

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 753 375**

51 Int. Cl.:

C08L 55/02 (2006.01)

C08L 25/12 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

C23C 18/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.04.2015 PCT/EP2015/058877**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2015 WO15162239**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2015 E 15721152 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2019 EP 3134474**

54 Título: **Combinación de polímero para chapado metálico**

30 Prioridad:

25.04.2014 EP 14165951

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

08.04.2020

73 Titular/es:

**INEOS STYROLUTION GROUP GMBH (100.0%)
Mainzer Landstraße 50
60325 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:

**EISENTRÄGER, FRANK;
NIESSNER, NORBERT y
WIEDEL, EUGEN**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 753 375 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

Combinación de polímero para chapado metálico

5 La presente invención se refiere a combinaciones de polímeros para chapado metálico, en particular para electrochapado, combinaciones de polímeros sometidas a chapado metálico y sus usos p. ej. para aplicaciones de automoción. Es bien conocida la necesidad de aplicaciones cromadas exteriores para automóviles con excelente apariencia superficial y buena resistencia al rayado/rozadura. Las aplicaciones típicas de cromo exterior (p. ej., rejillas/cubiertas de ruedas) no requieren defectos de la superficie, tales como fisuras, arañazos, en la instalación
10 inicial de fábrica y más de diez años de rendimiento de campo sin deslaminación, ampollas ni grietas.

La tendencia en la industria de automoción es continuar utilizando (co)polímeros tales como Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS) y combinaciones hechas de ABS y Policarbonato (ABS + PC) para el cromado.

15 El documento WO 99/65991 describe una composición de moldeo termoplástica y un artículo moldeado que comprende la composición cuya superficie está recubierta con un material metálico depositado sin electrodos. La composición comprende de 51 a 90 partes en peso (pbw, por sus siglas en inglés) de un policarbonato aromático, hasta 30 pbw de un copolímero de estireno-acrilonitrilo (SAN) libre de caucho, de 5 a 30 pbw de un primer copolímero de injerto y de 1 a 15 pbw de un segundo copolímero de injerto, y una cera añadida a dicha resina.

20 El documento US 4.847.153 describe una pieza moldeada chapada en metal preparada a partir de una composición de moldeo termoplástica que comprende una combinación de un policarbonato (20 a 95, preferiblemente 30 a 80 phr, en todos los ejemplos 52% en peso), un polímero de injerto ABS y un caucho elastomérico. Los discos moldeados se revistieron con capas de metales mediante chapado sin electrodos.

25 El documento JP-A 2010-159457 describe un método para electrochapado directo de plásticos, en particular de combinaciones de PC/ABS. El material de plástico PC/ABS contiene no menos de 50% de policarbonato.

30 El documento JP-A 2011-236263 describe una composición de resina ABS+PC para chapado metálico y un producto de resina chapada. La composición de resina está compuesta por copolímeros de injerto A1 y A2 basados en cauchos de dieno, un copolímero SAN y una resina de policarbonato. El contenido de la resina de policarbonato está entre 20 y 70% en masa, preferiblemente entre 35 y 65% en masa.

35 El documento WO 2013/115903 describe una composición de combinación de policarbonato termoplástica con mejor adhesión del electrochapado. La composición comprende de 40 a 75% en peso, preferiblemente de 45 a 55% en peso, de una resina de policarbonato, de 40 a 48% en peso de un primer modificador de impacto (copolímero de injerto ABS) y de 1 a 7% en peso de un segundo modificador de impacto (metacrilato-butadieno- estireno = MBS). Se produjeron placas moldeadas y se sometieron a electrochapado.

40 Las propiedades de las piezas cromadas acabadas de acuerdo con el estado de la técnica, tales como la calidad de la superficie, la resistencia al impacto y la resistencia al rayado/rozadura, aún no son satisfactorias para los fabricantes de equipos originales o los clientes finales. Por lo tanto, existe la necesidad de plásticos que se puedan someter a chapado metálico con propiedades mejoradas como se mencionó anteriormente.

45 Por lo tanto, un objeto de la invención es proporcionar combinaciones de (co)polímeros para el chapado metálico, en particular electrochapado, que se puedan someter a chapado metálico, en particular a cromado, y ofrezcan una alta calidad inicial y una calidad máxima a largo plazo.

50 Un objeto adicional de la invención es proporcionar artículos moldeados chapados en metal que tengan un mejor grado de chapado, buena adhesión y adherencia tras el ciclo térmico, manteniendo al mismo tiempo propiedades mecánicas superiores. Una condición previa importante es el comportamiento de procesamiento benigno, es importante para el procesador que la "ventana de temperatura" del procesamiento sea amplia.

55 Un primer aspecto de la invención es una composición de moldeo termoplástica que comprende (o que consiste en) los componentes A) a C):

60 A) de 30 a 40% en peso de al menos un copolímero de caucho de injerto (A), obtenido por polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo a una razón en peso de 95:5 a 50:50, pudiendo ser el estireno y/o el acrilonitrilo parcialmente o completamente reemplazados por [alfa]-metilestireno, metacrilato de metilo o N-fenilmaleimida o mezclas de los mismos, en presencia de al menos un látex polimérico (a) de un dieno conjugado;

B) de 30 a 40% en peso de al menos un copolímero de vinilo sin caucho de 50 a 99 por ciento (B1) y de 1 a 50 por ciento (B2), siendo los valores porcentuales relativos al peso del copolímero, donde (B1) es al menos

un miembro seleccionado del grupo que consiste en estireno, α -metilestireno, estireno de núcleo sustituido y metacrilato de metilo y donde (B2) es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en acrilonitrilo, metacrilato de metilo, anhídrido maleico, imida maleica N-alquil sustituida e imida maleica N-aril sustituida;

5 C) de 25 a 45%, preferido de 25 a 34% en peso de al menos un policarbonato aromático;
y en donde la suma de los componentes A), B) y C) totaliza el 100% en peso.

10 En los copolímeros A) y B) mencionados anteriormente, el estireno a menudo se reemplaza parcial o completamente por α -metilestireno y el acrilonitrilo a menudo se reemplaza parcial o completamente por metacrilato de metilo.

15 La invención también se refiere a una composición de moldeo termoplástica que comprende como componente B un copolímero de estireno y acrilonitrilo, que en una realización preferida está compuesta por 69 a 81% en peso de estireno y 19 a 31% en peso de acrilonitrilo.

20 La invención también se refiere a una composición de moldeo termoplástica que comprende como componente B de 30 a 40% en peso de un copolímero de estireno y acrilonitrilo, que se elabora mediante polimerización continua en masa, y que contiene de 69 a 81% en peso de estireno y de 19 a 31% en peso de acrilonitrilo, en particular contiene 75,5% en peso de estireno y 24,5% en peso de acrilonitrilo.

