo tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, anhídrido maleico, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, acrilatos de hidroxietilo e hidroxipropilo, acrilato de aminoetilo, y similares.

A modo de ejemplo de los monómeros aromáticos de monovinilideno están estireno; compuestos monoaromáticos de alfa-alquilmonovinilideno (por ejemplo, α-metilestireno, α-etilestireno, α-metilviniltolueno, α-metildialquilestirenos, etc.); alquilestirenos sustituidos en el anillo (por ejemplo, orto-, meta- y para-viniltolueno, o-etilestireno; p-etilestireno, 2,4-dimetilestireno, p-*terc*-butilestireno, etc.); haloestirenos sustituidos en el anillo (por ejemplo, o-cloroestireno, p-cloroestireno, o-bromoestireno, 2,4-dicloroestireno, etc.); estirenos sustituidos con alquilo en el anillo, halosustituidos en el anillo (por

ejemplo, 2-cloro-4-metilestireno, 2,6-dicloro-4-metilestireno, etc.); vinilnaftaleno; vinilantraceno, etc. Si así se desea, pueden emplearse mezclas de tales monómeros aromáticos de monovinilideno. Particularmente se prefiere estireno y mezclas de estireno y alfa-metilestireno.

El copolímero modificado con caucho también puede contener una cantidad relativamente pequeña, normalmente una cantidad positiva que es inferior a aproximadamente el 2 por ciento en peso basado en el componente de caucho, de un agente de reticulación, tal como divinilbenceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, adipato de dialilo, acrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, y similares, a condición de que tal reticulación no afecte adversamente las propiedades elastoméricas del componente de caucho.

El copolímero modificado con caucho contiene un copolímero al azar de un monómero aromático de monovinilideno, y el comonómero polar un caucho injertado o bloqueado con una mezcla copolimerizada del monómero aromático de monovinilideno y el comonómero polar. Preferentemente, el procedimiento para preparar el copolímero modificado con caucho es por el procedimiento de polimerización en masa o de suspensión en masa. Estos procedimientos se han desvelado en las patentes de EE.UU. 3.509.237; 3.660.535; 3.243.481; 4.221.833 y 4.239.863. Tales partículas de caucho de tamaño grande normalmente varían en tamaño de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 6, preferentemente de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 4, micrómetros como se ha determinado por micrografía electrónica de transmisión.

Aunque menos preferido en el contexto, los copolímeros modificados con caucho se preparan usando un procedimiento de emulsión, desvelado en, entre otros, las patentes de EE.UU. 3.551.370; 3.666.704; 3.956.218 y 3.825.621.

Los copolímeros modificados con caucho de la presente invención contienen 3 al 50, preferentemente 5 al 25, por ciento en peso de componente de caucho, 49 al 96, preferentemente 50 al 90, por ciento en peso de monómero aromático de monovinilideno, y 1 al 48, preferentemente 5 al 25, por ciento en peso de monómero polar monoetilénicamente insaturado.

La realización preferida implica resina de ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) preparada preferentemente en polimerización en suspensión en masa, caracterizada porque su contenido de polibutadieno es aproximadamente 5 al 20 por ciento en peso, más preferentemente aproximadamente 8 al 18 por ciento en peso, y porque su tamaño de partícula oscila de aproximadamente 0,3 a 6 micrómetros, preferentemente 0,4 a 5,5 micrómetros, más preferentemente 0,8 a 5 micrómetros, lo más preferentemente 3,5 a 5 micrómetros.

(C) Éster de glicidilo lineal

El componente (C) es un polímero funcional de éster de glicidilo lineal que comprende unidades de repetición derivadas de uno o más monómeros de éster de glicidilo. El polímero de éster de glicidilo puede ser un polímero, copolímero o terpolímero. Un monómero de éster de glicidilo significa un éster de glicidilo de ácido carboxílico α,β-insaturado tal como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico e incluye, por ejemplo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, itaconato de glicidilo. Polímeros de éster de glicidilo adecuados útiles en la presente invención incluyen los modificadores del impacto de éster de glicidilo descritos en la patente de EE.UU. 5.981.661. Preferentemente, el polímero de éster de glicidilo comprende al menos una unidad de repetición polimerizada de monómero de éster de glicidilo y al menos una unidad de repetición polimerizada de monómeros de α-olefina, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno. Preferentemente, el monómero de éster de glicidilo es acrilato de glicidilo o metacrilato de glicidilo.

