

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 024**

51 Int. Cl.:
C08L 69/00 (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06706319 .8**
96 Fecha de presentación: **20.01.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1846504**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.10.2007**

54 Título: **Materiales de moldeo de policarbonato con resistencia a la hidrólisis mejorada**

30 Prioridad:
02.02.2005 DE 102005004688

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.05.2012

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

72 Inventor/es:
WENZ, Eckhard;
ECKEL, Thomas;
MEINCKE, Olaf;
WARTH, HolgerFlat . y
EICHENAUER, Herbert

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 381 024 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

Materiales de moldeo de policarbonato con resistencia a la hidrólisis mejorada

5 La invención se refiere a composiciones de policarbonato que contienen resina de vinilo modificada con caucho, en particular que contienen copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), que contienen carbonatos de calcio a escala nanométrica y que se caracterizan por una resistencia a la hidrólisis mejorada.

10 Las combinaciones de polímero de policarbonato (PC) y copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) se conocen desde hace tiempo. Debido a su perfil de propiedades común de mayor resistencia a la deformación térmica, mejor tenacidad (a baja temperatura) y un comportamiento de procesamiento mejorado con respecto al policarbonato puro, las combinaciones de PC-ABS son adecuadas especialmente por ejemplo para aplicaciones de exteriores e interiores de automóviles.

15 Estas combinaciones pueden dotarse de manera piroretardante de agentes ignífugos a base de halógeno, pero en particular también de agentes ignífugos libres de halógeno. Las combinaciones de PC-ABS dotadas de manera piroretardante, en particular aquellas a base de ésteres de ácido fosfórico libres de halógeno como agente ignífugo, se han establecido en los últimos 15 años en aplicaciones de la industria electrónica y de tecnología de la información.

20 El documento US 6 831 120 B da a conocer composiciones que contienen policarbonato, modificador de resistencia a los golpes (por ejemplo ABS) y compuestos inorgánicos finamente divididos (por ejemplo hidróxido de aluminio nanoparticulado) con un diámetro de partícula medio de ≤ 200 nm, preferentemente ≤ 150 nm, en particular de 1 a 100 nm así como 50 nm. En cambio no se da a conocer ninguna composición que contenga carbonato de calcio a escala nanométrica.

El documento US 2004/166047 A1 da a conocer la preparación de carbonato de calcio a escala nanométrica y su uso en polímeros. El documento US 2004/166047 A1 no se ocupa del objetivo de proporcionar composiciones de policarbonato modificadas con respecto a la resistencia a los golpes que se caractericen por una resistencia a la hidrólisis mejorada.

25 Para una resistencia al funcionamiento continuo mejorado de los materiales, en particular en el uso a temperatura y humedad ambiental elevadas, es deseable mejorar la resistencia a la hidrólisis de los materiales. Por resistencia a la hidrólisis se entiende el retraso temporal de la degradación del peso molecular del policarbonato.

Para ello es adecuado el uso de carbonatos de calcio inorgánicos tal como se describe en el documento JP-A 2002-060610. Los compuestos descritos en ese documento varían en el intervalo de tamaño de partícula de 2 - 5 μm .

30 Por otro lado, a las piezas de uso que se fabrican a partir de los materiales de moldeo se les exige una alta tenacidad.

La adición de materiales de carga inorgánicos lleva sin embargo por regla general a un empeoramiento en particular de la resistencia al choque con probeta entallada.

35 Por lo tanto, era objetivo de la presente invención proporcionar composiciones de PC-ABS que, manteniendo una alta tenacidad, se caractericen por una resistencia a la hidrólisis mejorada.

Sorprendentemente, se encontró ahora que, mediante la adición de carbonatos de calcio muy finamente divididos con un diámetro de partícula medio inferior a 100 nm, puede mejorarse considerablemente la resistencia a la hidrólisis, sin que se empeore la tenacidad de la combinación.