25 La invención también se refiere a una composición de moldeo termoplástica, que comprende como componente A un copolímero de caucho de injerto obtenido por polimerización en emulsión, preferiblemente elaborada de estireno y acrilonitrilo a una razón en peso de 80:20 a 65:35 en presencia de al menos un polibutadieno, tal como un látex polimérico (a) de butadieno.

30 La invención también se refiere a una composición de moldeo termoplástica que comprende como componente A dos o más polímeros de caucho de injerto (A1), (A2), (A3), etc. que difieren en el diámetro medio de partícula d_{50} del látex polimérico (a) del dieno conjugado. El componente A puede comprender p. ej. dos, tres o cuatro cauchos de poli-butadieno diferentes.

35 La invención también se refiere a una composición de moldeo termoplástica, que comprende como componente A tres polímeros de caucho de injerto (A1), (A2), (A3), en donde el diámetro medio de partícula d_{50} del polímero de látex (a1) es de 230 a 330 nm, el diámetro medio de partícula d_{50} del látex polimérico (a2) es de 340 a 480 nm, y el diámetro medio de partícula d_{50} del látex polimérico (a3) es de 10 a 220 nm.

La invención también se refiere al uso de la composición de moldeo termoplástica como se describió anteriormente para cubrir superficies, en particular para electrochapado.

40 La invención también se refiere a un artículo conformado que comprende la composición de moldeo termoplástica como se describe anteriormente, donde la superficie preferiblemente está recubierta con un metal electrochapado. El uso del artículo conformado chapado en metal para aplicaciones en automoción es también un aspecto de la invención.

45 El proceso de electrochapado de la invención comprende las siguientes etapas:

- i1) proporcionar un sustrato elaborado a partir de una composición de moldeo termoplástica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,
- 50 i2) opcionalmente limpieza/enjuague,
- i3) grabado al ácido,
- i4) activación,
- i5) aceleración,
- i6) chapado en metal químico sin electrodos, en particular níquel,
- 55 i7) depósito de una o más capas de metal, en particular cobre, níquel o cromo) mediante electrochapado.

Se prefieren las composiciones de moldeo termoplásticas que comprenden (o que consisten en) los componentes A) a C) en las siguientes cantidades:

- 60 Componente A) - de 30 a 40% en peso,
- Componente B) - de 30 a 40% en peso,
- Componente C) - de 28 a 32% en peso,

y en donde A) + B) + C) totaliza 100% en peso.
Además, la composición de la invención puede contener uno o más aditivos D, tales como plastificantes, ceras,

antioxidantes, aditivos de recubrimiento, aceite de silicona, estabilizadores, retardantes de la llama, fibras, fibras minerales, cargas minerales, colorantes, pigmentos y similares.

5 Dichos aditivos D pueden estar presentes opcionalmente en la composición de polímero en cantidades bajas tales como de 0,1 a 5 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 3 partes en peso, por 100 partes de resina del total de componentes A, B y C.

10 Además, la composición de polímero como se ha mencionado anteriormente puede comprender opcionalmente uno o más de otros polímeros termoplásticos sin caucho E, tales como poliésteres y poliamidas. Dichos polímeros E se pueden añadir en cantidades de 0,1 a 10 partes en peso, por 100 partes de resina del total de componentes A, B y C.

15 De acuerdo con una realización de la invención, se prefiere que no se encuentre presente más polímero termoplástico E.

Componente A

20 El tamaño medio de partícula d_{50} del copolímero de caucho de injerto (A) es generalmente de 50 a 700 nm, preferiblemente de 60 a 600 nm, y particularmente preferiblemente de 70 a 500 nm. La distribución del tamaño de partícula del copolímero de caucho de injerto (A) puede ser mono-, bi- o poli-modal. La distribución del tamaño de partícula se puede determinar por métodos convencionales.

25 De acuerdo con una realización, la distribución del tamaño de partícula del copolímero de caucho de injerto (A) es bimodal, y el primer máximo de la distribución del tamaño de partícula se encuentra dentro del intervalo de 80 a 150 nm, y el segundo máximo de la distribución del tamaño de partícula se encuentra dentro del intervalo de 200 a 500 nm.

30 De acuerdo con otra realización, la distribución del tamaño de partícula del copolímero de caucho de injerto (A) es trimodal, y el primer máximo de la distribución del tamaño de partícula se encuentra dentro del intervalo de 80 a 150 nm, y el segundo y tercer máximo de la distribución del tamaño de partícula se encuentra dentro del intervalo de 200 a 500 nm.

35 Para lograr una distribución de tamaño de partícula bi-, tri- o polimodal del polímero de injerto (A), es posible preparar, por separado uno del otro de la manera habitual, dos o más polímeros de injerto diferentes (A1), (A2), etc. en su tamaño medio de partícula, y para mezclar dichos polímeros de injerto (A1), (A2) etc. en la proporción de mezcla deseada.

40 Como alternativa para lograr distribuciones de tamaño de partícula bi-, tri- o polimodal del polímero de injerto (A), entre la preparación del látex polimérico (a) y el injerto de los comonomeros de injerto en dicho látex polimérico como base de injerto, se puede llevar a cabo una etapa de aglomeración mediante el uso de un copolímero de aglomeración, para ajustar los tamaños de partícula y las distribuciones de tamaño de partícula de manera controlada. El experto en la técnica conoce varios procedimientos para la aglomeración parcial o completa del injerto (B1), véanse los documentos EP-A 1 305 345, EP-A 029 613, EP-A 007 810, DE-A 12 33 131, DE-A 12 58 076 y DE-A 21 01 650.

45 Un copolímero de caucho de injerto adecuado (A) preparado con ayuda de un copolímero de aglomeración y el procedimiento de aglomeración correspondiente se describe en el documento WO 2008/020012 (en particular: páginas 3, línea 31 a la página 4, línea 8 y páginas 13, línea 27 a la página 15, línea 33).

50 El látex polimérico (a) se produce habitualmente por polimerización en emulsión de un dieno conjugado, preferiblemente butadieno y/o isopreno, más preferiblemente butadieno. En el contexto de esta invención, butadieno significa 1,3-butadieno.

55 Es opcional, pero preferida, la polimerización en emulsión de acuerdo con la denominada técnica de polimerización por siembra, en la que, en primer lugar, se produce un polímero finamente particulado, preferiblemente un polímero de butadieno, butadieno/estireno o estireno, como látex de siembra y a continuación se polimeriza adicionalmente con monómeros de dieno en partículas más grandes (véase por ejemplo Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Parte 1, pág. 339 (1961), Thieme Verlag Stuttgart). A este respecto, el procedimiento se lleva a cabo preferiblemente utilizando un procedimiento por lotes de siembra o un procedimiento de flujo de siembra continuo.