Los polímeros funcionales de éster de glicidilo lineal adecuados contienen opcionalmente una cantidad menor, es decir, hasta aproximadamente el 50% en peso, de unidades de repetición derivadas de uno o varios de otros monómeros monoetilénicamente insaturados que son copolimerizables con el monómero de éster de glicidilo. Como se usa en el presente documento, la terminología “monoetilénicamente insaturado” significa que tiene un único sitio de insaturación etilénica por molécula. Monómeros monoetilénicamente insaturados copolimerizables adecuados incluyen, por ejemplo, monómeros aromáticos de vinilo tales como, por ejemplo, estireno y viniltolueno, ésteres de vinilo tales como, por ejemplo, acetato de vinilo y propionato de vinilo, y (met)acrilatos de alquilo C_{1-20} tales como, por ejemplo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de ciclohexilo. Como se usa en el presente documento, el término alquilo C_{1-20} significa un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 20 átomos de carbono por grupo tal como, por ejemplo, metilo, etilo, ciclohexilo y el término “(met)acrilato” se refiere a compuestos de acrilato y a compuestos de metacrilato.

Copolímeros de éster de glicidilo adecuados pueden prepararse por copolimerización iniciada por radicales libres convencional.

Más preferentemente, los polímeros de éster de glicidilo útiles en la presente invención están seleccionados de polímeros de olefina-(met)acrilato de glicidilo, polímeros de olefina-acetato de vinilo-(met)acrilato de glicidilo y polímeros de olefina-(met)acrilato de glicidilo-(met)acrilato de alquilo. Lo más preferentemente, el polímero de éster de glicidilo está seleccionado de copolímeros o terpolímeros al azar de etileno/éster acrílico/metacrilatos de glicidilo.

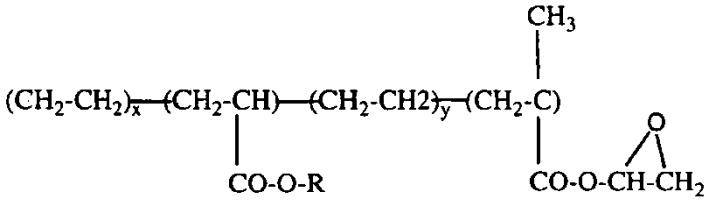
En la realización preferida, el componente (C) de la composición inventiva contiene unidades estructurales derivadas de

etileno, (met)acrilato y (met)acrilato de glicidilo. El componente C es ventajosamente un terpolímero seleccionado del grupo que consiste en etileno/acrilato de alquilo/metacrilato de glicidilo; etileno/acrilato de alquilo/acrilato de glicidilo; etileno/metacrilato de alquilo/acrilato de glicidilo; y etileno/metacrilato de alquilo/metacrilato de glicidilo. El componente de alquilo del (met)acrilato contiene deseablemente entre 1 y 10 átomos de carbono. Preferentemente, el polímero de acrilato o metacrilato de alquilo del terpolímero es un acrilato de metilo o metacrilato de metilo.

Las cantidades relativas de estas unidades son del 1 al 40%, preferentemente 5 al 35%, más preferentemente 25 al 33% de (met)acrilato, 1 al 20%, preferentemente 4 al 20%, más preferentemente 7 al 10% de (met)acrilato de glicidilo, el resto en cada caso, siendo preferentemente del 55 al 80% unidades derivadas de etileno.

El componente (C) preferido tiene un punto de fusión de aproximadamente 149ºF y un punto de reblandecimiento de Vicat de <100ºF, medido según ASTM D1525 bajo una carga de 1 kg. El índice de fusión, medido a 190 ºC bajo una carga de 2,16 kg usando el Procedimiento D1238 de ASTM, es 6,5 g/10 min. Ventajosamente, el peso molecular promedio en número del terpolímero adecuado es 10.000 a 70.000.

Un terpolímero adecuado como componente (C) que cumple



está comercialmente disponible en Arkema como Lotader AX8900.

