



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 979**

51 Int. Cl.:
C08L 65/02 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07726646 .8**
96 Fecha de presentación : **06.03.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2064286**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.06.2009**

54 Título: **Nueva composición de policarbonato aromático.**

30 Prioridad: **06.09.2006 US 842367 P**
06.09.2006 US 842365 P
06.09.2006 US 842368 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.05.2011

73 Titular/es: **SOLVAY ADVANCED POLYMERS, L.L.C.**
4500 McGinnis Ferry Road
Alpharetta, Georgia 30005-3914, US

72 Inventor/es: **El-Hibri, Mohammad Jamal;**
Myrick, Leslie J.;
Thomas, David B.;
Carter, Roy L.;
Maljkovic, Nikica;
Davis, Christopher y
Harding, Scott A.

74 Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 357 979 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

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

La presente solicitud reivindica el beneficio de (i) la solicitud estadounidense n.º 60/842.67 presentada el 6 de septiembre de 2006, (ii) la solicitud estadounidense n.º 60/842.368 presentada el 6 de septiembre de 2006, y (iii) la solicitud estadounidense n.º 60/842.365 presentada el 6 de septiembre de 2006.

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a una nueva composición de policarbonato aromático, y a artículos y partes de artículos fabricados a partir de la misma.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los policarbonatos aromáticos forman una clase de polímeros termoplásticos que ofrecen algunas propiedades técnicas excelentes tales como una alta rigidez, buena procesabilidad en estado fundido, buenas propiedades de elongación y alta resistencia al impacto. Por otra parte, tienen algunas limitaciones en resistencia y resistencia al agrietamiento por tensiones medioambientales, y, en un menor grado, en resistencia al fuego (tal como se cuantifica normalmente mediante el tiempo de combustión). En determinadas industrias exigentes, el nivel de las propiedades logradas mediante policarbonatos aromáticos en términos de resistencia y resistencia al agrietamiento por tensiones medioambientales es insuficiente. En determinadas aplicaciones todavía más exigentes que pueden encontrarse en industrias como la aviación comercial y otros transportes civiles, se necesita un aumento de la resistencia al fuego, así como una resistencia todavía superior.

Los poliarilenos, especialmente los polifenilenos, presentan una resistencia excepcionalmente alta; también presentan una dureza, resistencia al rayado y estabilidad dimensional excepcionalmente altas. En lo que respecta a estas propiedades, el nivel de propiedades logradas mediante poliarilenos puros habitualmente supera bastante el requerido por los usos finales más rigurosos. Desafortunadamente, los poliarilenos tienen serias limitaciones en propiedades relacionadas con la tenacidad, en particular en términos de las propiedades elongación y resistencia al impacto.

Para satisfacer la necesidad primaria del aumento de la resistencia y la resistencia al agrietamiento por tensiones medioambientales, ya se ha intentado combinar policarbonatos aromáticos con determinadas clases de poliarilenos, en particular con polifenoles Parmax[®] 1000 y Parmax[®] 1200 (Parmax[®] 1200 se comercializa en la actualidad por SOLVAY ADVANCED POLYMERS bajo el nombre comercial PRIMOSPIRE[™] PR-120). Aunque en estas combinaciones de policarbonato aromático-poliarileno de la técnica anterior, el poliarileno proporciona en efecto un nivel superior de resistencia y rigidez (que algunas veces satisface los requisitos fijados por la solicitud), estas combinaciones tienen todavía esencialmente las mismas limitaciones en términos de resistencia al agrietamiento medioambiental. Además, tal como el experto en la técnica puede haber sospechado a la luz de las propiedades de los poliarilenos puros, las combinaciones de policarbonato aromático-poliarileno de la técnica anterior tienen algunas limitaciones en términos de propiedades de elongación y resistencia al impacto; también, tienen una compatibilidad y procesabilidad en estado fundido bastante pobre, o incluso pobre, lo que probablemente explica por qué el experto generalmente las preparó mediante combinación en disolución. Finalmente, no se obtiene aumento de la resistencia al fuego; por el contrario, las combinaciones de policarbonato-Parmax[®] presentan incluso una resistencia al fuego algo inferior.

Las combinaciones poliméricas se han enseñado y empleado ampliamente en la técnica. Por muy amplia que sea esta declaración, la combinación de polímeros sigue siendo una técnica empírica y la selección de los polímeros para una combinación que proporciona propiedades especiales es, por regla general, una elección de tipo edisoniana. Determinados atributos de las combinaciones de polímeros son más singulares que otros. Los atributos más singulares, cuando se encuentran en una combinación, tienden a ser propiedades no anticipadas. Según Zoller y Hoehn, Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, vol. 20, págs. 1385-1397 (1982): *“La combinación de polímeros es una técnica útil para obtener propiedades en materiales termoplásticos que no se logran fácilmente en un polímero individual. Prácticamente todas las propiedades tecnológicamente importantes pueden mejorarse de esta manera, siendo algunas de las más importantes las propiedades de flujo, propiedades mecánicas (especialmente resistencia al impacto), estabilidad térmica y precio. (...) En última instancia, el objetivo de tales estudios de modelización y correlación debe ser la predicción de las propiedades de la combinación a partir de las propiedades de los componentes puros solos. Ciertamente se está muy lejos de lograr este objetivo”.*

Sigue habiendo una fuerte necesidad de un material polimérico que ofrezca un equilibrio superior de propiedades, incluyendo al menos parte de, y preferiblemente todas, las siguientes:

- alta resistencia, superior que la de los policarbonatos aromáticos puros de la técnica anterior;
- alta rigidez, tan alta como la de los policarbonatos aromáticos puros de la técnica anterior;

- alta resistencia al agrietamiento por tensiones medioambientales, superior que la de los policarbonatos aromáticos puros de la técnica anterior y que la de las combinaciones de policarbonato aromático-poliarileno de la técnica anterior;
- 5 - propiedades mejoradas de resistencia al fuego con respecto a las de las combinaciones de policarbonato aromático-poliarileno de la técnica anterior;
- propiedades de resistencia al impacto mejoradas con respecto a las de las combinaciones de policarbonato aromático-poliarileno de la técnica anterior, que se aproximan de manera ideal en determinados aspectos a las de los policarbonatos aromáticos puros;
- 10 - propiedades de elongación mejoradas con respecto a las de las combinaciones de policarbonato aromático-poliarileno de la técnica anterior;
- buena procesabilidad en estado fundido, mejorada sustancialmente en comparación con la de las combinaciones de policarbonato aromático-poliarileno de la técnica anterior.

Además, para ser adecuado para su uso en determinadas aplicaciones de las industrias más exigentes, tales como la aviación comercial y otros transportes civiles, el material polimérico debe ofrecer además:

- 15 - resistencia muy alta, superior que la de los policarbonatos aromáticos puros de la técnica anterior y que la de las combinaciones de policarbonato aromático-poliarileno de la técnica anterior;
- propiedades de resistencia al fuego muy altas, superiores que las de los policarbonatos aromáticos puros de la técnica anterior y que las de las combinaciones de policarbonato aromático-poliarileno de la técnica anterior.

LA INVENCIÓN

20 Esta necesidad, y aún otras, se satisfacen de manera inesperada mediante una combinación (B) que comprende un policarbonato aromático y un poliarileno de un tipo específico.

Por tanto, en su principal aspecto, la presente invención se refiere a una combinación (B) que comprende:

- al menos un policarbonato aromático (P1), y
- 25 - al menos un poliarileno (P2), más del 50% en peso de las unidades de repetición del mismo son grupos arileno opcionalmente sustituidos [unidades de repetición (R2)], estando cada una de dichas unidades de repetición (R2) unida por cada uno de sus dos extremos a otros dos grupos arileno opcionalmente sustituidos mediante un enlace C-C directo, y siendo dichas unidades de repetición (R2) una mezcla (M) que consiste en:
 - 30 - entre el 0 y el 75% en moles, basado en el número total de moles de unidades de repetición (R2), de unidades de arileno de formación de varillas rígidas (R2a), opcionalmente sustituidas con al menos un grupo sustituyente monovalente, con
 - entre el 25 y el 100% en moles, basado en el número total de moles de unidades de repetición (R2), de unidades de arileno de formación de pliegues (R2b), opcionalmente sustituidas con al menos un grupo sustituyente monovalente.

35 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un método para preparar la combinación (B) tal como se describió anteriormente que comprende mezclar en estado fundido el al menos un policarbonato aromático (P1) con el al menos un poliarileno (P2).

Aún otro aspecto de la presente invención se refiere a un artículo conformado o una parte de un artículo conformado que comprende la combinación (B) tal como se describió anteriormente o preparada mediante el método tal como se describió anteriormente.

40 Aún otros aspectos de la presente invención se refieren a un procedimiento para preparar el artículo conformado o parte de un artículo conformado, al uso, en la combinación (B) tal como se describió anteriormente, del poliarileno (P2) como aditivo estabilizante de fuego del policarbonato aromático (P1), en particular como reductor del tiempo de combustión del policarbonato aromático (P1). Según esto, la combinación de interés puede estar notablemente en forma de artículos conformados o partes de artículos conformados.

45 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Preferencias generalmente aplicables en lo que respecta a las cantidades de policarbonato aromático (P1) y el poliarileno (P2)

50 El peso del policarbonato aromático (P1), basado en el peso total de la combinación (B), está ventajosamente por encima del 30%, preferiblemente por encima del 50%, es más preferiblemente de al menos el 70% y aún más preferiblemente de al menos el 75%. Por otra parte, el peso del policarbonato aromático (P1), basado en el peso total de

la combinación (B), es ventajosamente de como máximo el 99%, preferiblemente de como máximo el 95%, más preferiblemente de como máximo el 90% y aún más preferiblemente de como máximo el 85%.

El peso del poliarileno (P2), basado en el peso total de la combinación (B), es ventajosamente de al menos el 1%, preferiblemente de al menos el 5%, más preferiblemente de al menos el 10% y aún más preferiblemente de al menos el 15%. Por otra parte, el peso del poliarileno (P2), basado en el peso total de la combinación (B), está ventajosamente por debajo del 70%, preferiblemente por debajo del 50%, es más preferiblemente de como máximo el 30% y aún más preferiblemente de como máximo el 25%.

El peso del poliarileno (P2), basado en el peso combinado del policarbonato aromático (P1) y el poliarileno (P2), es ventajosamente de al menos el 1%, preferiblemente de al menos el 5%, más preferiblemente de al menos el 10% y aún más preferiblemente de al menos el 15%. Por otra parte, el peso del poliarileno (P2), basado en el peso combinado del policarbonato aromático (P1) y del poliarileno (P2), está ventajosamente por debajo del 70%, preferiblemente por debajo del 50%, es más preferiblemente de como máximo el 30% y aún más preferiblemente de como máximo el 25%.

El peso combinado del policarbonato aromático (P1) y del poliarileno (P2), basado en el peso total de la combinación (B), está ventajosamente por encima del 25%, preferiblemente por encima del 50%, más preferiblemente por encima del 80% y aún más preferiblemente por encima del 95%. Se obtuvieron excelentes resultados cuando la combinación (B) consistía esencialmente en, o incluso consistía en, el policarbonato aromático (P1) y el poliarileno (P2).

Realización particular con otras preferencias en lo que respecta a las cantidades de policarbonato aromático (P1) y el poliarileno (P2)

En esta realización particular, el poliarileno (P2) está contenido en la combinación (B) en una cantidad superior que la del policarbonato aromático (P1).