60 Como comonomeros, se puede utilizar hasta 50 % en peso (en referencia a la cantidad total de monómero utilizado para la producción de polímero de butadieno) de uno o más monómeros copolimerizables con butadieno y/o isopreno, preferiblemente butadieno. Los ejemplos de monómeros adecuados incluyen: cloropreno, acrilonitrilo,

- 5 estireno, alfa-metilestireno, alquil(C₁-C₄)estirenos, acrilatos de alquilo C₁-C₈, metacrilatos de alquilo C₁-C₈, diacrilatos de alquilenglicol, dimetacrilatos de alquilenglicol, divinilbenceno; el butadieno se utiliza preferiblemente solo o mezclado hasta con 20% en peso, preferiblemente hasta con 10% en peso de estireno y/o acrilonitrilo. También son ejemplos de comonómeros los derivados de estireno como el alfa-metilestireno, así como los (met)acrilatos de alquilo en la N-fenilmaleimida. En general, todos los monómeros copolimerizables por radicales son adecuados. La cantidad se debe seleccionar cuidadosamente, de modo que el látex de caucho resultante todavía tenga propiedades similares al caucho (es decir, funcione como modificador de impacto) a temperatura ambiente, preferiblemente también a -40°C.
- 10 Como polímeros de látex de siembra se utilizan preferiblemente polímeros de butadieno tales como polibutadieno, copolímeros de butadieno/estireno, copolímeros de butadieno/acrilonitrilo o polímeros obtenidos a partir de los monómeros mencionados anteriormente. En principio, también se pueden utilizar otros polímeros de látex finamente particulados, por ejemplo copolímeros de poliestireno o estireno, copolímeros de poli(metacrilato de metilo) o metacrilato de metilo, así como polímeros de otros monómeros de vinilo.
- 15 Los polímeros de látex de siembra preferidos son los látex de polibutadieno.
- 20 En este contexto, los látex de siembra con un diámetro medio de partícula d₅₀ de 10 a 220 nm, preferiblemente de 20 a 210 nm, más preferiblemente de 30 a 200 nm, incluso más preferiblemente de 80 a 150 nm, se utilizan en la producción del látex polimérico (a).
- 25 Cuando se utilizan látex de siembra con diámetros medios de partícula d₅₀ superiores a 80 nm, preferiblemente superiores a 90 nm y particularmente preferiblemente superiores a 100 nm, los propios látex de siembra también se pueden producir preferiblemente mediante polimerización por siembra. Para este propósito, se utilizan preferentemente látex de siembra con diámetros medios de partícula d₅₀ de 10 a 60 nm, preferiblemente de 20 a 50 nm.
- 30 De acuerdo con una realización de la invención, se utilizan dos o más polímeros de caucho de injerto (A1), (A2), (A3), etc. como componente (A), que difieren en el diámetro medio de partícula d₅₀ del látex polimérico (a) del dieno conjugado.
- 35 De acuerdo con una realización preferida de la invención, el polímero de caucho de injerto (A) es una mezcla de polímero de caucho de injerto (A1), polímero de caucho de injerto (A2), y opcionalmente polímero de caucho de injerto (A3).
- 40 El polímero de caucho de injerto (A1) se obtiene por polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo a una razón en peso de 95:5 a 50:50, pudiendo reemplazar el estireno y/o el acrilonitrilo parcial o completamente por alfa-metilestireno, metacrilato de metilo o N-fenilmaleimida o mezclas de los mismos, en presencia de un látex polimérico (a1) de butadieno que tiene un diámetro medio de partícula d₅₀ de 230 a 330 nm, preferiblemente de 240 a 320 nm y particularmente preferiblemente de 250 a 310 nm.
- 45 El látex polimérico (a1) tiene un diámetro medio de partícula d₅₀ de 230 a 330 nm, preferiblemente de 240 a 320 nm y particularmente preferiblemente de 250 a 310 nm. El contenido de gel de (a1) es de 30 a 80% en peso, preferiblemente de 40 a 75% en peso y particularmente preferiblemente de 45 a 70% en peso. El contenido de gel se mide por métodos convencionales.
- 50 El polímero de caucho de injerto (A2) se obtiene por polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo a una razón en peso de 95:5 a 50:50, pudiendo reemplazar el estireno y/o acrilonitrilo parcial o completamente por alfa-metilestireno, metacrilato de metilo o N-fenilmaleimida o mezclas de los mismos, en presencia de un látex polimérico (a2) de butadieno que tiene un diámetro medio de partícula d₅₀ de 340 a 480 nm, preferiblemente de 350 a 470 nm, y particularmente preferiblemente de 360 a 460 nm.
- 55 El látex polimérico (a2) tiene un diámetro medio de partícula d₅₀ de 340 a 480 nm, preferiblemente de 350 a 470 nm, y particularmente preferiblemente de 360 a 460 nm. El contenido de gel de (a2) es de 50 a 95% en peso, preferiblemente 55 a 90% en peso, y particularmente preferiblemente de 60 a 85% en peso.
- 60 El polímero de caucho de injerto (A3) se obtiene por polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo a una razón en peso de 95:5 a 50:50, pudiendo reemplazar el estireno y/o el acrilonitrilo parcial o completamente por alfa-metilestireno, metacrilato de metilo o N-fenilmaleimida o mezclas de los mismos, en presencia de un látex polimérico (a3) de butadieno que tiene un diámetro medio de partícula d₅₀ de 10 a 220 nm, preferiblemente de 20 a 210 nm, particularmente preferiblemente de 30 a 200 nm, más preferiblemente de 80 a 150 nm.
- El látex polimérico de butadieno (a3) tiene un diámetro medio de partícula d₅₀ de 10 a 220 nm, preferiblemente de 20 a 210 nm, particularmente preferiblemente de 30 a 200 nm, y más preferiblemente de 80 a 150 nm.

El contenido de gel de (a3) es de 30 a 98% en peso, preferiblemente 40 a 95% en peso, y particularmente preferiblemente de 50 a 92% en peso.

5 El látex de siembra, preferiblemente un látex polimérico de butadieno (PB), tiene un diámetro medio de partícula d_{50} de 10 a 60 nm, preferiblemente de 20 a 50 nm.

El contenido de gel del látex de siembra es de 10 a 95% en peso, preferiblemente de 20 a 90% en peso, y particularmente preferiblemente de 30 a 85% en peso.

10 El diámetro medio de partícula d_{50} se puede determinar mediante mediciones de ultracentrifuga (véase W. Scholtan, H. Lange: Kolloid Z. y Z. Polymere 250, pág. 782 a 796 (1972)), los valores especificados para el contenido de gel que se refieren a la determinación según el método de jaula de alambre en tolueno (véase Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Parte 1, pág. 307 (1961), Thieme Verlag Stuttgart).