(D) Segundo (co)polímero de injerto

El segundo (co)polímero de injerto, componente (D) de la composición inventiva, tiene estructura de núcleo/envuelta. Puede obtenerse polimerizando por injerto (met)acrilato de alquilo y opcionalmente un monómero de vinilo copolimerizable sobre un núcleo de caucho de material compuesto. El núcleo de caucho de material compuesto que incluye polímero tipo red interpenetrada e interpenetrante inseparable (IPN) se caracteriza porque su temperatura de transición vítrea es inferior a 0 ºC, preferentemente inferior a -20 ºC, especialmente inferior a -40 ºC. Tales (co)polímeros de injerto adecuados son conocidos y se han descrito en la bibliografía que incluye las patentes de EE.UU. 6.362.269; 6.403.683; y 6.780.917.

La cantidad de componente C presente en la composición inventiva es 1 a 20, ventajosamente 2 a 15, preferentemente 5 a 12, lo más preferentemente 7 a 10 partes por cada 100 partes de resina.

El núcleo preferido es el polímero tipo red interpenetrante (IPN) polisiloxano-(met)acrilato de alquilo que contiene polisiloxano y acrilato de butilo.

La envuelta es una fase rígida, preferentemente polimerizada de metacrilato de metilo. La relación de peso de la envuelta rígida de polisiloxano/(met)acrilato de alquilo es 10-90/5-15/5-5, preferentemente 10-85/7-12/7-12.

El núcleo de caucho tiene un tamaño de partícula medio (valor de d_{50}) de 0,05 a 5, preferentemente 0,1 a 2 micrómetros, especialmente 0,1 a 1 micrómetro. El valor medio puede determinarse por medición en ultracentrífuga (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796).

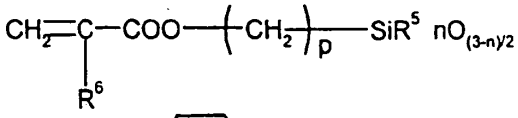
El componente de poliorganosiloxano en el caucho de material compuesto de acrilato de silicona puede prepararse haciendo reaccionar un organosiloxano y un ligador cruzado multifuncional en un procedimiento de polimerización en emulsión. También es posible insertar sitios activos para injerto en el caucho mediante la adición de organosiloxanos insaturados adecuados.

El organosiloxano es generalmente cíclico, conteniendo las estructuras de anillo preferentemente de 3 a 6 átomos de silicio. Ejemplos incluyen hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano, trimetiltrifenilciclotrisiloxano, tetrametiltetrafenilciclotetrasiloxano, octafenilciclotetrasiloxano, que pueden usarse solos o en una mezcla de 2 o más de tales compuestos. El componente de organosiloxano está presente en el caucho de acrilato de silicona en una cantidad de al menos el 70%, preferentemente al menos el 75%, basado en el peso del caucho de acrilato de silicona .

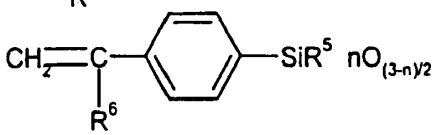
Agentes de reticulación adecuados son compuestos de silano tri- o tetra-funcionales. Ejemplos preferidos incluyen trimetoximetilsilano, trietoxifenilsilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetra-n-propoxisilano, tetrabutoxisilano.

Pueden incluirse sitios activos para injerto en el componente de poliorganosiloxano del caucho de acrilato de silicona

incorporando un compuesto según cualquiera de las siguientes estructuras:

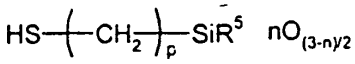


(Ec -1)



(Ec-2)

$CH_2=CH\text{-}SiR^5\ nO_{(3-n)/2}$ (Ec-3)



(Ec-4)

en las que

R^5 indica metilo, etilo, propilo o fenilo,

R^6 indica hidrógeno o metilo,

N indica 0, 1 ó 2, y

P indica 1 a 6.

El (met)acriloiloxisilano es un compuesto preferido para formar la estructura (Ec-1). Los (met)acriloiloxisilanos preferidos incluyen β-metacriloiloxietil-dimetoxi-metil-silano, γ-metacriloiloxi-propilmetoxi-dimetil-silano, γ-metacriloiloxipropil-dimetoximetil-silano, γ-metacriloiloxipropil-trimetoxi-silano, γ-metacriloiloxi-propil-etoxi-dietil-silano, γ-metacriloiloxipropil-dietoxi-metil-silano, γ-metacriloiloxi-butil-dietoxi-metil-silano.

Los vinilsiloxanos, especialmente tetrametil-tetravinil-ciclotetrasiloxano, son adecuados para formar la estructura Ec-2.