Según esta realización particular:

- el peso del policarbonato aromático (P1), basado en el peso combinado del policarbonato aromático (P1) y el poliarileno (P2), es ventajosamente de al menos el 1%, preferiblemente al menos el 5%, más preferiblemente al menos el 10%, aún más preferiblemente al menos el 20% y está lo más preferiblemente por encima del 25%; por otra parte, el peso del policarbonato aromático (P1), basado en el peso total de la combinación (B), está ventajosamente por debajo del 45%; ejemplos de cantidades de peso particularmente adecuadas del policarbonato aromático (P1) son el 30, el 35 y el 40%;
- el peso del policarbonato aromático (P1), basado en el peso total de la combinación (B), es ventajosamente de al menos el 1%, preferiblemente de al menos el 5%, más preferiblemente de al menos el 10%, aún más preferiblemente de al menos el 20% y está lo más preferiblemente por encima del 25%; por otra parte, el peso del policarbonato aromático (P1), basado en el peso total de la combinación (B), está ventajosamente por encima del 45%; ejemplos de cantidades de peso particularmente adecuadas del policarbonato aromático (P1) son el 30, el 35 y el 40%;
- el peso del poliarileno (P2), basado en el peso total de la combinación (B), está ventajosamente por encima del 55%; por otra parte, el peso del poliarileno (P2), basado en el peso total de la combinación (B), es ventajosamente de como máximo el 99%, preferiblemente de como máximo el 95%; más preferiblemente de como máximo el 90%, aún más preferiblemente de como máximo el 80% y está lo más preferiblemente por debajo del 75%; ejemplos de cantidades de peso particularmente adecuadas del poliarileno (P2) son el 60, el 65 y el 70%; y
- el peso combinado del policarbonato aromático (P1) y del poliarileno (P2), basado en el peso total de la combinación (B), está ventajosamente por encima del 25%, preferiblemente por encima del 50%, más preferiblemente por encima del 80% y aún más preferiblemente por encima del 90%.

El policarbonato aromático (P1)

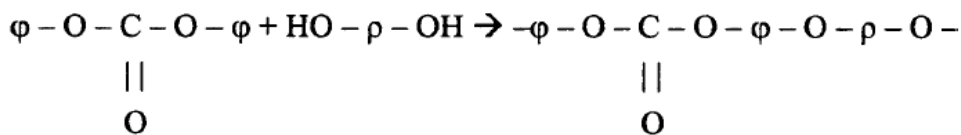
El policarbonato aromático (P1) es cualquier polímero del cual más del 50% en peso de las unidades de repetición (R1) comprenden al menos un grupo arileno opcionalmente sustituido, tal como se define a continuación en el presente documento para el poliarileno (P2), y al menos un grupo carbonato (-O-C(=O)-O).

El grupo arileno contenido en las unidades de repetición (R1) preferiblemente se elige entre fenilenos y naftilenos.

El grupo arileno contenido en las unidades de repetición (R1) puede no estar sustituido. Alternativamente, el grupo arileno contenido en las unidades de repetición (R1) puede estar sustituido con al menos un grupos sustituyente. El grupo sustituyente se elige ventajosamente de alquilos C₁-C₂₀ (s-1), cicloalquilos C₅-C₁₅ (s-2), arilos C₁-C₂₀ (s-3), alquilarilos C₁-C₂₀ (s-4), aralquilos C₁-C₂₀ (s-5), alquenilos C₁-C₂₀ (s-6), halógenos, los homólogos parcialmente

halogenados de radicales (s-1), (s-2), (s-3), (s-4), (s-5) y (s-6), y los homólogos perhalogenados de radicales (s-1), (s-2), (s-3), (s-4), (s-5) y (s-6).

5 Las unidades de repetición (R1) pueden elegirse particularmente de aquéllas que pueden obtenerse mediante la reacción de policondensación de carbonato de difenilo y al menos un diol aromático (D1), tal como se define a continuación en el presente documento:

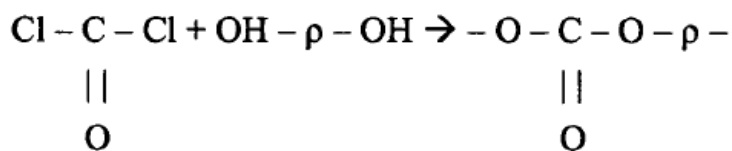


difenilcarbonato diol (D1)

unidad de repetición (R1)

siendo φ fenilo y siendo ρ un radical divalente C₆-C₅₀.

10 Las unidades de repetición (R1) preferiblemente se eligen entre aquéllas que pueden obtenerse mediante la reacción de policondensación de fosgeno y al menos un diol aromático (D1):



fosgeno diol (D1)

unidad de repetición (R1)

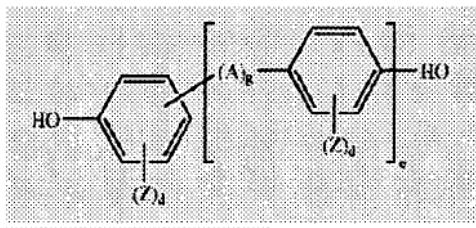
siendo ρ un radical divalente C₆-C₅₀.

15 Un diol aromático (D1) es cualquier compuesto que comprende dos grupos hidroxilo y al menos un grupo arileno opcionalmente sustituido.

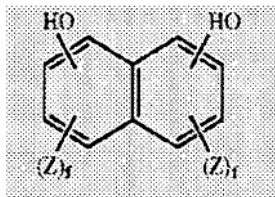
El grupo arileno opcionalmente sustituido del diol aromático (D1) preferiblemente se elige entre fenilenos opcionalmente sustituidos y naftilenos opcionalmente sustituidos. Si el diol aromático (D1) contiene varios grupos arileno opcionalmente sustituidos, se eligen independientemente entre sí.

20 El grupo arileno del diol aromático (D1) puede no estar sustituido. Alternativamente, el grupo arileno del diol aromático (D1) pueden estar sustituido con al menos un grupo sustituyente. El grupo sustituyente se elige ventajosamente de (s-1), (s-2), (s-3), (s-4), (s-5), (s-6), halógenos, los homólogos parcialmente halogenados de radicales (s-1), (s-2), (s-3), (s-4), (s-5) y (s-6), y los homólogos perhalogenados de radicales (s-1), (s-2), (s-3), (s-4), (s-5) y (s-6). Si varios grupos sustituyentes sustituyen el mismo grupo arileno, los grupos sustituyentes se eligen independientemente entre sí. Además, si el diol aromático (D1) contiene varios grupos arileno sustituidos, los grupos sustituyentes se eligen independientemente de un diol aromático a otro.

25 El diol aromático (D1) del cual pueden obtenerse las unidades de repetición (R1) mediante su reacción de policondensación con fosgeno, se elige preferiblemente de dioles aromáticos que se ajustan a las fórmulas estructurales (I) y (II), tal como se muestran a continuación en el presente documento:



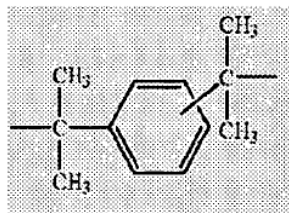
(I)



(II)

en las que:

- A se elige entre alquilenos C₁-C₈, alquilidenos C₂-C₈, cicloalquilenos C₅-C₁₅, cicloalquilidenos C₅-C₁₅, átomo carbonilo, átomo de oxígeno, átomo de azufre, -SO-, -SO₂ y radicales que se ajustan a



5

- Z se elige entre (s-1), (s-2), (s-3), (s-4), (s-5) y (s-6) tal como se definió anteriormente; preferiblemente Z se elige entre F, Cl, Br, I, alquilos C₁-C₄; si varios radicales Z son sustituyentes, pueden ser idénticos o diferentes entre sí;
- e denota un número entero desde 0 hasta 1;
- g denota un número entero desde 0 hasta 1;
- 10 - d denota un número entero desde 0 hasta 4; y
- f denota un número entero desde 0 hasta 3.

10

Entre los dioles aromáticos (D1) están : hidroquinona, resorcinol, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, bis-(hidroxifenil)-sulfuros, bis-(hidroxifenil)-sulfonas, 2,2,4-trimetilciclohexil-1,1-difenol y α,α' -bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos, así como sus compuestos alquilados nucleares. Estos dioles aromáticos (D1) y adicionales se describen, por ejemplo, en las patentes estadounidenses n.^{os} 3.028.356; 2.999.835; 3.148.172; 2.991.273; 3.271.367; y 2.999.846.

15

Ejemplos adicionales de dioles aromáticos de los que pueden obtenerse las unidades de repetición (R1) son los siguientes bisfenoles: 2,2-bis-(4-hidroxi-fenil)-propano (bisfenol A), 2,4-bis-(4-hidroxi-fenil)-2-metil-butano, 1,1-bis-(4-hidroxi-fenil)-ciclohexano, α,α' -bis-(4-hidroxi-fenil)-p-diisopropilbenceno, 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxi-fenil)-propano, 2,2-bis-(3-cloro-4-hidroxi-fenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)-metano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)-sulfuro, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)-sulfóxido, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)-sulfona, dihidroxi-benzofenona, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)-ciclohexano, α,α' -bis-(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)-p-diisopropilbenceno, 2,2,4-trimetilciclohexil-1,1-difenol y 4,4'-sulfonildifenol.

20

Se prefieren más todos los dioles aromáticos (D1) citados anteriormente.

25

Se eligen dioles aromáticos aún más preferidos de la siguiente lista: 2,2-bis-(4-hidroxi-fenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)-propano, 2,2,4-trimetilciclohexil-1,1-difenol y 1,1-bis-(4-hidroxi-fenil)-ciclohexano.

El diol aromático más preferido del que pueden obtenerse las unidades de repetición (R1) es 2,2-bis-(4-hidroxi-fenil)-propano (bisfenol A).

El policarbonato (P1) usado en la invención puede comprender en su estructura unidades de repetición (R1) que pueden obtenerse a partir de fosgeno y uno y sólo un diol aromático. Alternativamente, el policarbonato (P1) usado en la invención puede comprender en su estructura unidades de repetición (R1) que pueden obtenerse a partir de fosgeno y dos, tres o más de tres dioles aromáticos.

5 Entre los policarbonatos aromáticos adecuados en la práctica de la invención como policarbonatos aromáticos (P1) se incluyen policarbonatos, copolicarbonatos y terpolycarbonatos basados en fenoltaleína, tal como se describen en las patentes estadounidenses n.ºs 3.036.036 y 4.210.741.

El policarbonato aromático (P1) puede comprender además unidades de repetición (R1*), diferentes de las unidades de repetición (R1).

10 Las unidades de repetición (R1*) pueden ser particularmente aquéllas unidades de repetición que pueden obtenerse mediante la reacción de policondensación de fosgeno y al menos un compuesto alifático C₁-C₂₀, tal como etilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol y 1,5-hexanodiol.

15 Las unidades de repetición (R1*) también pueden ser aquéllas unidades de repetición que pueden obtenerse mediante la reacción de policondensación de al menos un diácido, tal como ácido adípico, ácido tereftálico y ácido isoftálico, y al menos un diol elegido de dioles alifáticos C₁-C₂₀ y dioles aromáticos de este tipo, idénticos a los dioles aromáticos (D1) descritos anteriormente. Entre estas unidades de repetición (R1*), se prefieren aquéllas unidades de repetición que pueden obtenerse mediante la reacción de policondensación de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico, y al menos un diol aromático (D1).

20 Preferiblemente más del 75% en peso y más preferiblemente más del 90% en peso de las unidades de repetición del policarbonato aromático (P1) son unidades de repetición (R1). Aún más preferiblemente, esencialmente todas, si no todas, las unidades de repetición del policarbonato aromático (P1) son unidades de repetición (R1).

Se obtuvieron excelentes resultados con policarbonato LEXAN[®]104, disponible de General Electric.