15 El contenido de gel de los látex poliméricos de butadieno se puede ajustar en principio de una manera conocida per se mediante el uso de condiciones de reacción adecuadas (p. ej., temperatura de reacción alta y/o polimerización hasta una alta conversión, así como opcionalmente adición de sustancias de entrecruzamiento para lograr un alto contenido de gel, o por ejemplo, baja temperatura de reacción y/o finalización de la reacción de polimerización antes de que se haya producido un grado de entrecruzamiento demasiado alto, así como opcionalmente la adición de reguladores de peso molecular, tales como por ejemplo n-dodecil mercaptano o t-dodecil mercaptano para lograr un bajo contenido de gel). Como emulsionantes se pueden utilizar emulsionantes aniónicos convencionales tales como alquilsulfatos, alquilsulfonatos, aralquil sulfonatos, jabones de ácidos grasos saturados o insaturados, así como ácido abietínico excesivamente alcalino o hidrogenado o ácido de aceite de sebo, y preferiblemente se utilizan emulsionantes que contienen grupos carboxilo (p. ej., sales de ácidos grasos C_{10} - C_{18} , ácido abietínico desproporcionado, emulsionantes según los documentos DE-OS 36 39 904 y DE-OS 39 13 509).

20 La preparación de los polímeros de caucho de injerto (A1), (A2) y (A3) se puede llevar a cabo de cualquier manera apropiada mediante injerto separado de los látex poliméricos de butadieno (a1), (a2) y (a3) en reacciones separadas o mediante injerto conjunto de mezclas arbitrarias seleccionadas entre los látex poliméricos de butadieno (a1), (a2) y (a3) durante una reacción o dos reacciones o tres reacciones.

25 A este respecto, la polimerización o las polimerizaciones de injerto se pueden llevar a cabo de acuerdo con cualquier procedimiento adecuado, pero se lleva o se llevan a cabo preferiblemente de tal manera que la mezcla de monómero se añade continuamente al látex polimérico de butadieno (a1) y/o al látex polimérico de butadieno (a2) y/o al látex polimérico de butadieno (a3) y/o a mezclas arbitrarias seleccionadas entre los látex poliméricos de butadieno (a1), (a2) y (a3), y se polimeriza.

30 A este respecto, se mantienen preferentemente las razones especiales de monómero/caucho y los monómeros se añaden de manera conocida per se al caucho.

35 Para producir los componentes (A1), (A2) y (A3) de acuerdo con la realización preferida de la invención, preferiblemente se polimerizan de 15 a 50 partes en peso, particularmente preferiblemente de 20 a 40 partes en peso, de una mezcla de estireno y acrilonitrilo que opcionalmente puede contener hasta 50 % en peso (referido a la cantidad total de los monómeros utilizados en la polimerización de injerto) de uno o más monómeros, en presencia de 50 a 85 partes en peso, preferiblemente de 60 a 80 partes en peso (en cada caso referido a sólidos) del látex polimérico de butadieno (a1) y/o del látex polimérico de butadieno (a2) y/o del látex polimérico de butadieno (a3) y/o de mezclas arbitrarias seleccionadas entre los látex poliméricos de butadieno (a1), (a2), y (a3).

40 Los monómeros utilizados en la polimerización por injerto son preferiblemente mezclas de estireno y acrilonitrilo a una razón en peso de 95:5 a 50:50, particularmente preferiblemente a una razón en peso de 80:20 a 65:35, en donde el estireno y/o el acrilonitrilo pueden ser reemplazados total o parcialmente por monómeros copolimerizables, preferiblemente por alfa-metilestireno, metacrilato de metilo o N-fenilmaleimida. En principio, se pueden utilizar adicionalmente otros monómeros de vinilo copolimerizables arbitrarios en cantidades de hasta aprox. 10 % en peso (referido a la cantidad total de los monómeros).

45 En particular, los monómeros de injerto preferidos son mezclas de estireno y acrilonitrilo solos a una razón en peso de 95:5 a 50:50, particularmente preferiblemente a una razón en peso de 80:20 a 65:35.

50 Además, se pueden utilizar reguladores de peso molecular en la polimerización de injerto, preferiblemente en cantidades de 0,01 a 2% en peso, particularmente preferiblemente en cantidades de 0,05 a 1% en peso (en cada caso referido a la cantidad total de monómeros en la fase de polimerización del injerto).

Los reguladores de peso molecular adecuados son, por ejemplo, alquil mercaptanos tales como n-dodecil

mercaptano, t-dodecil mercaptano; alfa-metilestireno dimérico; terpinoleno

Los iniciadores adecuados que se pueden utilizar incluyen peróxido inorgánico y orgánico, p. ej. H₂O₂, peróxido de di-terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, percarbonato de dicitclohexilo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de p-mentano, iniciadores azo tales como azobisisobutironitrilo, persales tales como persulfato de amonio, sodio o potasio, perfosfato de potasio, perborato de sodio, así como sistemas rédox. Los sistemas rédox consisten, por regla general, en un agente oxidante orgánico y un agente reductor, en el que, además, los iones de metales pesados pueden estar presentes en el medio de reacción (véase Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, vol. 14/1, pág. 263 a 297).

La temperatura de polimerización es en general de 25°C a 160°C, preferiblemente de 40°C a 90°C. Los emulsionantes adecuados se mencionan anteriormente.

La polimerización por injerto se puede llevar a cabo en condiciones de temperatura normal, es decir, isotérmicamente; sin embargo, la polimerización por injerto se lleva a cabo preferiblemente de modo que la diferencia de temperatura entre el inicio y el final de la reacción sea de al menos 10°C, preferiblemente de al menos 15°C, y particularmente preferiblemente de al menos 20°C.

Para producir los componentes A1), A2) y A3) de acuerdo con una de las realizaciones preferidas de la invención, la polimerización por injerto se puede llevar a cabo preferiblemente mediante la adición continua de los monómeros de tal manera que de 55 a 90% en peso, preferiblemente de 60 a 80% en peso y particularmente preferiblemente de 65 a 75% en peso de la cantidad total de monómeros utilizados en la polimerización de injerto se mide durante la primera mitad del tiempo total para la medición en los monómeros; la proporción restante de los monómeros se mide en la segunda mitad del tiempo total para la medición en los monómeros.

Componente B

El componente de copolímero de vinilo termoplástico sin caucho (B) de la presente invención, contiene

- B1) de 50 a 99 por ciento en relación con el peso del copolímero de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en estireno, alfa metilestireno, estireno de núcleo sustituido y metacrilato de metilo y
- B2) de 1 a 50 por ciento en relación con el peso del copolímero de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en acrilonitrilo, metacrilato de metilo, anhídrido maleico, maleimida N-alquil-sustituida e imida maleica N-aril-sustituida.

El peso molecular promedio en peso (determinado por dispersión de luz o sedimentación) del copolímero del componente (B) a menudo está en el intervalo de 15.000 a 200.000 g/mol.

Las razones en peso particularmente preferidas de los componentes que forman el copolímero B son de 60 a 95 por ciento de (B1) y de 40 a 5 por ciento de (B2).

Son particularmente preferidos los copolímeros (B) que contienen proporciones de unidades monoméricas incorporadas (B2) de < 32% en peso.