El p-vinilfenil-dimetoxi-metilsilano, por ejemplo, es adecuado para formar la estructura Ec-3. El γ-mercaptopropildimetoxi-metilsilano, γ-mercaptopropilmetoxi-dimetilsilano, γ-mercaptopropildietoxi-metilsilano, etc., son adecuados para forma la estructura (Ec-4).

La cantidad de estos compuestos es de hasta el 10%, preferentemente del 0,5 al 5,0% (basado en el peso de poliorganosiloxano).

El componente de acrilato en el caucho de material compuesto de acrilato de silicona puede prepararse a partir de (met)acrilatos de alquilo, reticulantes y unidades de monómero activas para injerto.

Ejemplos de (met)acrilatos de alquilo preferidos incluyen acrilatos de alquilo tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo y son particularmente preferidos los metacrilatos de alquilo tales como metacrilato de hexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de n-laurilo, acrilato de n-butilo.

Pueden usarse compuestos multifuncionales como reticulantes. Ejemplos incluyen dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol y dimetacrilato de 1,4-butilenglicol.

Los siguientes compuestos pueden usarse individualmente o en mezclas para insertar sitios activos para injerto: metacrilato de alilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, metacrilato de alilo. El metacrilato de alilo también puede actuar de reticulante. Estos compuestos pueden usarse en cantidades del 0,1 al 20%, basado en el peso de componente de caucho de acrilato.

Los procedimientos de producción de los cauchos de material compuesto de acrilato de silicona que se usan preferentemente en las composiciones según la invención, y su injerto con monómeros, se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 4.888.388 y 4.963.619.

La polimerización por injerto sobre la base de injerto puede llevarse a cabo en suspensión, dispersión o emulsión. Se prefiere polimerización en emulsión continua o discontinua. La polimerización por injerto se lleva a cabo con iniciadores de radicales libres (por ejemplo, peróxidos, compuestos azoicos, hidroperóxidos, persulfatos, perfosfatos) y opcionalmente usando emulsionantes aniónicos, por ejemplo, sales de carboxonio, sales de ácido sulfónico o sulfatos orgánicos.

La envuelta del injerto puede formarse a partir de una mezcla de

I. 0 al 80%, preferentemente 0 al 50%, especialmente 0 al 25% (basado en el peso de la envuelta del injerto), de compuestos aromáticos de vinilo o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el anillo (por ejemplo estireno, α-metilestireno, p-metilestireno), cianuros de vinilo (por ejemplo, acrilonitrilo y metacrilonitrilo), y

II. 100 al 20%, preferentemente 100 al 50%, especialmente 100 al 75% (basado en el peso de la envuelta del injerto) de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en ésteres de alquilo (C_1-C_8) de ácido (met)acrílico (por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo) y derivados (por ejemplo, anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo, anhídrido maleico y N-fenilmaleimida).

La envuelta de injerto preferida incluye uno o más ésteres de alquilo (C_1-C_8) de ácido (met)acrílico, especialmente metacrilato de metilo.

El (co)polímero de injerto particularmente adecuado está disponible de Mitsubishi Rayon Co., Ltd. bajo la marca registrada Metablen.

La composición inventiva puede incluir adicionalmente aditivos que son conocidos por su función en el contexto de composiciones termoplásticas que contienen poli(éster)carbonatos. Éstos incluyen uno cualquiera o más de lubricantes, agentes de desmoldeo, por ejemplo, de tetraestearato de pentaeritritol, agentes de nucleación, agentes antiestáticos, estabilizadores térmicos, estabilizadores a la luz, estabilizadores hidrolíticos, cargas y agentes de refuerzo, colorantes o pigmentos, agentes retardantes de la llama y supresores del goteo.

Las composiciones inventivas pueden prepararse convencionalmente usando equipo convencional y siguiendo los procedimientos convencionales.

La composición inventiva puede usarse para producir piezas de moldeo de cualquier tipo por procedimientos termoplásticos tales como procedimientos de moldeo por inyección, de extrusión y de moldeo por soplado.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención.

Ejemplos

En la preparación de las composiciones ejemplificadas que se describen a continuación se usaron los siguientes materiales:

Policarbonato - una mezcla que contiene aproximadamente 85% en peso de homopolicarbonato basado en bisfenol A (MFR 13 g/10 min) y 15% en peso de homopolicarbonato basado en bisfenol A (MFR 38 g/10 min).