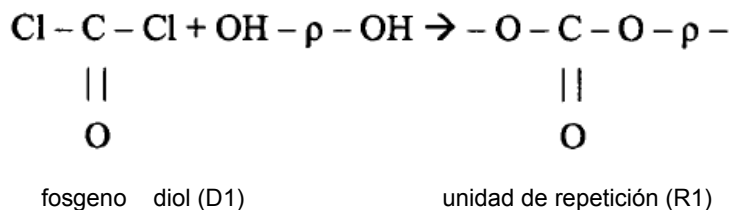
25 El policarbonato aromático (P1) usado en la invención puede estar libre de ramificación; alternativamente, puede estar también ramificado, en particular condensando en el mismo pequeñas cantidades, por ejemplo, de 0,05 a 2,0% en moles (en relación con los bisfenoles) de compuestos polihidroxilados. Los policarbonatos de este tipo se han descrito, por ejemplo en las publicaciones para información de solicitud de patente alemanas 1.570.533; 2.116.974 y 2.113.374; las patentes británicas 885.442 y 1.079.821 y la patente estadounidense n.º 3.544.514. Los siguientes son algunos ejemplos de compuestos polihidroxilados que pueden usarse para este fin: floroglucinol; 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxi-fenil)-heptano; 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno; 1,1,1-tri-(4-hidroxi-fenil)-etano; tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano; 30 2,2-bis-[4,4-(4,4'-dihidroxidifenil)]-ciclohexil-propano; 2,4-bis-(4-hidroxi-1-isopropilidín)-fenol; 2,6-bis-(2'-dihidroxi-5'-metilbencil).sub.4-metil-fenol; ácido 2,4-dihidroxibenzoico; 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano y 1,4-bis-(4,4'-dihidroxi-trifenilmetil)-benceno. Algunos de los otros compuestos polifuncionales son ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido trimésico, cloruro cianúrico, 3,3-bis-(4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

El policarbonato aromático (P1) preferiblemente no está ramificado.

35 El policarbonato aromático (P1) puede ser semicristalino (es decir, tiene un punto de fusión) o amorfo (es decir, no tiene punto de fusión). Preferiblemente es amorfo.

El policarbonato aromático (P1) puede prepararse mediante cualquier método adecuado.

40 Los métodos adecuados para la preparación del policarbonato (P1) incluyen policondensación en una fase homogénea y transesterificación. Se dan a conocer métodos adecuados en las patentes estadounidenses n.ºs 3.028.365; 2.999.846; 3.153.008; y 2.991.273. El método preferido para la preparación del policarbonato (P1) es el método de policondensación interfacial, en el que las unidades de repetición (R1) se obtienen mediante la reacción de policondensación de un derivado de ácido carbónico, en particular fosgeno, y al menos un diol aromático (D1):



45 siendo ρ un radical divalente C₆-C₅₀.

Se dan a conocer aún otros métodos adecuados de síntesis para formar el policarbonato (P1) en la patente estadounidense n.º 3.912.688.

Están disponibles en el mercado policarbonatos aromáticos adecuados como el policarbonato aromático (P1). Por ejemplo, el policarbonato LEXAN[®]104 es un policarbonato de bisfenol A, disponible comercialmente de General Electric. Otros policarbonato aromáticos adecuados son Makrolon CD 2005, Makrolon FCR 2400, Makrolon 2600, Makrolon 2800 y Makrolon 3200, todos los cuales son homopolicarbonatos basados en bisfenol A que difieren en términos de sus pesos moleculares respectivos y caracterizados porque sus índices de flujo en estado fundido (MFR) según la norma ASTM D-1238 son de aproximadamente 60 a 85, de 16,5 a 24, de 13 a 16, de 7,5 a 13,0 y de 3,5 a 6,5 g/10 min., respectivamente. Puede usarse también un policarbonato ramificado tal como Makrolon 1239. Todos los productos Makrolon están disponibles de Bayer Material Science LLC, de Pittsburgh, Pa.

El policarbonato aromático (P1) puede estar en forma de gránulos y/o polvo.

La combinación (B) puede comprender uno y sólo un policarbonato aromático (P1). Alternativamente, puede comprender dos, tres o incluso más de tres policarbonatos aromáticos (P1).

El poliarileno (P2)

Para el fin de la presente invención, un grupo arileno es un grupo divalente hidrocarbonado que consiste en un núcleo compuesto por un anillo bencénico o por una pluralidad de anillos bencénicos condensados juntos compartiendo dos o más átomos de carbono de anillos vecinos, y de dos extremos.

Ejemplos no limitativos de grupos arileno son fenilenos, naftilenos, antrilenos, fenantrilenos, tetracenilenos, trifenililenos, pirenilenos y perilenilenos. Los grupos arileno (especialmente la numeración de los átomos de carbono del anillo) se nombraron según las recomendaciones del CRC Handbook of Chemistry and Physics, 64^a edición, páginas C1-C44, especialmente p. C11-C12.

Los grupos arileno presentan habitualmente un determinado nivel de aromaticidad; por esta razón, a menudo se notifican como grupos "aromáticos". El nivel de aromaticidad de los grupos arileno depende de la naturaleza del grupo arileno; tal como se explicó más a fondo en Chem. Rev. 2003, 103, 3449-3605, "Aromaticity of Polycyclic Conjugated Hydrocarbons", el nivel de aromaticidad de un hidrocarburo aromático policíclico puede cuantificarse particularmente mediante el "índice de carácter bencénico" B, tal como se define en la p. 3531 del mismo documento; los valores de B para un gran grupo de hidrocarburos aromáticos policíclicos se notifican en la tabla 40, misma página.

Un extremo de un grupo arileno es un electrón libre de un átomo de carbono contenido en un (o el) anillo bencénico del grupo arileno, en el que se ha eliminado un átomo de hidrógeno unido a dicho átomo de carbono. Cada extremo de un grupo arileno puede formar un enlace con otro grupo químico. Un extremo de un grupo arileno, o más precisamente el enlace que puede formarse mediante dicho extremo, puede caracterizarse mediante una dirección y mediante un sentido; para el fin de la presente invención, el sentido del extremo de un grupo arileno se define como que va desde el interior del núcleo del grupo arileno hacia el exterior de dicho núcleo. En lo que respecta más precisamente a grupos arileno cuyos extremos tienen la misma dirección, tales extremos pueden o bien ser del mismo sentido o bien de sentido opuesto; también, sus extremos pueden estar en línea uno delante de otro, o no (dicho de otro modo, estos pueden ser inconexos).

El poliarileno (P2) es cualquier polímero, distinto del policarbonato aromático (P1) tal como se definió anteriormente, del cual más del 50% en peso de las unidades de repetición son unidades de repetición (R2), en las que:

- las unidades de repetición (R2) son de una o más fórmulas que consisten en un grupo arileno opcionalmente sustituido, y
- los grupos arileno opcionalmente sustituidos en los que consisten las unidades de repetición (R2), se unen por cada uno de sus dos extremos a otros dos grupos arileno opcionalmente sustituidos mediante un enlace C-C directo.

Que los grupos arileno opcionalmente sustituidos se unan por cada uno de sus dos extremos a otros dos grupos arileno opcionalmente sustituidos mediante un enlace C-C directo, es una característica esencial de las unidades de repetición (R2); por tanto, si están presentes en el poliarileno (P2), las unidades de repetición de arileno que se unen por al menos uno de sus dos extremos a un grupo distinto de un grupo arileno tal como las unidades de repetición de fenileno φ_1 , φ_2 y φ_2' a continuación:

- $O-\varphi_1-S(=O)_2-$,
- $O-\varphi_2-\varphi_2'-O-$

no son unidades de repetición (R2) en el sentido de la presente invención.

Los grupos arileno opcionalmente sustituidos en los que consisten las unidades de repetición (R2), ya sean unidades de arileno de formación de varillas rígidas (R2a) o unidades de arileno de formación de pliegues (R2b), pueden no estar sustituidos. Alternativamente, parte de o todos los grupos arileno opcionalmente sustituidos en los que consisten las unidades de repetición (R2), pueden estar sustituidos con al menos un grupo sustituyente monovalente.

El grupo sustituyente monovalente habitualmente no es de naturaleza polimérica; su peso molecular está preferiblemente por debajo de 500, más preferiblemente por debajo de 300, aún más preferiblemente por debajo de 200 y lo más preferiblemente por debajo de 150.

5 El grupo sustituyente monovalente es ventajosamente un grupo solubilizante. Un grupo solubilizante es uno que aumenta la solubilidad del poliarileno (P2) en al menos un disolvente orgánico, en particular en al menos uno de dimetilformamida, N-metilpirrolidinona, triamida hexametilfosfórica, benceno, tetrahidrofurano y dimetoxietano, que pueden usarse como disolventes durante la síntesis del poliarileno (P2) mediante un procedimiento de polimerización en disolución.

10 El grupo sustituyente monovalente también es ventajosamente un grupo que aumenta la fusibilidad del poliarileno (P2), es decir, reduce su temperatura de transición vítrea y su viscosidad en estado fundido.

Preferiblemente, el grupo sustituyente monovalente se elige entre:

- hidrocarbilos tales como alquilos, arilos, alquilarilos y aralquilos;
- halógenos tales como -Cl, -Br, -F y -I;
- 15 - grupos hidrocarbilo parcial o completamente sustituidos con al menos un átomo de halógeno tal como halogenoalquilos, halogenoarilos; halogenoalquilarilos y halogenoaralquilos;
- hidroxilo;
- grupos hidrocarbilo sustituidos con al menos un grupo hidroxilo, tal como hidroxialquilos, hidroxiarilos, hidroxialquilarilos e hidroxiaralquilos;
- 20 - hidrocarbiloalquilos [-O-R, en los que R es un grupo hidrocarbilo], tales como alcoquilos, arilquilos, alquilarilquilos y aralquiloalquilos;
- amino (-NH₂);
- grupos hidrocarbilo sustituidos con al menos un grupo amino, tales como aminoalquilos y aminoarilos;
- hidrocarbiloaminas [-NHR o -NR₂, en los que R es un grupo hidrocarbilo] tales como alquilaraminas y arilaminas;
- ácidos carboxílicos y sus sales metálicas o de amonio, haluros de ácido carboxílico, anhídridos carboxílicos;
- 25 - grupos hidrocarbilo sustituidos con al menos uno de ácidos carboxílicos, metales o sales de amonio de los mismos, haluros de ácido carboxílico y anhídridos carboxílicos, tales como -R-C(=O)OH en el que R es un grupo alquilo o arilo;
- ésteres hidrocarbílicos [-C(=O)OR o -O-C(=O)R, en los que R es un grupo hidrocarbilo] tales como ésteres alquílicos, ésteres arílicos, ésteres alquilarílicos y ésteres aralquílicos;
- 30 - amido [-C(=O)NH₂];
- grupos hidrocarbilo sustituidos con al menos un grupo amido;
- monoésteres de hidrocarbiloamida [-C(=O)NHR o -NH-C(=O)-R, en los que R es un grupo hidrocarbilo], tal como alquilarilamidas, arilamidas, alquilarilamidas y aralquilarilamidas, y diésteres de hidrocarbiloamida [-C(=O)NR₂ o -N-C(=O)R₂, en los que R son grupos hidrocarbilo], tales como dialquilarilamidas y diarilamidas;
- 35 - ácido sulfínico (-SO₂H), ácido sulfónico (-SO₃H), sus sales metálicas o de amonio,
- hidrocarbilsulfonas [-S(=O)₂-R, en el que R es el grupo hidrocarbilo], tales como alquilsulfonas, arilsulfonas, alquilarilsulfonas, aralquilsulfonas;
- aldehído [-C(=O)H] y haloformilos [-C(=O)X, en el que X es un átomo de halógeno];
- hidrocarbiloacetonas [-C(=O)-R, en el que R es un grupo hidrocarbilo], tales como alquiloacetonas, ariloacetonas, alquilariloacetonas y aralquiloacetonas;
- 40 - hidrocarbiloalquiloacetonas [-C(=O)-R¹-O-R², en el que R¹ es un grupo hidrocarbonado divalente tal como un alquilo, un arilo, un alquilarilo o un aralquilo, preferiblemente un alquilo C₁—C₁₈, un fenilo, un grupo fenilo sustituido con al menos un grupo alquilo, o un grupo alquilo sustituido con al menos un grupo fenilo; y R² es un grupo hidrocarbilo, tal como un grupo alquilo, arilo, alquilarilo o aralquilo], tales como alquiloalquiloacetonas, alquiloalquilariloacetonas, alquiloalquilarilacetonas, alquiloalquilarilacetonas, ariloalquiloacetonas, ariloalquilariloacetonas y ariloalquilarilacetonas;
- 45 - hidrocarbiloalquiloacetonas [-C(=O)-R¹-O-R², en el que R¹ es un grupo hidrocarbonado divalente tal como un alquilo, un arilo, un alquilarilo o un aralquilo, preferiblemente un alquilo C₁—C₁₈, un fenilo, un grupo fenilo sustituido con al menos un grupo alquilo, o un grupo alquilo sustituido con al menos un grupo fenilo; y R² es un grupo hidrocarbilo, tal como un grupo alquilo, arilo, alquilarilo o aralquilo], tales como alquiloalquiloacetonas, alquiloalquilariloacetonas, alquiloalquilarilacetonas, alquiloalquilarilacetonas, ariloalquiloacetonas, ariloalquilariloacetonas y ariloalquilarilacetonas;