Los copolímeros (B) particularmente preferidos incluyen los de estireno con acrilonitrilo, opcionalmente con metacrilato de metilo; los copolímeros de alfa-metilestireno con acrilonitrilo, opcionalmente con metacrilato de metilo y los copolímeros de estireno y alfa-metilestireno con acrilonitrilo, opcionalmente con metacrilato de metilo.

Son más preferidos los copolímeros (B) de estireno con acrilonitrilo del tipo SAN que incorporan relativamente poco acrilonitrilo (no más de 31% en peso).

Los más preferidos son los copolímeros como componente (B) elaborados a partir de (B),

- B1) de 69 a 81% en peso de al menos un monómero de vinil aromático, en particular estireno, y
- B2) de 19 a 31% en peso de acrilonitrilo.

Entre los copolímeros (B) más preferidos mencionados anteriormente, se prefieren especialmente aquellos que tienen un número de viscosidadbasándose en los sólidos VN (determinado según DIN 53726 a 25°C, 0,5% en peso en dimetilformamida) de 50 a 120 ml/g.

Los copolímeros del componente B son conocidos y los métodos para su preparación, por ejemplo, mediante polimerización por radicales, más particularmente por polimerización en emulsión, suspensión, solución y en masa también están bien documentados en la bibliografía.

Los detalles relativos a la producción de estas resinas se describen, por ejemplo, en los documentos US 4.009.226 y US 4.181.788. Se ha demostrado que las resinas de vinilo producidas por polimerización en masa o polimerización en solución son particularmente adecuadas. Los copolímeros se pueden añadir solos o como una mezcla arbitraria.

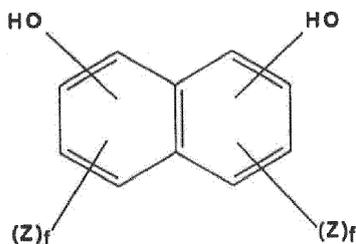
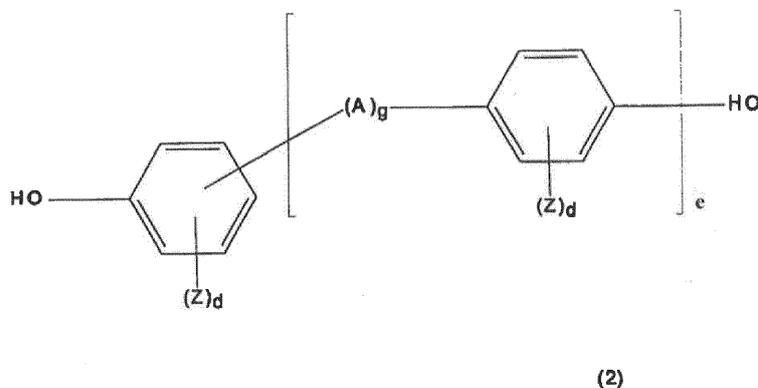
5 Componente C

Las resinas de policarbonato adecuadas para preparar el copolímero de la presente invención son homopolicarbonatos y co-policarbonatos y mezclas de los mismos.

10 Los policarbonatos generalmente tienen un peso molecular promedio en peso de 10.000 a 200.000, preferiblemente de 20.000 a 80.000, y su velocidad de flujo en estado fundido, según ASTM D-1238 a 300°C, es de aproximadamente 1 a aproximadamente 65 g/10 min, preferiblemente de aproximadamente 2 a 15 g/10 min. Se pueden preparar, por ejemplo, mediante el conocido procedimiento de interfase difásica a partir de un derivado de ácido carbónico, tales como compuestos de fosgeno y dihidroxi por policondensación (véanse los documentos DE 2.063.050; 2.063.052; 1.570.703; 2.211.956; 2.211.957 y 2.248.817; la Patente Francesa 1.561.518; y la monografía de H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, Nueva York, Nueva York, 1964).

15 En el presente contexto, los compuestos dihidroxilados adecuados para la preparación de los policarbonatos de la invención se ajustan a las fórmulas estructurales (1) o (2),

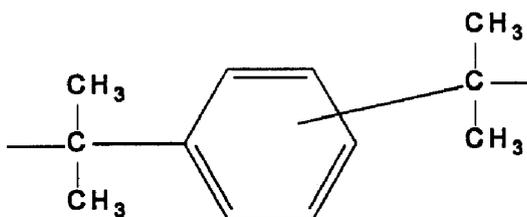
20



25 en donde

A indica un grupo alquileo con 1 a 8 átomos de carbono, un grupo alquilideno con 2 a 8 átomos de carbono, un grupo cicloalquileo con 5 a 15 átomos de carbono, un grupo cicloalquilideno con 5 a 15 átomos de carbono, un grupo carbonilo, un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo tionilo (-SO-) o un grupo sulfonilo (-SO₂-) o un radical conforme a

30



35 e y g indican el número 0 a 1; Z indica F, Cl, Br o alquilo C₁-C₄ y si varios radicales Z son sustituyentes en un radical arilo, pueden ser idénticos o diferentes entre sí; d indica un número entero de 0 a 4; y f indica un número entero de 0 a 3.

Entre los compuestos dihidroxilados útiles en la práctica de la invención se encuentran hidroquinona, resorcinol, bis(hidroxifenil) alcanos, bis(hidroxifenil) éteres, bis(hidroxifenil) cetonas, bis(hidroxifenil) sulfóxidos, bis-(hidroxifenil) sulfuros, bis(hidroxifenil) sulfonas, α,α -bis-(hidroxifenil) diisopropil-bencenos, así como sus compuestos alquilados nucleares y dihidroxidifenil cicloalcanos. Estos y otros compuestos dihidroxilados aromáticos adecuados se describen, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos 5.227.458; 5.105.004; 5.126.428; 5.109.076; 5.104.723; 5.086.157; 3.028.356; 2.999.835; 3.148.172; 2.991.273; 3.271.367; y 2.999.846.

Otros ejemplos de bisfenoles adecuados son 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A), 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, α,α' -bis-(4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno, 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis-(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfuro, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfóxido, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfona, dihidroxibenzofenona, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-ciclohexano, α,α' -bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno y 4,4'-sulfonil difenol.

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

Los policarbonatos de la invención pueden implicar en su estructura unidades derivadas de uno o más de los bisfenoles adecuados.

Entre las resinas adecuadas en la práctica de la invención se encuentran los policarbonatos, copolicarbonatos y terpolycarbonatos con una base de fenoltaleína, tales como los descritos en las Patentes de Estados Unidos 3.036.036 y 4.210.741, ambos incorporados como referencia a la presente memoria.

Los policarbonatos de la invención se pueden ramificar condensándolos en pequeñas cantidades, p. ej. de 0,05 a 2,0% en moles (con respecto a los bisfenoles) de compuestos polihidroxilados.