Primer polímero de injerto - una resina de ABS de polimerización en masa que tiene un contenido de caucho de polibutadieno de aproximadamente el 15% con respecto al peso de la resina y tamaño de partícula promedio en peso de aproximadamente 3 micrómetros

Copolímero de éster de glicidilo lineal - terpolímero Lotader 8900, un producto de Arkema que contiene aproximadamente 30 por ciento en peso de acrilato de etilo, 62 por ciento en peso de etileno y 8 por ciento en peso de metacrilato de glicidilo que tiene grupos epoxi reactivos.

Segundo copolímero de injerto 1 - caucho de material compuesto de metacrilato de metilo (MMA) - siloxano injertado (Si) - acrilato de butilo (BA) que contiene envuelta de MMA y Si-BA en el núcleo, contenido de silicio de aproximadamente el 16% en peso (Metablen S2001, un producto de Mitsubishi Rayon)

Segundo copolímero de injerto 2 - caucho de material compuesto de metacrilato de metilo (MMA) - siloxano injertado (Si) - acrilato de butilo (BA) que contiene envuelta de MMA y Si-BA en el núcleo. Contenido de silicio de aproximadamente el 81% en peso (Metablen SX005)

Todas las composiciones ejemplificadas contuvieron 64,51 por ciento de policarbonato (el porcentaje con respecto al peso de la composición - en el presente documento partes en peso), 30,79 partes en peso del primer polímero de injerto y 0,7 partes en peso de una mezcla de agente de desmoldeo convencional y estabilizador térmico, no teniendo la mezcla criticidad en el contexto de la invención. El resto, 6 partes en peso que contienen las cantidades indicadas de copolímero de éster de glicidilo lineal y el segundo (co)polímero de injerto.

Las preparaciones de las composiciones y el moldeo de los especímenes de ensayo fueron convencionales. La velocidad de flujo del fundido (MFR) se determinó por ASTM D 1238 a 260 ºC; 5 kg de carga. El brillo a 60º se determinó según ASTM D523, la resistencia al impacto se determinó como Izod a 1/8" a temperatura ambiente (TA) y a las temperaturas indicadas.

Las siguientes tablas resumen los resultados de esas pruebas.

Tabla 1

Componentes	Control 1-1	Control 1-2	Control 1-3	Control 1-4	Ejemplo 1-1	Ejemplo 1-2	Ejemplo 1-3
Éster de glicidilo lineal	0,0	0,0	6,0	0,0	3,0	4,0	2,0
Segundo polímero de injerto 1	0,0	6,0	0,0	4,0	3,0	2,0	4,0
MFR	26,5	15,2	23,9	16,4	12,4	13,3	11,4
Brillo a 60º	39,1	52,9	94,8	70,1	36,9	33,8	30,9
Impacto a TA	11,6	13,8	14,3	13,4	13,8	14,7	14,0
Impacto a -20 ºC	4,0	8,2	3,6	6,0	3,9	4,1	3,4
Impacto a -30 ºC	4,0	5,4	3,1	5,6	2,8	2,8	3,0

El segundo Polímero de injerto incluido en las composiciones mostradas en la Tabla 1 se caracteriza porque contiene silicio en una cantidad de aproximadamente el 16% en peso.

Tabla 2

Componentes	Control 1-1	Control 2-2	Control 2-3	Ejemplo 2-1	Ejemplo 2-2	Ejemplo 2-3
Éster de glicidilo lineal	0,0	0,0	0,0	2,0	3,0	4,0
Segundo polímero de injerto 2	0,0	6,0	4,0	4,0	3,0	2,0
MFR	26,5	16,7	17,7	13,3	12,8	13,0
Brillo a 60º	39,1	41,3	55,6	27,0	34,6	33,0
Impacto a TA	11,6	14,0	14,3	13,6	13,5	14,3
Impacto a -20 ºC	4,0	9,8	8,0	5,4	5,0	5,8
Impacto a -30 ºC	4,0	6,7	5,8	4,3	3,7	4,4

El segundo polímero de injerto incluido en las composiciones mostradas en la Tabla 2 se caracteriza porque contiene silicio en una cantidad de aproximadamente el 81% en peso.