- cualquiera de los grupos anteriores que comprenda al menos un grupo hidrocarbilo o un grupo hidrocarbonado divalente R₁, en los que dicho grupo hidrocarbilo o dicho R₁ está sustituido en sí mismo con al menos uno de los grupos sustituyentes monovalentes enumerados anteriormente, por ejemplo una arilcetona -C(=O)-R, en la que R es un grupo arilo sustituido con un grupo hidroxilo;

5 en los que:

- los grupos hidrocarbilo contienen preferiblemente desde 1 hasta 30 átomos de carbono, más preferiblemente desde 1 hasta 12 átomos de carbono y aún más preferiblemente desde 1 hasta 6 átomos de carbono;
- los grupos alquilo contienen preferiblemente desde 1 hasta 18 átomos de carbono y más preferiblemente desde 1 hasta 6 átomos de carbono; muy preferiblemente, se eligen entre metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y terc-butilo;
- los grupos arilo se definen como grupos monovalentes que consisten en un extremo y un núcleo compuesto por un anillo bencénico (tal como el grupo fenilo) o de una pluralidad de anillos bencénicos unidos directamente entre sí mediante un enlace carbono-carbono (tal como el grupo bifenilo) o condensados juntos compartiendo dos o más átomos de carbono de anillos vecinos (tal como los grupos naftilo), y en el que los átomos de carbono del anillo están sustituidos posiblemente con al menos un átomo de nitrógeno, oxígeno o azufre; preferiblemente, en los grupos arilo, ningún átomo de carbono del anillo está sustituido;
- los grupos arilo contienen preferiblemente desde 6 hasta 30 átomos de carbono; más preferiblemente, son grupos fenilo;
- el grupo alquilo que está contenido en los grupos alquilarilo satisface las preferencias de los grupos alquilo tal como se expresaron anteriormente;
- el grupo arilo que está contenido en los grupos arilalquilo satisface las preferencias de los grupos arilo tal como se expresaron anteriormente.

25 Más preferiblemente, el grupo sustituyente monovalente se elige entre hidrocarbilocetonas [-C(=O)-R, en el que R es un grupo hidrocarbilo] e hidrocarbiloalcoxihidrocarbilocetonas [-C(=O)-R¹-O-R², en el que R¹ es un grupo hidrocarbonado divalente y R² es un grupo hidrocarbilo], estando dichas hidrocarbilocetonas e hidrocarbiloalcoxihidrocarbilocetonas no sustituidas o sustituidas con al menos uno de los grupos sustituyentes monovalentes enumerados anteriormente.

30 Aún más preferiblemente, el grupo sustituyente monovalente se elige entre arilcetonas y ariloxiarilcetonas, estando dichas arilcetonas y ariloxiarilcetonas no sustituidas o sustituidas con al menos uno de los grupos sustituyentes monovalentes enumerados anteriormente.

Lo más preferiblemente, el grupo sustituyente monovalente es una arilcetona (no sustituida), en particular es fenilcetona [-C(=O)-fenilo].

35 El núcleo del grupo arileno opcionalmente sustituido de las unidades de repetición (R₂), ya sean unidades de arileno de formación de varillas rígidas (R_{2a}) o unidades de arileno de formación de pliegues (R_{2b}), está compuesto por preferiblemente como máximo 3, más preferiblemente como máximo 2 y aún más preferiblemente como máximo un anillo bencénico. Entonces, cuando el núcleo del grupo arileno opcionalmente sustituido de las unidades de repetición (R₂) está compuesto por un anillo bencénico, las unidades de repetición (R₂) consisten en un grupo fenileno opcionalmente sustituido, siempre que dicho grupo fenileno opcionalmente sustituido se una por cada uno de sus dos extremos a otros dos grupos arileno opcionalmente sustituidos mediante un enlace C-C directo.

40 Tal como se explicó anteriormente, el grupo arileno opcionalmente sustituido de las unidades de repetición (R₂) se une por cada uno de sus dos extremos a otros dos grupos arileno opcionalmente sustituidos mediante un enlace C-C directo. Preferiblemente, se une por cada uno de sus dos extremos a otros dos grupos fenileno opcionalmente sustituidos mediante un enlace C-C directo.

45 Siempre que sea significativo, todas las definiciones y preferencias expresadas anteriormente, independientemente de a qué se refieran y cualquiera que sea el nivel de preferencia expresado, pueden aplicarse independientemente entre sí a las unidades de repetición de arileno de formación de varillas rígidas (R_{2a}) y a las unidades de repetición de arileno de formación de pliegues (R_{2b}).

Tal como se explicó también anteriormente, ambos extremos del grupo arileno opcionalmente sustituido de las unidades de repetición (R₂) pueden caracterizarse particularmente mediante una dirección y mediante un sentido.

50 Un primer conjunto de unidades de repetición (R₂) contenidas en la mezcla (M), está compuesto por grupos arileno opcionalmente sustituidos, cuyos extremos


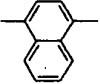
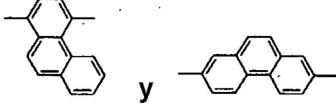
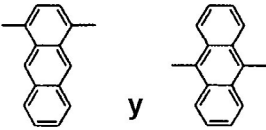
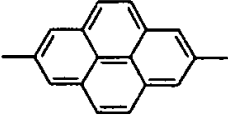
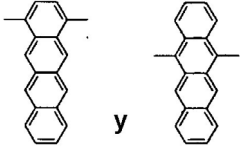
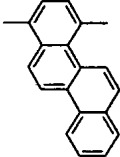
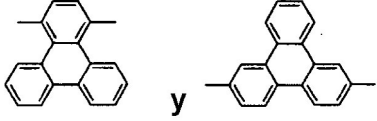
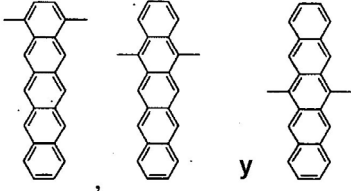
- tienen la misma dirección,

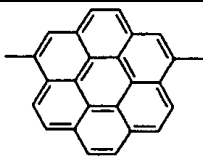
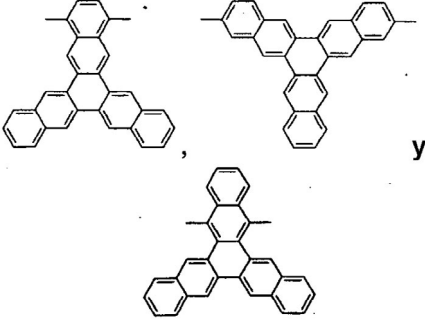
- son de sentido opuesto y
- están en línea uno delante de otro

[unidades de arileno de formación de varillas rígidas (R2a)].

5 Más precisamente, la mezcla (M) comprende entre el 0 y el 75% en moles, basado en el número total de moles de unidades de repetición (R2), de unidades de arileno de formación de varillas rígidas (R2a), que están opcionalmente sustituidas con al menos un grupo sustituyente monovalente.

Ejemplos no limitativos de tales grupos arileno opcionalmente sustituidos incluyen:

1,4-fenileno (también denominado p-fenileno)	
1,4-naftileno	
1,4-fenantrileno y 2,7-fenantrileno	
1,4-antrileno y 9,10-antrileno	
2,7-pirenileno	
1,4-naftacenileno y 5,12-naftacenileno	
1,4-crisenileno	
1,4-trifenilileno y 2,7-trifenilileno	
1,4-pentacenileno, 5,14-pentacenileno y 6,13-pentacenileno	

<p>1,6-coronenileno</p>	
<p>1,4-trinaftilenileno, 2,9-trinaftilenileno y 5,18-trinaftilenileno</p>	

y cualquiera de estos grupos sustituido con al menos un grupo sustituyente monovalente, tal como se definió anteriormente, en particular con un grupo fenilcetona.

5 Se prefieren los p-fenilenos opcionalmente sustituidos como unidades de arileno de formación de varillas rígidas (R2a).

En términos generales, las unidades de arileno de formación de varillas rígidas, cuando están contenidas en un poliarileno, dan como resultado cadenas de polímeros lineales que presentan una rigidez extraordinaria. Por esta razón, tales poliarilenos se denominan comúnmente como "polímeros de varillas rígidas". El poliarileno (P2), ya que contiene unidades de arileno de formación de varillas rígidas (R2a), puede calificarse como poliarileno de varillas rígidas.

10 Un segundo conjunto de unidades de repetición (R2) contenidas en la mezcla (M), está compuesto por grupos arileno opcionalmente sustituidos, cuyos extremos

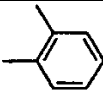
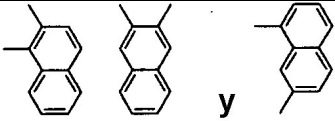
- cada uno tiene una dirección diferente, formando así juntos un ángulo de entre 0 y 180°, siendo dicho ángulo posiblemente agudo u obtuso,
- o tienen la misma dirección y el mismo sentido

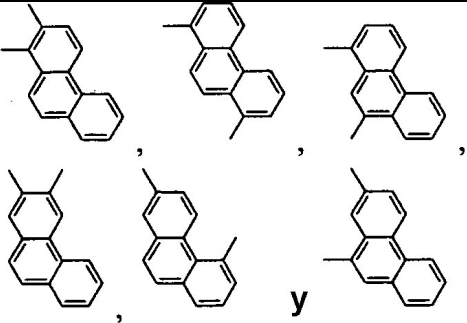
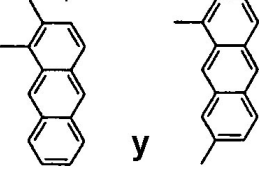
15 - o tienen la misma dirección, son de sentido opuesto y son inconexos (es decir, no están en línea uno delante de otro) [denominadas de modo global a continuación en el presente documento como unidades de arileno de formación de pliegues (R2b)].

20 Más precisamente, la mezcla (M) comprende entre el 25 y el 100% en moles, basado en el número total de moles de unidades de repetición (R2), de unidades de arileno de formación de pliegues (R2b), que están opcionalmente sustituidas con al menos un grupo sustituyente monovalente.

Un primer subconjunto de posibles unidades de arileno de formación de pliegues (R2b) está compuesto por grupos arileno opcionalmente sustituidos, cuyos extremos tienen una dirección diferente, formando juntos un ángulo agudo [unidades de arileno de formación de pliegues (R2b-1)].