Los policarbonatos de este tipo se han descrito, por ejemplo, en German Offenlegungsschriften DE 1.570.533; 2.116.974 y 2.113.374; las Patentes Británicas 885.442 y 1.079.821 y la Patente de Estados Unidos 3.544.514. Los siguientes son algunos ejemplos de compuestos polihidroxilados que se pueden utilizar para este propósito: floroglucinol; 6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano; 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano; tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano; 2,2-bis-[4,4-(4,4'-dihidroxidifenil)]-ciclohexil-propano; 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-1-isopropilidino-fenol; 2,6-bis-(2'-dihidroxifenil)-4-metilfenol; ácido 2,4-dihidroxibenzoico; 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano y 1,4-bis-(4,4'-dihidroxitriphenilmetil)-benceno. Algunos de los otros compuestos polifuncionales son ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido trimésico, cloruro cianúrico y 3,3-bis-(4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindole.

Además del procedimiento de policondensación mencionado anteriormente, otros procedimientos para la preparación de los policarbonatos de la invención son la policondensación en fase homogénea y la transesterificación. Los procedimientos adecuados se describen en las Patentes de Estados Unidos 3.028.365; 2.999.846; 3.153.008 y 2.991.273 incorporadas a la presente memoria como referencia. El procedimiento preferido para la preparación de policarbonatos es el procedimiento de policondensación interfacial. Se pueden utilizar otros métodos de síntesis para formar los policarbonatos de la invención, tal como se describe en el documento US 3.912.688.

Las resinas de policarbonato adecuadas están disponibles comercialmente, por ejemplo, Makrolon® FCR, Makrolon 2600, Makrolon 2800 y Makrolon 3100, todas las cuales son resinas de homopolicarbonato con una base de bisfenol que difieren en términos de sus respectivos pesos moleculares y se caracterizan porque sus índices de flujo en estado fundido (MFR) según ASTM D-1238 son aproximadamente de 16,5 a 24, 13 a 16, 7,5 a 13,0 y 3,5 a 6,5 g/10 min., respectivamente. Estos son productos de Bayer MaterialScience.

Se conoce una resina de policarbonato adecuada en la práctica de la invención y su estructura y métodos de preparación se han descrito, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos 3.030.331; 3.169.121; 3.395.119; 3.729.447; 4.255.556; 4.260.731; 4.369.303; y 5.227.458.

Como ya se mencionó anteriormente, además, la composición de la invención puede contener ventajosamente aditivos habituales (D) tales como plastificantes, ceras, antioxidantes, aditivos de chapado, aceite de silicona, estabilizadores, retardantes de la llama, fibras, fibras minerales, cargas minerales, colorantes, pigmentos y similares.

La preparación de la composición polimérica de la invención sigue procedimientos convencionales que son bien conocidos en la técnica. Por lo general, sin embargo, se combinan por extrusión o se componen en una licuadora de alta intensidad, tal como una Mezcladora Banbury o una extrusora de doble tornillo.

La composición de moldeo termoplástica de la invención se puede formar en artículos conformados por una variedad

de medios tales como moldeo por inyección, extrusión, formación por compresión, formación al vacío, moldeo por soplado, etc., bien establecidos en la técnica.

Un objeto adicional de la invención es el uso de la combinación de polímeros de la invención para electrochapado.

5 Un objeto adicional de la invención es un artículo conformado chapado en metal que comprende la combinación de polímeros de la invención mencionada anteriormente. La superficie del artículo conformado está al menos parcial o preferiblemente totalmente recubierta con uno o más metales electrochapados.

10 El artículo conformado chapado en metal se puede obtener mediante procedimientos habituales para el chapado en metal de combinaciones de polímeros tales como un i) procedimiento de electrochapado convencional o ii) un procedimiento de chapado directo. Tales procedimientos ya se han descrito y son conocidos en la técnica.

Un procedimiento de electrochapado convencional adecuado i) generalmente comprende las siguientes etapas:

15 i1) proporcionar un sustrato elaborado a partir de la combinación de polímeros (de la invención),
 i2) opcionalmente limpieza/enjuague,
 i3) grabado al ácido,
 i4) activación,
 20 i5) aceleración,
 i6) chapado metálico químico sin electrodos (p. ej., níquel),
 i7) depósito de una o más capas metálicas
 (p. ej., cobre, níquel, cromo) por electrochapado.

25 Un procedimiento de chapado directo adecuado ii) generalmente comprende las siguientes etapas: ii1) suministro de un sustrato elaborado a partir de la combinación de polímeros de la invención, ii2) opcionalmente limpiado/enjuagado, ii3) grabado al ácido, ii4) activación, ii5) depósito de una o más capas de metal por electrochapado (p. ej. cobre, níquel, cromo).

30 Para la preparación del artículo conformado chapado en metal se prefiere el proceso de galvanoplastia convencional.

El procedimiento de grabado al ácido se lleva a cabo mediante el uso de reactivos de grabado al ácido habituales, tales como un sistema basado en ácido crómico. Para la etapa de activación y aceleración se pueden utilizar agentes comúnmente utilizados para este propósito. Se emplean preferiblemente soluciones de Pd/Sn para la activación.

35 El grosor de las capas individuales está en el intervalo de 0,1 a 50 μm . La capa química depositada, si está presente, suele ser una capa delgada en el intervalo de 0,1 a 0,5 μm . La capa superior es preferiblemente una capa de cobre, níquel o cromo. En aplicaciones en automoción, la capa superior suele ser una capa de cromo.

40 Un objeto adicional de la invención es el uso del artículo conformado chapado en metal - en particular cromado - de la invención mencionado anteriormente, que comprende la composición polimérica de la invención para aplicaciones para automoción, en particular aplicaciones exteriores tales como rejillas delanteras y cubiertas de ruedas para automoción.

45 La combinación de polímeros chapados en metal muestra una adhesión mejorada entre la capa metálica y el material plástico. Además, se mejora el grado de chapado y la adherencia del ciclo térmico de la combinación de polímeros de la invención y las propiedades mecánicas son excelentes.

50 La invención se describe adicionalmente mediante los siguientes ejemplos y reivindicaciones.

Ejemplos

55 Componentes utilizados

Policarbonato (componente C)

60 Un policarbonato lineal basado en bisfenol A, que tiene una viscosidad en estado fundido de 4,5 gramos por 10 minutos a 300°C con 1,2 kg de carga; ASTM D 1238.