40 Por consiguiente, son objeto de la presente invención composiciones que contienen

- A) policarbonato aromático o poliéstercarbonato aromático o mezclas de los mismos,
- B) (co)polímeros de vinilo modificados con caucho,
- C) carbonatos de calcio con un diámetro de partícula medio inferior a 100 nm y dado el caso
- D) agentes ignífugos a base de fósforo,
- 45 E) agentes antigoteo,
- F) aditivos poliméricos y/u otros componentes poliméricos.

En particular la presente invención se refiere a composiciones que contienen

- A) de 20 a 98 partes en peso, preferentemente de 30 a 95 partes en peso, en particular de 40 a 90 partes en peso de policarbonato aromático y/o poliéstercarbonato aromático,

B) de 1 a 79,99 partes en peso, preferentemente de 2 a 70 partes en peso, en particular de 3 a 50, de manera muy especialmente preferente de 3 a 40 partes en peso de (co)polímero de vinilo modificado con caucho,

C) de 0,01 a 5 partes en peso, preferentemente de 0,02 a 2 partes en peso, en particular de 0,05 a 1 partes en peso de carbonato de calcio con un diámetro de partícula medio inferior a 100 nm, y dado el caso

D) de 1 a 30 partes en peso, preferentemente de 2 a 25 partes en peso, en particular de 2 a 20 partes en peso de un compuesto de fósforo como agente ignífugo,

E) 0 hasta 1 parte en peso, preferentemente de 0,1 a 0,5 partes en peso, en particular de 0,2 a 0,5 partes en peso de un agente antigoteo, preferentemente de una poliolefina fluorada y

F) hasta 20 partes en peso, preferentemente hasta 15 partes en peso, en particular hasta 10 partes en peso de aditivos poliméricos u otros componentes poliméricos,

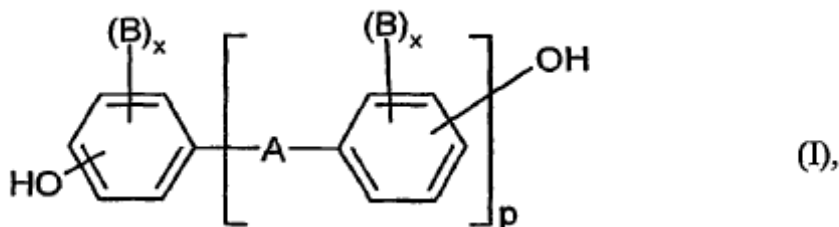
estando normalizadas las partes en peso de todos los componentes de modo que la suma de todas las partes en peso da como resultado 100.

Componente A

Los policarbonatos aromáticos y/o poliester carbonatos aromáticos adecuados según la invención según el componente A se conocen en la bibliografía o pueden producirse según procedimientos conocidos en la bibliografía (para la preparación de policarbonatos aromáticos véase por ejemplo Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 así como los documentos DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; para la preparación de poliester carbonatos aromáticos por ejemplo el documento DE-A 3 077 934).

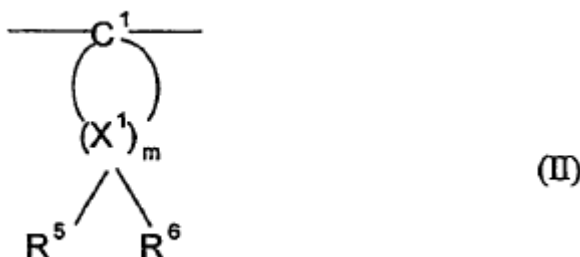
La producción de policarbonatos aromáticos tiene lugar por ejemplo mediante procedimientos en estado fundido o mediante la reacción de difenoles con halogenuros de ácidos carbónicos, preferentemente fosgeno, y/o con dihalogenuros de ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferentemente dihalogenuros de ácidos bencenodicarboxílicos, según el procedimiento de interfase, opcionalmente con el uso de interruptores de cadena, por ejemplo monofenoles y opcionalmente con el uso de agentes de ramificación trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo trifenoles o tetrafenoles.