25 Ejemplos no limitativos de grupos arileno opcionalmente sustituidos cuyos extremos tienen una dirección diferente entre sí incluyen:

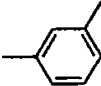
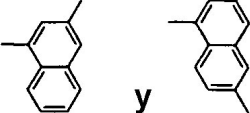
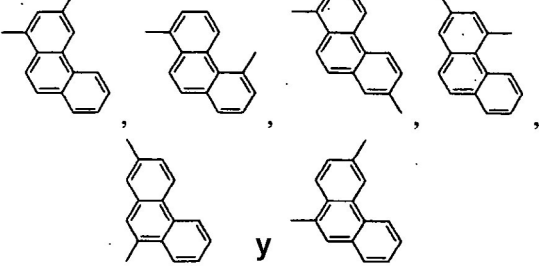
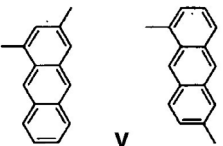
<p>1,2-fenileno (u o-fenileno)</p>	
<p>1,2-, 2,3- y 1,7-naftilenos</p>	

<p>1,2-, 1,8-, 1,9-, 2,3-, 2,5- y 2,10-fenantrilenos</p>	
<p>1,2- y 1,7-antrilenos</p>	

y cualquiera de estos grupos sustituido con al menos un grupo sustituyente monovalente, tal como se definió anteriormente, en particular con un grupo fenilcetona.

5

Un segundo subconjunto de posibles unidades de arileno de formación de pliegues (R2b) está compuesto por grupos arileno opcionalmente sustituidos, cuyos extremos tienen una dirección diferente, formando juntos un ángulo obtuso [unidades de formación de pliegues (R2b-2)]. Ejemplos no limitativos de grupos arileno opcionalmente sustituidos cuyos extremos tienen una dirección diferente entre sí incluyen:

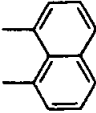
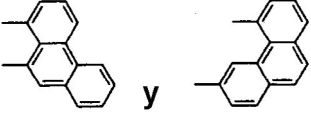
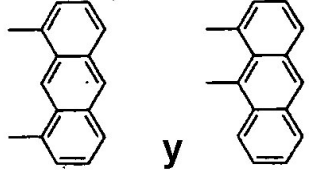
<p>1,3-fenileno (o m-fenileno)</p>	
<p>1,3 - y 1,6-naftilenos</p>	
<p>1,3-, 1,5-, 1,7-, 2,4-, 2,9- y 3,10-fenantrilenos</p>	
<p>1,3- y 1,6-antrilenos</p>	

10

y cualquiera de estos grupos sustituido con al menos un grupo sustituyente monovalente, tal como se definió anteriormente, en particular con un grupo fenilcetona.

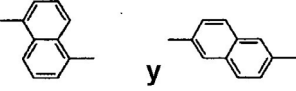
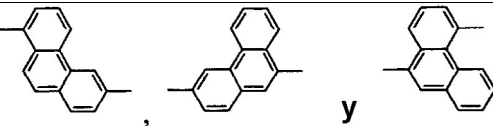
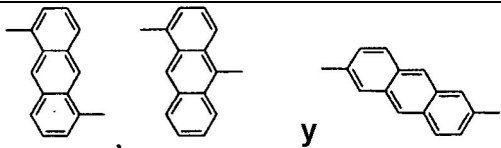
Un tercer subconjunto de posibles unidades de arileno de formación de pliegues (R2b) está compuesto por grupos arileno opcionalmente sustituidos, cuyos extremos tienen la misma dirección y el mismo sentido [unidades de

arileno de formación de pliegues (R2b-3)]. Ejemplos no limitativos de grupos arileno opcionalmente sustituidos cuyos extremos tienen la misma dirección y el mismo sentido incluyen:

1,8-naftileno	
1,10- y 3,5-fenantrilenos	
1,8- y 1,9-antrilenos	

5 y cualquiera de estos grupos sustituidos con al menos un grupo sustituyente monovalente, tal como se definió anteriormente, en particular con un grupo fenilcetona.

Un cuarto subconjunto de posibles unidades de arileno de formación de pliegues (R2b) está compuesto por grupos arileno opcionalmente sustituidos, cuyos extremos tienen la misma dirección, son de sentido opuesto y son inconexos [unidades de arileno de formación de pliegues (R2b-4)]. Ejemplos no limitativos de tales grupos arileno opcionalmente sustituidos incluyen:

1,5- y 2,6-naftilenos	
1,6-, 3,9- y 4,10-fenantrilenos	
1,5-, 1,10- y 2,6-antrilenos	

10 y cualquiera de estos grupos sustituido con al menos un grupo sustituyente monovalente, tal como se definió anteriormente, en particular con un grupo fenilcetona.

15 Preferiblemente, las unidades de arileno de formación de pliegues (R2b) se eligen entre unidades de arileno de formación de pliegues (R2b-1), unidades de arileno de formación de pliegues (R2b-2) y unidades de arileno de formación de pliegues (R2b-4). Más preferiblemente, las unidades de arileno de formación de pliegues (R2b) se eligen entre unidades de arileno de formación de pliegues (R2b-1) y unidades de arileno de formación de pliegues (R2b-2). Aún más preferiblemente, las unidades de arileno de formación de pliegues (R2b) se eligen entre unidades de arileno de formación de pliegues (R2b-1). Incluso aún más preferiblemente, las unidades de arileno de formación de pliegues (R2b) son m-fenilenos opcionalmente sustituidos.

20 En términos generales, las unidades de arileno de formación de pliegues, cuando están contenidas en un poliarileno, dan como resultado cadenas de polímeros más o menos plegadas, que presentan una solubilidad y fusibilidad superior que las cadenas de polímeros lineales. El poliarileno (P2), ya que contiene unidades de arileno de formación de pliegues (R2b), también puede calificarse como "polímero plegado".

25 En la mezcla (M), el número de moles de las unidades de arileno de formación de pliegues (R2b), basado en el número total de moles de las unidades de repetición (R2), es preferiblemente de al menos el 30%, más preferiblemente

al menos el 35%, aún más preferiblemente al menos el 40% y lo más preferiblemente al menos el 45%. Por otra parte, en la mezcla (M), el número de moles de las unidades de arileno de formación de pliegues (R2b), basado en el número total de moles de las unidades de repetición (R2), es preferiblemente de como máximo el 90%, más preferiblemente como máximo el 75%, aún más preferiblemente como máximo el 65% y lo preferiblemente como máximo el 55%.

5 Las unidades de repetición (R2) del poliarileno (P2) son preferiblemente una mezcla (M)=(M^{1φ}) que consiste en:

- entre el 0 y el 75% en moles, basado en el número total de moles de unidades de repetición (R2), de unidades de arileno de formación de varillas rígidas (R2a) elegidas de p-fenilenos opcionalmente sustituidos con al menos un grupo sustituyente monovalente,

con

- 10 - entre el 25 y el 100% en moles, basado en el número total de moles de unidades de repetición (R2), de unidades de arileno de formación de pliegues (R2b) elegidas de (i) m-fenilenos opcionalmente sustituidos con al menos un grupo sustituyente monovalente y (ii) mezclas de m-fenilenos con o-fenilenos, en las que tanto los m-fenilenos como los o-fenilenos están, independientemente entre sí, opcionalmente sustituidos con al menos un grupo sustituyente monovalente.

15 De manera preferible, esencialmente todas, si no todas, las unidades de arileno de formación de varillas rígidas (R2a) de la mezcla (M)=(M^{1φ}) son unidades de p-fenileno sustituidas con al menos un grupo sustituyente monovalente. De manera más preferible, esencialmente todas, si no todas, las unidades de arileno de formación de varillas rígidas (R2a) de la mezcla (M)=(M^{1φ}) son p-fenilenos sustituidos con al menos un grupo sustituyente monovalente elegido de hidrocarbiletonas [-C(=O)-R, en el que R es un grupo hidrocarbilo] e hidrocarbiloxihiidrocarbiletonas [-C(=O)-R¹-O-R², en el que R¹ es un grupo hidrocarbonado divalente y R² es un grupo hidrocarbilo], estando dichas hidrocarbiletonas e hidrocarbiloxihiidrocarbiletonas en sí mismas no sustituidas o sustituidas con al menos un grupo sustituyente monovalente tal como los enumerados anteriormente. De manera aún más preferible, esencialmente todas, si no todas, las unidades de arileno de formación de varillas rígidas (R2a) de la (M)=(M^{1φ}) son p-fenilenos sustituidos con al menos un grupo sustituyente monovalente elegido de arilcetonas y ariloxiarilcetonas, estando dichas arilcetonas y ariloxiarilcetonas no sustituidas o sustituidas con al menos un grupo sustituyente monovalente tal como los enumerados anteriormente. De la manera más preferible, esencialmente todas, si no todas, las unidades de arileno de formación de varillas rígidas (R2a) de la (M)=(M^{1φ}) son p-fenilenos sustituidos con un grupo arilcetona, en particular con el grupo fenilcetona.

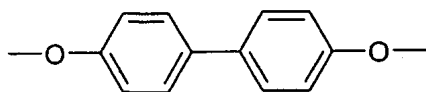
30 Esencialmente todas, si no todas, las unidades de arileno de formación de pliegues (R2b) de la mezcla (M)=(M^{1φ}) son unidades de m-fenileno opcionalmente sustituidas con al menos un grupo sustituyente. De manera más preferible, esencialmente todas, si no todas, las unidades de arileno de formación de pliegues (R2b) de la mezcla (M)=(M^{1φ}) son unidades de m-fenileno que están opcionalmente sustituidas con al menos un grupo sustituyente monovalente elegido de hidrocarbiletonas [-C(=O)-R, en el que R es un grupo hidrocarbilo] e hidrocarbiloxihiidrocarbiletonas [-C(=O)-R¹-O-R², en el que R¹ es un grupo hidrocarbonado divalente y R² es un grupo hidrocarbilo], estando dichas hidrocarbiletonas e hidrocarbiloxihiidrocarbiletonas en sí mismas no sustituidas o sustituidas con al menos un grupo sustituyente monovalente tal como los enumerados anteriormente. De manera aún más preferible, esencialmente todas, si no todas, las unidades de arileno de formación de pliegues (R2b) de la (M)=(M^{1φ}) son unidades de m-fenileno no sustituido.

40 En la mezcla (M)=(M^{1φ}), el número de moles de las unidades de arileno de formación de pliegues (R2b), basado en el número total de moles de las unidades de repetición (R2), es preferiblemente de al menos el 30%, más preferiblemente al menos el 35%, aún más preferiblemente al menos el 40% y lo más preferiblemente al menos el 45%. Por otra parte, en la mezcla (M), el número de moles de las unidades de arileno de formación de pliegues (R2b), basado en el número total de moles de las unidades de repetición (R2), es preferiblemente de como máximo el 90%, más preferiblemente como máximo el 75%, aún más preferiblemente como máximo el 65% y lo más preferiblemente como máximo el 55%.

45 Se obtuvieron buenos resultados cuando las unidades de repetición (R2) eran una mezcla (M)=(M^{1φ}) que consistía en unidades de p-fenileno sustituidas con un grupo fenilcetona con unidades de m-fenileno no sustituido, en una razón molar de aproximadamente 50:50.

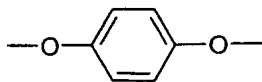
50 El poliarileno de varillas rígidas plegado adecuado para el uso inventado actualmente y los artículos pueden comprender además unidades de repetición (R2*), diferentes de las unidades de repetición (R2).