Polímero de injerto ABS 1 (componente A)

Se ajustan con agua 29 partes en peso (calculadas en forma de sólido) de un látex de polibutadieno emulsionado

5 aniónicamente con un diámetro medio de partícula d50 de 305 nm y un contenido de gel de 55% en peso, producido por polimerización por siembra por radicales libres utilizando un látex de siembra de polibutadieno con un diámetro medio de partícula d50 de 111 nm, y 29 partes en peso (calculado en forma de sólido) de un látex de polibutadieno emulsionado aniónicamente con un diámetro medio de partículas d50 de 412 nm y un contenido de gel de 84% en peso producido por polimerización por siembra por radicales libres utilizando un látex de siembra de polibutadieno con un diámetro medio de partícula d50 de 137 nm, a un contenido de sólidos de aprox. 20% en peso, calentado a 59°C, después de lo cual se añaden 0,5 partes en peso de peroxodisulfato de potasio (disuelto en agua).

10 A continuación se miden uniformemente 42 partes en peso de una mezcla de 73% en peso de estireno, 27% en peso de acrilonitrilo y 0,12 partes en peso de terc-dodecil mercaptano en 6 horas; paralelamente a esto, se mide 1 parte en peso (calculada en forma de sólido) de la sal de sodio de una mezcla de ácido resínico (Dresinate 731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen, Alemania, disuelto en agua ajustada a condiciones alcalinas) en un período de 6 horas. Durante el transcurso de las 6 horas, la temperatura de reacción se eleva de 59°C a 80°C. Después de un tiempo posterior a la reacción de 2 horas a 80°C, el látex del injerto se coagula, después de añadir aprox. 1,0 partes en peso de un antioxidante fenólico, con una mezcla de sulfato de magnesio/ácido acético, y después de lavar con agua, el polvo húmedo resultante se seca a 70°C.

Polímero de injerto ABS 2

20 Se ajustan con agua 50 partes en peso (calculado en forma de sólido) de un látex de polibutadieno emulsionado aniónicamente con un diámetro medio de partícula d50 de 137 nm y un contenido de gel de 88% en peso, producido por polimerización por siembra por radicales libres utilizando un látex de siembra de polibutadieno con un diámetro medio de partícula d50 de 48 nm, a un contenido de sólidos de aprox. 20% en peso calentado a 59°C, después de lo cual se añaden 0,5 partes en peso de peroxodisulfato de potasio (disuelto en agua).

25 A continuación se miden uniformemente 50 partes en peso de una mezcla de 73% en peso de estireno, 27% en peso de acrilonitrilo y 0,15 partes en peso de terc-dodecil mercaptano en 6 horas; paralelamente a esto, se mide 1 parte en peso (calculada en forma de sólido) de la sal de sodio de una mezcla de ácido resínico (Dresinate 731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen, Alemania, disuelto en agua ajustada a condiciones alcalinas) en un período de 6 horas. Durante el transcurso de las 6 horas, la temperatura de reacción se eleva de 59°C a 80°C. Después de un tiempo de posterior a la reacción de 2 horas a 80°C, el látex del injerto se coagula, después de añadir aprox. 1,0 partes en peso de un antioxidante fenólico, con una mezcla de sulfato de magnesio/ácido acético, y después de lavar con agua, el polvo húmedo resultante se seca a 70°C.

35 Polímero de injerto ABS I (ABS I)

Mezcla de polímeros de injerto ABS 1 y 2 a una razón en peso de 60:40

Polímero de injerto ABS 3

40 Polímero de injerto preparado por polimerización en emulsión de radicales libres (utilizando un sistema iniciador rédox que consiste en hidroperóxido de terc-butilo y ascorbato de sodio) de 40 partes en peso de estireno y acrilonitrilo a una razón en peso de 73:27, en presencia de 60 partes en peso de un látex de caucho de polibutadieno entrecruzado particulado (diámetro medio de partícula d50 = 345 nm), trabajando por precipitación bajo la acción de una mezcla 1:1 de sulfato de magnesio/ácido acético, lavando con agua y secando a 70°C.

Polímero de injerto ABS 4

50 Polímero de injerto preparado por polimerización en emulsión de radicales libres (utilizando un sistema iniciador de persulfato que consiste en peroxodisulfato de potasio) de 40 partes en peso de estireno y acrilonitrilo a una razón en peso de 73:27 en presencia de 60 partes en peso de un látex de caucho de polibutadieno entrecruzado, particulado (diámetro medio de partícula d50 = 345 nm), trabajando por precipitación bajo la acción de una mezcla 1:1 de sulfato de magnesio/ácido acético, lavando con agua y secando a 70°C.

55 Polímero de injerto ABS II (ABS II)

Mezcla coprecipitada de Polímeros de Injerto ABS 3 y 4 a una razón en peso de 75:25.

60 Se mezclan de manera homogénea 75 partes en peso (basándose en los sólidos) del polímero de injerto 3 en forma de látex y 25 partes en peso (basándose en los sólidos) del polímero de injerto 4 en forma de látex; la mezcla de látex polimérico de injerto se precipita a continuación bajo la acción de una mezcla 1:1 de sulfato de magnesio/ácido acético. Después de lavar con agua, se lleva a cabo el secado a 70°C.

Copolímero de vinilo (componente B)

SAN: un copolímero de estireno y acrilonitrilo elaborado por polimerización continua en masa. El copolímero contiene 75,5% en peso de estireno y 24,5% en peso de acrilonitrilo.

Composiciones de moldeo

5 Cada una de las composiciones ilustradas (véase la Tabla 1) contenía 0,2 partes en peso de estearato de butilo por 100 partes en peso de resina del total de componentes A, B y C.

10 Un procedimiento de extrusión combinó físicamente los componentes de las combinaciones de polímeros de cada ejemplo. Esto se llevó a cabo en un extrusor de doble tornillo Leistritz de 34 mm disponible comercialmente (24:1 tornillo L:D; 250 revoluciones por minuto; a 260°C). Se incluyó un antioxidante comercial que no era crítico en el presente contexto en la estructura de la composición a un nivel de 0,1% en peso. La temperatura del troquel fue de 260°C. El material extrudido se hace pasar a través de un baño de agua y se granula.

15 El material granulado se moldea a continuación por inyección en muestras para su análisis. Una parte de las muestras se sometió a prueba directamente en una prueba de impacto multiaxial según DIN EN ISO 6603-2.

El flujo en estado fundido (MVR 220°C/10 kg) se midió de acuerdo con ISO 1133.
La resistencia al desprendimiento se midió de acuerdo con ASTM-D 903.

20 El "intervalo de temperatura posible para las placas moldeadas" se determinó aumentando gradualmente la temperatura de moldeo por inyección, comenzando a 170°C, en 10°C. Se tomaron muestras en cada etapa y la calidad óptica de la muestra fue determinada por un colectivo de 5 personas. Las escalas de evaluaciones ópticas fueron:

25 1 = brillante, superficie libre de defectos; 2 = superficie brillante pero con pequeños defectos; 3 = parcialmente brillantes y defectos significativos; 4 = llenado incompleto del molde.

Una vez que una muestra obtuvo una puntuación entre 1 y 2, la temperatura de moldeo por inyección relacionada se aprobó como adecuada para el moldeo.