Los resultados demuestran el reducido brillo de la composición obtenida por la inclusión de tanto el “segundo polímero de injerto” como el “éster de glicidilo lineal”. Individualmente, cada uno de estos compuestos aumenta el brillo de la composición. Los valores de brillo sorprendentemente ventajosos se obtienen sin efecto apreciablemente práctico sobre la procesabilidad y la resistencia al impacto.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de moldeo termoplástica que comprende

(A) 10 al 90 por ciento en peso con respecto al peso de la composición (partes en peso) de un (co)poli(éster)carbonato aromático,
(B) 10 a 90 partes en peso de un primer (co)polímero de injerto que contiene una base de injerto y una fase injertada, en el que la base de injerto contiene al menos un caucho seleccionado del grupo que consiste en poliuretano, etileno-acetato de vinilo, silicona, etileno-propileno-dieno, etileno-propileno, acrilato, dieno y policloropreno,
(C) 1 a 20 partes en peso de un polímero funcional de éster de glicidilo lineal que comprende unidades de repetición derivadas de uno o más monómeros de éster de glicidilo, y
(D) 1 a 20 partes en peso de un segundo (co)polímero de injerto que contiene un núcleo y envuelta, en el que la estructura molecular del núcleo incluye una red interpenetrada de poli(met)acrilato de alquilo y poliorganosiloxano, y en el que la envuelta contiene poli(met)acrilato.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que el caucho está seleccionado del grupo que consiste en homopolímeros de 1,3-dienos, copolímeros e interpolímeros de 1,3-dienos con uno o más monómeros copolimerizables.

3. La composición de la reivindicación 1, en la que el primer (co)polímero de injerto contiene del 3 al 50 por ciento de componente de caucho y en la que la fase injertada contiene del 49 al 96 por ciento de monómero aromático de monovinilideno polimerizado, y del 1 al 48 por ciento de monómero polar monoetilénicamente insaturado polimerizado, siendo los porcentajes con respecto al peso del primer (co)polímero de injerto.

4. La composición de la reivindicación 1, en la que el primer (co)polímero de injerto es resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno.

5. La composición de la reivindicación 4, en la que la resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno es un producto de polimerización en suspensión en masa.

6. La composición de la reivindicación 5, en la que la resina de acrilonitrilo-butadieno-estireno **está caracterizada** porque su contenido de polibutadieno es del 5 al 20 por ciento y porque su tamaño de partícula varía de 0,3 a 6 micrómetros.

7. La composición de la reivindicación 1, en la que el éster de glicidilo lineal es un miembro seleccionado del grupo que consiste en acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo.

8. La composición de la reivindicación 1, en la que el polímero de éster de glicidilo comprende al menos una unidad de repetición polimerizada del monómero de éster de glicidilo y al menos una unidad de repetición polimerizada de monómero de α-olefina.

9. La composición de la reivindicación 8, en la que el monómero de α-olefina es un miembro seleccionado del grupo que consiste en etileno, propileno, 1-buteno y 1-penteno.

10. La composición de la reivindicación 1, en la que el polímero funcional de éster de glicidilo lineal contiene además una cantidad de hasta aproximadamente el 50% con respecto a su peso de unidades de repetición derivada de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en monómeros aromáticos de vinilo, ésteres de vinilo y (met)acrilatos de alquilo C_{1-20}.

11. La composición de la reivindicación 1, en la que el polímero funcional de éster de glicidilo lineal está seleccionado del grupo que consiste en polímeros de olefina-(met)acrilato de glicidilo, polímeros de olefina-acetato de vinilo-(met)acrilato de glicidilo y polímeros de olefina-(met)acrilato de glicidilo-(met)acrilato de alquilo.

12. La composición de la reivindicación 11, en la que el polímero funcional de éster de glicidilo lineal contiene unidades estructurales derivadas de etileno, (met)acrilato y (met)acrilato de glicidilo.

13. La composición de la reivindicación 12, en la que el polímero funcional de éster de glicidilo lineal es un terpolímero seleccionado del grupo que consiste en etileno/acrilato de alquilo/metacrilato de glicidilo; etileno/acrilato de alquilo/acrilato de glicidilo; etileno/metacrilato de alquilo/acrilato de glicidilo; y etileno/metacrilato de alquilo/metacrilato de glicidilo.

14. La composición de la reivindicación 1, en la que el núcleo contiene una red interpenetrada de poli(acrilato de butilo) y polisiloxano.

15. La composición de la reivindicación 14, en la que la envuelta está polimerizada de metacrilato de metilo.