Las unidades de repetición (R2*) pueden contener o no al menos un grupo electroattractor divalente fuerte unido en cada uno de sus extremos a un grupo arileno. Ejemplos no limitativos de unidades de repetición (R2*) libres de tal grupo electroattractor divalente fuerte son:



(1)

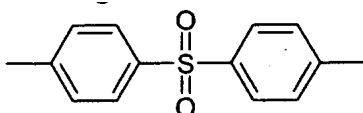
y



(2)

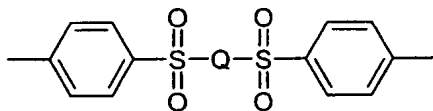
5 Las unidades de repetición (R2*) contienen preferiblemente al menos un grupo electroattractor divalente fuerte
 10 unido en cada uno de sus extremos a un grupo arileno, en particular un grupo p-fenileno. El grupo electroattractor
 divalente se elige preferiblemente del grupo sulfona [-S(=O)₂-], el grupo carbonilo [-C(=O)-], el grupo vinileno [-CH=CH-],
 el grupo sulfóxido [-S(=O)-], el grupo azo [-N=N-], grupos fluorocarbonados saturados como -C(CF₃)₂-, grupos óxido de
 fosfina orgánicos [-P(=O)(=R_h)-, en el que R_h es un grupo hidrocarbilo] y el grupo etilideno [-C(=CA₂)-, en el que A puede
 ser hidrógeno o halógeno]. Más preferiblemente, el grupo electroattractor divalente se elige entre el grupo sulfona y el
 grupo carbonilo. Aún más preferiblemente, las unidades de repetición (R2*) se eligen entre:

(i) unidades de repetición de fórmula:



(3)

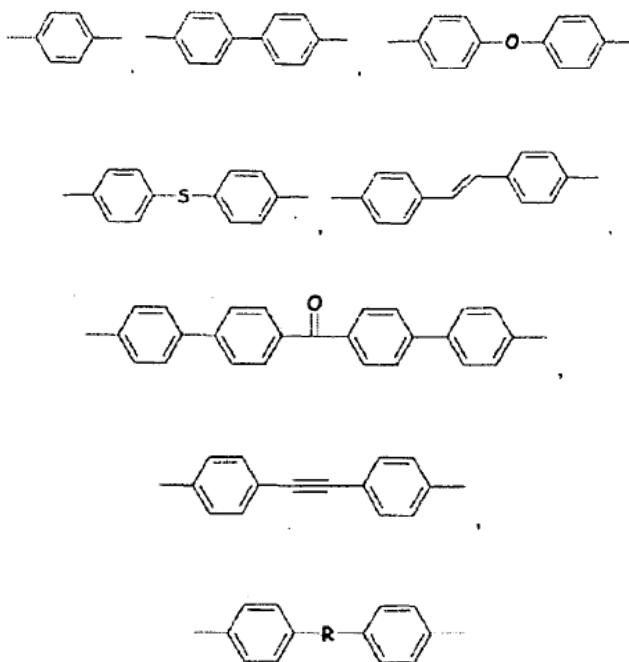
(ii) unidades de repetición de fórmula:



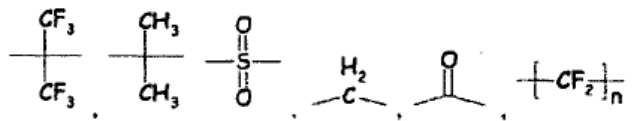
(4)

15

en la que Q es un grupo elegido de:

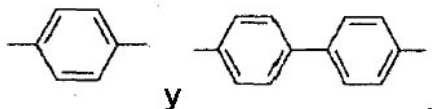


siendo R:



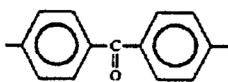
$-(CH_2)_n-$,

siendo n un número entero desde 1 hasta 6 y siendo n' un número entero desde 2 hasta 6, eligiéndose Q preferiblemente de



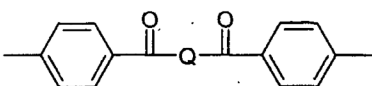
5

(iii) unidades de repetición de fórmula



(5)

(iv) unidades de repetición de fórmula



(6)

10

con Q como se definió anteriormente para las unidades de repetición (ii).

Preferiblemente más del 75% en peso y más preferiblemente más del 90% en peso de las unidades de repetición del poliarileno (P2) son unidades de repetición (R2). De manera aún más preferible, esencialmente todas, si no todas, las unidades de repetición del poliarileno (P2) son unidades de repetición (R2).

15

Se obtuvieron excelentes resultados cuando el poliarileno (P2) era un copolímero de polifenileno de varillas rígidas plegado, cuyas unidades de repetición esencialmente todas, si no todas, consistían en una mezcla de p-fenileno sustituido con un grupo fenilcetona con m-fenileno no sustituido en una razón molar p-fenileno:m-fenileno de desde 10:90 hasta 70:30, preferiblemente de desde 25:75 hasta 65:35, más preferiblemente de desde 35:65 hasta 60:40, aún más preferiblemente de desde 45:55 hasta 55:45 y lo más preferiblemente de aproximadamente 50:50. Un copolímero de polifenileno de varillas rígidas plegado de este tipo está comercialmente disponible de Solvay Advanced Polymers, L.L.C. como polifenileno PRIMOSPIRE™ PR-250.

20

25

El poliarileno (P2) tiene habitualmente un peso molecular promedio en número mayor de 1000, preferiblemente mayor de 5000, más preferiblemente mayor de aproximadamente 10000 y aún más preferiblemente mayor de 15000. Por otra parte, el peso molecular promedio en número del poliarileno (P2) está habitualmente por debajo de 100000 y preferiblemente por debajo de 70000. En una determinada realización, el peso molecular promedio en número del poliarileno (P2) está por encima de 35000. En otra realización, es de como máximo 35000; en esta realización, a menudo es de como máximo 25000 y a veces de como máximo 20000. El peso molecular promedio en número de un poliarileno, en particular el del poliarileno (P2); se determina ventajosamente: (1) midiendo un peso molecular promedio en número "relativo" del poliarileno mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) usando patrones de calibración de poliestireno, entonces (2) dividiendo el peso molecular promedio en número "relativo" así medido entre un factor de 2. Se procede de esta manera porque el experto en la técnica que sea un especialista de poliarileno sabe que su peso molecular promedio en número "relativo", medido mediante CPG, están generalmente desviados en un factor de aproximadamente 2 veces; ya se ha tenido en cuenta este factor de corrección en todos los límites inferiores y superiores de peso molecular citados anteriormente.

30

35

El poliarileno (P2) puede ser amorfo (es decir, no tiene ningún punto de fusión) o semicristalino (es decir, tiene un punto de fusión). Preferiblemente es amorfo.

El poliarileno (P2) tiene una temperatura de transición vítrea de ventajosamente por encima de 50°C, preferiblemente por encima de 120°C y más preferiblemente por encima de 150°C.

El poliarileno (P2) puede prepararse mediante cualquier método. Métodos bien conocidos en la técnica para preparar el poliarileno (P2) se describen particularmente en las patentes estadounidenses n.ºs 5.227.457; 5.539.048;

5.565.543; 5.646.231; 5.654.392, 5.659.005, 5.668.245; 5.670.564; 5.721.335; 5.756.581; 5.760.131; 5.824.744; 5.827.927; 5.869.592; 5.886.130; y 6.087.467. Un método adecuado para preparar el poliarileno (P2) comprende polimerizar, preferiblemente mediante acoplamiento reductor, (i) al menos un compuesto molecular de dihaloarileno que consiste en un grupo arileno de formación de varillas rígidas opcionalmente sustituido, que se une en cada uno de sus dos extremos a un átomo de halógeno, tal como cloro, bromo y yodo, con (ii) al menos un compuesto molecular de dihaloarileno que consiste en un grupo arileno de formación de pliegues opcionalmente sustituido, que se une en cada uno de sus dos extremos a un átomo de halógeno, tal como cloro, bromo, yodo y flúor. La eliminación de los átomos de halógeno de los compuestos moleculares de dihaloarileno da como resultado la formación de grupos arileno de formación de varillas rígidas opcionalmente sustituidos y de formación de pliegues opcionalmente sustituidos.

10 Por tanto, por ejemplo:

- la eliminación de ambos átomos de cloro de una molécula de p-diclorobenceno, p-diclorobifenilo o sus homólogos de fórmula general $\text{Cl-(}\varphi\text{)}_N\text{-Cl}$, siendo N un número entero desde 3 hasta 10, da como resultado la formación de respectivamente 1, 2 o N unidades de p-fenileno adyacentes (unidades de arileno de formación de varillas rígidas); por tanto, p-diclorobenceno, p-diclorobifenilo y sus homólogos de fórmula general $\text{Cl-(}\varphi\text{)}_N\text{-Cl}$, N tal como se definió anteriormente, pueden polimerizarse, de modo que se formen unidades de p-fenileno;
- puede polimerizarse 2,5-diclorobenzofenona (p-diclorobenzofenona), de modo que se formen unidades de 1,4-(benzoilfenileno) (también unidades de arileno de formación de varillas rígidas);
- puede polimerizarse m-diclorobenceno, de modo que se formen unidades de m-fenileno (unidades de arileno de formación de pliegues).

20 La combinación (B) puede comprender uno y sólo un poliarileno (P2). Alternativamente, puede comprender dos, tres o incluso más de tres poliarilenos (P2).

En la combinación (B), el poliarileno (P2) puede estar en cualquier forma. Generalmente, el poliarileno (P2) está en una forma distinta de fibras.

Preferiblemente, el poliarileno (P2) está en al menos una de las siguientes formas:

- 25 - poliarileno (P2) solubilizado en una fase que comprende policarbonato aromático (P1), posiblemente la fase matriz de la combinación (B);
- poliarileno (P2) que forma una fase de dispersión, posiblemente la fase matriz de la combinación (B), comprendiendo dicha fase de dispersión, dispersada en la misma, policarbonato aromático (P1) en estado solubilizado;

30 y, posiblemente además, en una o más de las siguientes formas:

- nódulos de poliarileno (P2) dispersado en una fase que comprende policarbonato aromático (P1), posiblemente la fase matriz de la combinación (B);
- poliarileno (P2) que forma una fase de dispersión, posiblemente la fase matriz de la combinación (B), comprendiendo dicha fase de dispersión, dispersada en la misma, nódulos de policarbonato aromático (P1).

35 Muy preferiblemente, el poliarileno (P2) está en forma de:

- poliarileno (P2) solubilizado en una fase que comprende policarbonato aromático (P1), posiblemente la fase matriz de la combinación (B);

y, posiblemente además, en forma de:

- 40 - nódulos de poliarileno (P2) dispersados en una fase que comprende policarbonato aromático (P1), posiblemente la fase matriz de la combinación (B);
- en la que:
- determinados nódulos de poliarileno (P2) pueden estar libres de policarbonato aromático (P1), y
- otros determinados nódulos de poliarileno (P2) pueden formar por sí mismos una fase de dispersión, distinta de la fase matriz, que comprende, dispersada en la misma, policarbonato aromático (P1) en estado solubilizado y/o en forma de subnódulos.

45

Componentes opcionales de la combinación (B)

La combinación (B) puede contener además una variedad de otros polímeros, aditivos, cargas y similares, denominados colectivamente componentes. Los componentes convencionales de composiciones de policarbonato aromático y poliarileno incluyen agentes de refuerzo fibrosos, cargas particuladas y agentes de nucleación tales como

5 talco y sílice, promotores de la adhesión, compatibilizadores, agentes de curado, lubricantes, partículas metálicas, agentes de desmoldeo, pigmentos orgánicos y/o inorgánicos como TiO₂ y negro de carbón, colorantes, retardadores de llama, agentes de supresión de humo, estabilizantes térmicos, antioxidantes, absorbedores de UV, agentes de tenacidad tales como cauchos, plastificantes, agentes antiestáticos, agentes reductores de la viscosidad en estado fundido tales como polímeros cristalinos líquidos.

En general, el peso de dichos componentes opcionales, basado en el peso total de la combinación (B), está ventajosamente por debajo del 75%, preferiblemente por debajo del 50%, más preferiblemente por debajo del 25% y aún más preferiblemente por debajo del 10%. Se obtuvieron excelentes resultados cuando la combinación (B) estaba esencialmente libre, o incluso estuvo completamente libre, de dichos componentes opcionales.

10 En una realización particular, la combinación (B) puede contener además un agente de refuerzo fibroso, especialmente un agente de refuerzo fibroso inorgánico tal como fibra de vidrio y fibra de carbono. Por tanto, en dicha realización particular, la combinación (B) comprende desde el 10 hasta el 50% en peso, en particular desde el 20 hasta el 30% en peso, de un agente de refuerzo (todos los porcentajes basados en el peso total de la combinación); un ejemplo de una combinación de este tipo es una compuesta por el 35% en peso de un copolímero de polifenileno de varillas rígidas plegado, el 35% en peso de un homopolímero de policarbonato aromático y el 30% en peso de fibra de vidrio.