30 Otra parte de las muestras estaba chapada en metal:
Las placas chapadas sometidas a prueba para la prueba de desprendimiento de acuerdo con DIN 53494 se prepararon en las siguientes condiciones de baño de electrochapado:

Grabado al ácido crómico:	9 minutos a 68,4°C	
Activador:	3 minutos a 24,6°C	pretratamiento: coloidal
Acelerador:	3 minutos a 50,4°C	pretratamiento: coloidal
Níquel químico:	10 minutos a 63,9°C	
Pre-Níquel:	10 minutos a 50,7°C	
Cobre:	60 minutos a 20°C	densidad de corriente: 3 A/dm ²

35 La capa de cobre tenía un grosor de 40 µm.

Las placas chapadas sometidas a prueba para la prueba de impacto multiaxial de acuerdo con DIN EN ISO 6603-2 se prepararon en las siguientes condiciones de baño de electrochapado:

40

Grabado al ácido crómico:	9 minutos a 67,9°C	
Activador:	3 minutos a 25,5°C	pretratamiento: coloidal
Acelerador:	3 minutos a 50,2°C	pretratamiento: coloidal
Níquel químico:	10 minutos a 64,1°C	
Pre-Níquel:	10 minutos a 51,3°C	
Cobre:	30 minutos a 20°C	densidad de corriente: 3 A/dm ²
Níquel brillante:	10 minutos a 53,3°C	densidad de corriente: 3 A/dm ²

La Tabla 1 muestra la composición (en porcentaje en peso) de las combinaciones de polímeros sometidas a prueba y los datos mecánicos correspondientes obtenidos por las pruebas mencionadas anteriormente.

Tabla 1

	Ej. Comp. 1	Ejemplo 1	Ejemplo que no forma parte de la invención 2	Ejemplo que no forma parte de la invención 3	Ej. Comp. 2
PC (% en peso)	0	30	45	45	60
SAN (% en peso)	63	35	20	20	20
Polímero de injerto ABS (% en peso)	37	35	35	35	20
Polímero de injerto ABS	ABS I	ABS I	ABS I	ABS II	ABS I y ABS II
Intervalo de temperatura posible para placas moldeadas (condición previa: no superior a 300°C debido a la formación de altas cantidades de monómeros residuales)	180-300°C	220-300	230-300	230-300	250-300
Energía de impacto de la placa moldeada (J) (Energía a la fuerza máxima)	53	72	64	65	>70
Energía de impacto de la placa moldeada chapada en metal (J)	9	23	17	16	n/a
Fuerza de impacto máxima de la placa chapada (N)	2800	4300	3600	3650	n/a
Resistencia al desprendimiento (N/cm)	7	9,3	8	7,7	n/a
Flujo en estado fundido típico MVR a 220°C/10 min.	>10	5-10	<5	<5	<5
Tamaño del agujero después del impacto (1 = el más grande, 3 = el más pequeño)	1	3	2	2	n/a
Clasificación de las pruebas de Dart Impact	YU (produciendo grietas inestables)	YS (produciendo grietas estables)	YU	YU	n/a
n/a: no disponible					

Los resultados de las pruebas muestran que la combinación de polímeros de la invención muestra propiedades mecánicas mejoradas en comparación con las combinaciones de polímeros con diferentes componentes. Los resultados de la prueba de la combinación de polímeros chapados en metal de la invención muestran una mejor adhesión (resistencia al desprendimiento) entre la capa de metal y el material polimérico y propiedades mecánicas en comparación con las combinaciones de polímeros que no forman parte de la invención.

5

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición de moldeo termoplástica que comprende los componentes A) a C):

- 5 A) de 30 a 40% en peso de al menos un copolímero de caucho de injerto (A) obtenido por polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo a una razón en peso de 95:5 a 50:50, pudiendo remplazar el estireno y/o acrilonitrilo parcial o completamente por alfa-metilestireno, metacrilato de metilo o N-fenilmaleimida o mezclas de los mismos, en presencia de al menos un látex polimérico (a) de un dieno conjugado;
- 10 B) de 30 a 40% en peso de al menos un copolímero de vinilo sin caucho de 50 a 99 por ciento (B1) y de 1 a 50 por ciento (B2), siendo el porcentaje relativo al peso del copolímero, donde (B1) es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en estireno, α -metilestireno, estireno de núcleo sustituido y metacrilato de metilo y donde (B2) es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en acrilonitrilo, metacrilato de metilo, anhídrido maleico, imida maleica N-alquil sustituida e imida maleica N-aril sustituida; y
- 15 C) de 25 a 34% en peso de al menos un policarbonato aromático;

en donde la suma de los componentes A), B) y C) totaliza 100% en peso.

2. La composición de moldeo termoplástica según la reivindicación 1, que comprende como componente B un copolímero de estireno y acrilonitrilo, que está compuesto de 69 a 81% en peso de estireno y de 19 a 31% en peso de acrilonitrilo.

3. La composición de moldeo termoplástica según la reivindicación 1 o 2, que comprende como componente B de 30 a 40% en peso de un copolímero de estireno y acrilonitrilo, que se prepara mediante polimerización en masa continua, y que contiene de 69 a 81% en peso de estireno y de 19 a 31% en peso de acrilonitrilo, en particular contiene 75,5% en peso de estireno y 24,5% en peso de acrilonitrilo.

4. La composición de moldeo termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende como componente A un copolímero de caucho de injerto obtenido por polimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo a una razón en peso de 80:20 a 65:35 en presencia de al menos un látex polimérico (a) de butadieno.

5. La composición de moldeo termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende como componente A dos o más polímeros de caucho de injerto (A1), (A2), (A3), etc., que difieren en el diámetro medio de partícula d_{50} del látex polimérico (a) del dieno conjugado.

6. La composición de moldeo termoplástica según la reivindicación 5, que comprende como componente A tres polímeros de caucho de injerto (A1), (A2), (A3), en donde el diámetro medio de partícula d_{50} del polímero de látex (a1) es de 230 a 330 nm, el diámetro medio de partícula d_{50} del látex polimérico (a2) es de 340 a 480 nm, y el diámetro medio de partícula d_{50} del látex polimérico (a3) es de 10 a 220 nm.

7. El uso de la composición de moldeo termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, para electrochapado.

8. Un artículo conformado que comprende la composición de moldeo termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, cuya superficie está recubierta con un metal electrochapado.

9. El uso del artículo conformado chapado en metal según la reivindicación 8, para aplicaciones en automoción.

10. Un procedimiento de electrochapado que comprende las siguientes etapas:

- 50 i1) suministro de un elaborado a partir de una composición de moldeo termoplástico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,
 i2) opcionalmente limpieza/enjuague,
 i3) grabado al ácido,
 i4) activación,
 55 i5) aceleración,
 i6) chapado en metal químico son electrodos, en particular níquel,
 i7) depósito de una o más capas de metal, en particular cobre, níquel o cromo) mediante electrochapado.