La preparación de la combinación inventada

La combinación (B) puede prepararse mediante cualquier método.

20 Un aspecto de la presente invención se refiere a un método para preparar la combinación (B) tal como se describió anteriormente que comprende mezclar en estado fundido al menos un policarbonato aromático (P1) con al menos un poliarileno (P2).

25 El mezclado en estado fundido del policarbonato aromático (P1) con el poliarileno (P2) puede lograrse mediante cualquier medio apropiado. El mezclado en estado fundido se realiza ventajosamente con un cizallamiento suficientemente alto, de modo que se logre un alto grado de mezclado de ambos polímeros en la combinación (B) ("mezclado por cizallamiento"). El mezclado en estado fundido puede lograrse particularmente de una manera deseable extruyendo el policarbonato aromático (P1) con el poliarileno (P2), de modo que se obtienen hebras de la combinación (B). Muy preferiblemente, las hebras así obtenidas entonces se muelen para dar gránulos.

30 El método inventado preferiblemente comprende además la etapa de mezclar en seco el policarbonato aromático (P1) con el poliarileno (P2), tanto preferiblemente en polvo como en forma granulada, antes de la etapa de mezclado en estado fundido.

Usos finales de la combinación inventada

Tal como se mencionó anteriormente, otro aspecto de la presente invención se refiere a un artículo conformado o una parte de un artículo conformado que comprende la combinación (B) tal como se describió anteriormente.

35 Ejemplos no limitativos de artículos conformados o parte de artículos conformados según la presente invención incluyen:

- Películas

Pueden usarse muchos métodos diferentes para formar películas. Pueden usarse procedimientos o bien continuos o bien discontinuos.

40 Pueden formarse películas a partir de una disolución. Generalmente la disolución comprende un líquido orgánico (disolvente), que disuelve ventajosamente el policarbonato aromático (P1) y el poliarileno (P2).

También pueden formarse películas a partir de la masa fundida de la combinación (B). Pueden extruirse películas a través de una hendidura. Pueden formarse películas mediante extrusión por soplado.

45 Las películas también pueden procesarse mediante estiramiento y/o recocado. Pueden producirse películas especiales tales como bicapas, materiales laminados, películas porosas, películas texturizadas mediante técnicas conocidas en la técnica.

50 Las películas que comprenden la combinación (B) pueden orientarse mediante estiramiento. El estiramiento a lo largo de una dimensión dará como resultado una orientación uniaxial. El estiramiento en dos dimensiones dará una orientación biaxial. Puede ayudarse al estiramiento mediante calentamiento cerca de la temperatura de transición vítrea. También puede ayudarse al estiramiento mediante plastificantes. También pueden usarse procedimientos más complejos tales como aplicar ciclos alternos de estiramiento y recocado, con las combinaciones de la presente invención.

– Fibras

Pueden formarse fibras que comprenden la combinación (B) mediante técnicas conocidas. Pueden formarse particularmente a partir de una disolución o de la masa fundida de la combinación (B).

– Recubrimientos

5 En contraste con las películas que generalmente no están recubiertas, los recubrimientos habitualmente se recubren sobre un sustrato. La expresión “recubierto sobre un sustrato” debe entenderse en su sentido común, es decir, que el recubrimiento forma una cubierta sobre la superficie de un sustrato, sin incluir de esta manera ninguna limitación en cuanto al procedimiento utilizado para lograr el recubrimiento. La superficie del sustrato puede estar parcial o completamente recubierta por el recubrimiento.

10 El espesor del recubrimiento habitualmente es de al menos 1 μm , preferiblemente de al menos 5 μm , más preferiblemente de al menos 10 μm y aún más preferiblemente de al menos 20 μm . Además, el espesor del recubrimiento habitualmente es de como máximo 10000 μm , preferiblemente de como máximo 1000 μm , más preferiblemente de como máximo 500 μm . En determinadas realizaciones, el espesor del recubrimiento puede ser de no más de 200 μm e incluso no más de 100 μm .

15 Los recubrimientos pueden formarse mediante técnicas conocidas, incluyendo pero sin limitarse a, recubrimiento en polvo, películas preformadas por laminación, recubrimiento a partir de una disolución o a partir de la masa fundida.

Un aspecto de la presente invención es un artículo que comprende un sustrato, sobre el que se recubre el recubrimiento tal como se describió anteriormente.

20 Un aspecto particular de la presente invención de interés técnico particularmente alto se refiere al uso del recubrimiento tal como se describió anteriormente, para un aislamiento ablativo. De acuerdo con esto, se recubre el recubrimiento sobre un sustrato tal como un metal y se somete el recubrimiento a un agente agresivo que destruye parcial o completamente el recubrimiento; entonces se usa el recubrimiento como una capa “sacrificada”, para proteger el sustrato contra el agente agresivo. Un primer tipo de agente agresivo es un cuerpo que se encuentra en movimiento relativo con respecto al recubrimiento y se frota contra éste; el cuerpo habitualmente es más abrasivo que el propio recubrimiento. Otro tipo de agente agresivo se encuentra en las llamas, que pueden originarse de fuegos no controlados o controlados, en particular a partir de la combustión deliberada de combustibles. Incluso otro tipo de agente agresivo se elige a partir de compuestos químicos. También se abarcan las combinaciones de estos diferentes tipos de agentes agresivos.

30 – Membranas

Puede fabricarse la combinación (B) en membranas útiles para separaciones de gases, líquidos y sólidos mezclados.

– Otros artículos conformados o partes de artículos conformados

35 También puede fabricarse la combinación (B) en láminas, y diversos artículos conformados y partes de artículos conformados tridimensionales.

Pueden usarse diversas técnicas de moldeo para formar artículos conformados a partir de la combinación (B):

– Técnicas de moldeo

40 Pueden moldearse polvos, gránulos, perlas, escamas, material rectificado u otras formas de la combinación (B), con o sin líquidos u otros aditivos, premezclados o alimentados por separado. En realizaciones particulares, la combinación (B) puede moldearse mediante compresión. Las condiciones exactas pueden determinarse mediante moldeo por ensayo y error de pequeñas muestras. Pueden estimarse límites de temperatura superiores a partir de un análisis térmico tal como el análisis termogravimétrico. Pueden estimarse límites de temperatura inferiores a partir de la Tg medida por ejemplo mediante un análisis térmico mecánico dinámico (DMTA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), o métodos similares. La combinación (B) puede moldearse por inyección. También es deseable que la combinación (B) pueda fundirse nuevamente varias veces sin degradación, de modo que pueda usarse una nueva molienda a partir de procedimientos de moldeo. Un experto en la técnica reconocerá que otros factores también influyen en la capacidad de moldeo por inyección incluyendo las propiedades de relajación de la tensión del material y la dependencia de la temperatura de la viscosidad del fundido.

50 – Técnicas de extrusión

La combinación (B) también puede extrudirse. Ejemplos no limitativos incluyen formas en ángulo, canal, barra hexagonal, barra hueca, perfil doble T, tira de unión, tubos, tubo rectangular, varilla, lámina, placa, barra cuadrada, tubo

cuadrado, sección en T, tubos de paredes delgadas, microtubos, hebras, hebras rectangulares u otras formas según se requiera para una aplicación particular. Relacionada con la extrusión, está la pultrusión, en la que se añade de manera continua un refuerzo de fibra, tal como fibra de vidrio o de carbono, a una matriz de combinación (B) extruida en estado fundido; resultarán materiales compuestos con una resistencia a la compresión y módulos excepcionales.

5 - Termoformado

10 Pueden cortarse, estamparse, soldarse o formarse de manera térmica chapas metálicas. Por ejemplo, pueden fabricarse tarjetas de circuito impreso a partir de láminas o películas gruesas mediante un procedimiento en el que se deposita cobre en uno o ambos lados, se crea un patrón mediante métodos fotolitográficos convencionales, se graba, luego se perforan orificios y se laminan juntas varias de tales láminas para formar una tarjeta terminada. También pueden termoformarse la lámina y la película para dar cualquier variedad de alojamientos, cabinas, recipientes, cubiertas, bastidores, placas, paneles, tapas de protección, campanas.

LOS MÉRITOS INESPERADOS DE LA INVENCION

15 A pesar de discrepancias sustanciales en su estructura molecular, el poliarileno (P2) y el policarbonato aromático (P1) contenidos en la combinación (B) presentan una buena compatibilidad entre sí, mejorada sustancialmente en comparación con las combinaciones de policarbonato aromático-poliarileno de la técnica anterior; en general son al menos parcialmente miscibles entre sí, formando entonces la parte miscible de ambos polímeros una sola fase [estando (P2) disuelto en (P1) o lo contrario, dependiendo de las cantidades relativas de ambos polímeros].

También sorprendentemente, la combinación (B) presenta un excelente equilibrio de propiedades, que incluyen:

- 20 - alta resistencia, superior que la de los policarbonatos aromáticos puros de la técnica anterior;
- alta rigidez, tan alta como la de los policarbonatos aromáticos puros de la técnica anterior;
- alta resistencia al agrietamiento por tensiones medioambientales, superior que la de los policarbonatos aromáticos puros de la técnica anterior y que la de combinaciones de policarbonato aromático-poliarileno de la técnica anterior;
- 25 - propiedades de resistencia al fuego mejoradas con respecto a las de las combinaciones de policarbonato-aromático-poliarileno de la técnica anterior;
- propiedades de resistencia al impacto mejoradas con respecto a las de las combinaciones de policarbonato-aromático-poliarileno de la técnica anterior, que se aproximan de manera ideal en determinados aspectos a las de los policarbonatos aromáticos puros;
- 30 - a niveles fijados de poliarileno en las combinaciones, propiedades de elongación mejoradas con respecto a las de las combinaciones de policarbonato aromático-poliarileno de la técnica anterior;
- buena procesabilidad en estado fundido, mejorada sustancialmente en comparación con la de las combinaciones de policarbonato aromático-poliarileno de la técnica anterior.

35 En una realización preferida de la presente invención, la combinación (B) es adecuada para su uso en determinadas aplicaciones de las industrias más exigentes, tales como aviación comercial y otro transporte civil, ofreciendo entonces:

- muy alta resistencia, superior que la de los policarbonatos aromáticos puros de la técnica anterior y que las de las combinaciones de policarbonato aromático-poliarileno de la técnica anterior;
- 40 - propiedades de resistencia al fuego muy altas, superiores que la de los policarbonatos aromáticos puros de la técnica anterior y que las de las combinaciones de policarbonato aromático-poliarileno de la técnica anterior

Realización (E*)

45 En una realización particular (E*) de la presente invención, el policarbonato aromático (P1) tiene una resistencia al impacto Izod con muesca a temperatura ambiente o valor mayor de aproximadamente 533,8 J/m (10 ft-lb/in) (tal como se mide mediante la norma ASTM D256-00) y tiene una razón de valor de resistencia Izod con muesca a temperatura ambiente con respecto a valor de impacto Izod con muesca a aproximadamente -40°C de menos de aproximadamente 4.

50 La combinación (B) según la realización (E*) es particularmente adecuada para la preparación de artículos de munición que comprenden una vaina de cartucho, en el que (i) la vaina está compuesta por la combinación (B), o (ii) la vaina está compuesta por dos o más piezas o partes y al menos una parte de la vaina está compuesta por la combinación (B). El poliarileno (P2) mejora la fluencia y la resistencia a la relajación viscoelástica del policarbonato aromático (P1).

Los ejemplos de policarbonatos aromáticos según la realización (E*) incluyen pero no se limitan a policarbonatos de Bisfenol-A modificados con siloxano (S-PC, por ejemplo, proporcionado con el nombre comercial Lexan® EXL 9330 de General Electric Company - GEPlastics, ficha de datos de GEPlastics, Lexan® EXL 9330 (5 páginas) (© 1997-2003)); y policarbonatos que contienen enlaces bifenilo (B-PC, por ejemplo, proporcionado con el nombre comercial Makrolon® DP1-1848 por Bayer Polymers LLC de Pittsburgh PA, ficha de datos de Bayer Polymers, Makrolon® DP1-1848 (4 páginas) (con fecha de 5/03)). Las capacidades de absorción de energía del policarbonato aromático, tal como se miden mediante la prueba Izod con muesca (norma ASTM D256, temperatura ambiente de 23°C, igual que anteriormente) son de 800 J/m (15 ft-lb/in) en lo que se refiere a S-PC y 694 J/m (13 ft-lb/in) en lo que se refiere a B-PC; además, cada uno de S-PC y B-PC tiene una razón de valor de resistencia Izod con muesca a temperatura ambiente con respecto a valor de impacto Izod con muesca a aproximadamente -40°C muy por debajo de 4.

En la realización (E*), el poliarileno (P2) puede satisfacer todas las características de los polifenilenos descritos en la solicitud de patente estadounidense 11/074.616, presentada el 7 de marzo de 2005, siempre que estas características sean compatibles con las del poliarileno (P2) descrito en el presente documento. Precisamente, los polímeros y copolímeros de polifenileno en la solicitud de patente estadounidense 11/074.616 tienen cualquiera de las composiciones descritas por Marocco *et al.* en las patentes estadounidenses 5.227.457; 5.539.048; 5.565.543; 5.646.231; 5.654.392; 5.659.005; 5.668.245; 5.670.564; 5.721.335; 5.756.581; 5.760.131; 5.824.744; 5.827.927; 5.869.592; 5.886.130; y 6.087.467.

En la realización (E*), mientras que los polímeros podrían combinarse en cualquier proporción, la cantidad del poliarileno (P2) va a equilibrarse de modo que la ductilidad de la combinación resultante sea suficiente para servir como material de vaina para munición. Ejemplos no limitativos de cantidades de poliarileno (P2) son de aproximadamente el 50% en peso, más preferiblemente de aproximadamente el 25%, incluso más preferiblemente de aproximadamente el 15%, aún más preferiblemente de aproximadamente el 10%, incluso más preferiblemente de aproximadamente el 5%. Cantidades menores del 2,5%, menores del 1%, o incluso menores del 0,1% pueden tener un efecto suficiente sobre las propiedades mecánicas de modo que sean útiles para la puesta en práctica de la realización (E*). No está implicado ningún límite inferior del porcentaje de poliarileno (P2).

Como ejemplo, pueden moldearse por inyección casquillos de cartuchos para munición a partir de una combinación de policarbonato de Bisfenol-A modificado con siloxano y un poliarileno (P2). Como otro ejemplo, también pueden moldearse por inyección casquillos de cartuchos para munición a partir de una combinación de policarbonato de bisfenol A con enlaces bifenilo y un poliarileno (P2).

El experto en la técnica entenderá que la invención no pretende limitarse a esta realización (E*) particular, sino que abarca también cualquier realización distinta de (E*) que se describa en el presente documento.

Además, diversas modificaciones de las realizaciones descritas en el presente documento resultarán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica y pueden aplicarse los principios genéricos definidos en el presente documento a otras realizaciones sin apartarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas; por tanto, esta invención tampoco pretende limitarse a todas las realizaciones mostradas, sino que va a ser según el alcance más amplio consecuente con las características y los principios dados a conocer en el presente documento.

EJEMPLOS

La presente invención se describe en mayor detalle a continuación haciendo referencia a los ejemplos; sin embargo, la presente invención no se limita a estos ejemplos.

Los polímeros que se usaron son:

- un homopolímero de policarbonato de bisfenol A, comercialmente disponible de General Electric como policarbonato LEXAN® 104,
 - un copolímero de polifenileno cuyas unidades de repetición, esencialmente todas, si no todas, consistían en una mezcla de p-fenileno sustituido con un grupo fenilcetona con m-fenileno no sustituido en una razón molar de p-fenileno:m-fenileno de aproximadamente 85:15, comercialmente disponible de Solvay Advanced Polymers, L.L.C. como polifenileno PRIMOSPIRE™ PR-120
- y
- un copolímero de polifenileno cuyas unidades de repetición, esencialmente todas, si no todas, consistían en una mezcla de p-fenileno sustituido con un grupo fenilcetona con m-fenileno no sustituido en una razón molar de p-fenileno:m-fenileno de aproximadamente 50:50, comercialmente disponible de Solvay Advanced Polymers, L.L.C. como polifenileno PRIMOSPIRE™ PR-250.

Las combinaciones según la presente invención [(E1) y (E2)], las combinaciones comparativas [(CE1) y (CE2)], así como el control de policarbonato puro [(CE0)], se combinaron en una prensa extrusora de toma constante co-rotatoria de doble husillo de 25 mm de Berstorff. En el caso del control de policarbonato puro (CE0), la etapa de

combinación fue convertir la resina de polvo a gránulos y conferir el mismo historial térmico experimentado por las combinaciones en el polímero base.

Primer conjunto de resultados experimentales:

Propiedades mecánicas

5 Se llevaron a cabo pruebas de propiedades mecánicas mediante los métodos ASTM indicados usando muestras según ASTM de 3,2 mm de espesor.

Los resultados que se obtuvieron se presentan en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1 - Propiedades mecánicas

	Método ASTM	(CE0)	(CE1)	(E1)	(CE2)	(E2)
Policarbonato LEXAN® 104 (partes en peso)		100	90	90	80	80
Polifenileno PRIMOSPIRE™ PR-120 (partes en peso)		0	10	0	20	0
Polifenileno PRIMOSPIRE™ PR-250 (partes por peso)		0	0	10	0	20
<u>Resistencia</u>						
Resistencia a la tracción (psi)	D-638	8900	9400	10200	10300	11600
Resistencia a la flexión (psi)	D-790	13000	14400	14900	16100	17100
<u>Rigidez</u>						
Módulo de tracción (ksi)	D-638	310	360	360	430	420
Módulo de flexión (ksi)	D-790	350	400	400	460	460
<u>Propiedades de impacto</u>						
Rotura Izod sin muesca	D-4812	sin rotura	sin rotura	20% de roturas	sin rotura	sin rotura
Prueba Dynatup® de impacto de penetración – Energía total	D-3763	55	29	44	19	34

absorbida (ft-lb)						
Prueba Dynatup® de impacto de penetración – Carga máxima (lb)	D-3763	1550	1190	1490	1120	1360
Prueba Dynatup® de impacto de penetración – Roturas dúctiles (%)	D-3763	100	80	100	0	80
Prueba Dynatup® de impacto de penetración – Roturas frágiles (%)	D-3763	0	20	0	100	20
<u>Propiedades de elongación.</u>						
Elongación de tracción a la producción (%)	D-638	6,4	5,4	6,0	4,8	5,6
Elongación de tracción a la rotura (%)	D-638	68	54	68	36	42

Ambas combinaciones (E1) y (E2) (según la invención) presentaban un excelente equilibrio de propiedades. De las combinaciones (E1) y (E2), la que tiene mejores prestaciones, desde un punto de vista global, es la combinación (E2).

- 5 **Segundo conjunto de resultados experimentales.** Resistencia al agrietamiento por tensiones medioambientales en isopropanol a temperatura ambiente tras exposición por inmersión durante 24 horas.

Los resultados se muestran en la tabla 2.

	(CE0)	(CE1)	(E1)	(CE2)	(E2)
Policarbonato LEXAN® 104	100	90	90	80	80
Polifenileno PRIMOSPIRE™ PR-120 (partes en peso)	0	10	0	20	0
Polifenileno PRIMOSPIRE™ PR-250 (partes en peso)	0	0	10	0	20
<u>Datos de ESCR</u>					
Deformación crítica (%)	1,17	1,17	1,46	1,03	1,35
Tensión crítica (psi)	3700	4300	5300	4400	5600

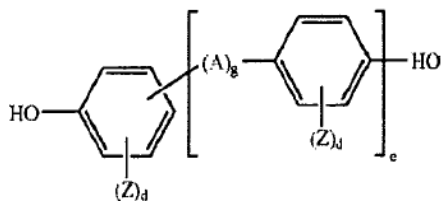
Tercer conjunto de resultados experimentales: Propiedades relacionadas con la resistencia al fuego

Se usó el método de combustión vertical UL94. Los resultados se muestran en la tabla 3.

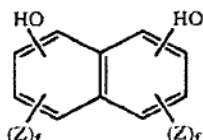
Tabla 3: Propiedades relacionadas con la resistencia al fuego.

	(CE0)	(CE1)	(E1)	(CE2)	(E2)
Polycarbonato LEXAN® 104 (partes en peso)	100	90	90	80	80
Polifenileno PRIMOSPIRE™ PR-120 (partes en peso)	0	10	0	20	0
Polifenileno PRIMOSPIRE™ PR-250 (partes en peso)	0	0	10	0	20
Tiempos de combustión					
Tiempo de combustión total (10 muestras) (s)	145	208	156	174	92
T ₁ (s) más largo	28	52	35	64	16

5 Cuanto más corto sea el tiempo de combustión total y el tiempo T₁ de combustión más largo (tiempo tras los 1^{os} 10 segundos de exposición a la llama), mejor.



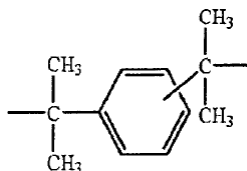
(I)



(II)

en las que:

- A se elige entre alquilenos C₁-C₈, alquilidenos C₂-C₈, cicloalquilenos C₅-C₁₅, cicloalquilidenos C₅-C₁₅, átomo carbonilo, átomo de oxígeno, átomo de azufre, -SO-, -SO₂ y radicales que se ajustan a



5

- Z se elige entre alquilos C₁-C₂₀ (s-1), cicloalquilos C₅-C₁₅ (s-2), arilos C₁-C₂₀ (s-3), alquilarilos C₁-C₂₀ (s-4), aralquilos C₁-C₂₀ (s-5), alquenilos C₁-C₂₀ (s-6), halógenos, los homólogos parcialmente halogenados de radicales (s-1), (s-2), (s-3), (s-4), (s-5) y (s-6), y los homólogos perhalogenados de radicales (s-1), (s-2), (s-3), (s-4), (s-5) y (s-6); si varios radicales Z son sustituyentes, éstos pueden ser idénticos o diferentes entre sí;

10

- e denota un número entero desde 0 hasta 1;
- g denota un número entero desde 0 hasta 1;
- d denota un número entero desde 0 hasta 4; y
- f denota un número entero desde 0 hasta 3.

15

9. Combinación según la reivindicación 8, caracterizada porque el diol aromático (D1) es 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A).

10. Combinación según la reivindicación 8 ó 9, caracterizada porque esencialmente todas las unidades de repetición del policarbonato aromático (P1) son unidades de repetición (R1).

11. Método para preparar la combinación según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende mezclar en estado fundido el al menos un policarbonato aromático (P1) con el al menos un poliarileno (P2).

20

12. Artículo conformado o parte de un artículo conformado que comprende la combinación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, o preparado mediante el método según la reivindicación 11, caracterizado porque o bien es una fibra, o bien es un recubrimiento, o bien es una membrana, o bien es una lámina o bien es tridimensional.

25

13. Procedimiento para preparar el artículo conformado o parte de un artículo conformado según la reivindicación 12, caracterizado porque la combinación (B) se moldea por inyección.

14. Uso en la combinación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 o preparada mediante el método según la reivindicación 11, del poliarileno (P2) como aditivo estabilizante de fuego del policarbonato aromático (P1).

30

15. Uso según la reivindicación 14, caracterizado porque el poliarileno (P2) se usa como reductor del tiempo de combustión del policarbonato aromático (P1).