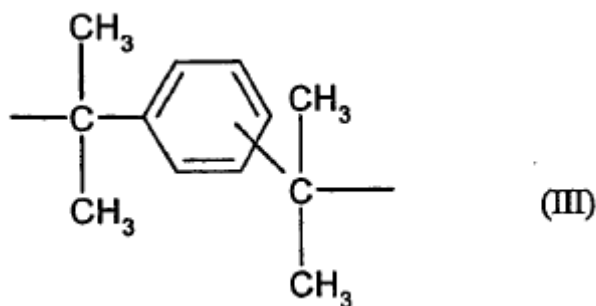
Los difenoles para la preparación de los policarbonatos aromáticos y/o poliester carbonatos aromáticos son preferentemente aquéllos de fórmula (I)



siendo

A un enlace simple, alquileo C₁ a C₅, alquilideno C₂ a C₅, cicloalquilideno C₅ a C₆, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, arileno C₆ a C₁₂, al que pueden estar condensados otros anillos aromáticos que contienen opcionalmente heteroátomos, o un resto de fórmula (II) o (III)





- B en cada caso alquilo C₁ a C₁₂, preferentemente metilo, halógeno, preferentemente cloro y/o bromo
- x en cada caso independientemente entre sí 0, 1 ó 2,
- p 1 ó 0, y
- 5 R⁵ y R⁶ que para cada X¹ pueden seleccionarse individualmente, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C₁ a C₆, preferentemente hidrógeno, metilo o etilo,
- X¹ carbono y
- m un número entero de 4 a 7, preferentemente 4 ó 5, con la condición de que en al menos un átomo X¹, R⁵ y R⁶ sean simultáneamente alquilo.
- 10 Los difenoles preferidos son hidroquinona, resorcina, dihidrohidifenoles, bis-(hidroxifenil)-alcanos C₁-C₅, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos C₅-C₆, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas y α,α-bis-(hidroxifenil)-diisopropil-bencenos así como sus derivados con bromo en el núcleo y/o con cloro en el núcleo.
- 15 Difenoles especialmente preferidos son 4,4'-dihidrohidifenilo, bisfenol A, 2,4-bis(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, sulfuro de 4,4'-dihidrohidifenilo, 4,4'-dihidrohidifenilsulfona así como sus derivados di y tetrabromados o clorados tales como por ejemplo 2,2-bis-(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano o 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano. Se prefiere especialmente 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A).
- 20 Los difenoles pueden usarse individualmente o como mezclas aleatorias. Los difenoles se conocen en la bibliografía o pueden obtenerse según procedimientos conocidos en la bibliografía.
- 25 Para la preparación de los policarbonatos aromáticos, termoplásticos, son interruptores de cadena adecuados por ejemplo fenol, p-clorofenol, p-terc-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, pero también alquilfenoles de cadena larga, tales como 4-(1,3-tetrametilbutil)-fenol según el documento DE-A 2 842 005 o monoalquilfenol o dialquilfenoles con 8 a 20 átomos de C en total en los sustituyentes alquilo, tales como 3,5-di-terc-butilfenol, p-iso-octilfenol, p-terc-octilfenol, p-dodecilfenol y 2-(3,5-dimetilheptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol. La cantidad de interruptores de cadena que ha de utilizarse asciende a, en general, entre el 0,5 % en moles y el 10 % en moles, con respecto a los moles totales de los difenoles usados en cada caso.
- 30 Los policarbonatos aromáticos termoplásticos pueden estar ramificados de manera conocida, concretamente, de manera preferente, mediante la incorporación del 0,05 al 2,0 % en moles, con respecto al total de los difenoles utilizados, en compuestos trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo aquéllos con tres y más grupos fenólicos.
- 35 Son adecuados tanto homopolicarbonatos como copolicarbonatos. Para la preparación de copolicarbonatos según la invención según el componente A puede usarse también del 1 al 25 % en peso, preferentemente del 2,5 al 25 % en peso, (con respecto a la cantidad total de difenoles que van usarse), polidiorganosiloxanos con grupos terminales de hidroxiariloxilo. Éstos se conocen (por ejemplo documento US 3 419 634) o pueden prepararse según procedimientos conocidos en la bibliografía. La preparación de copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxanos se describe por ejemplo en el documento DE-A 3 334 782.
- 40 Policarbonatos preferidos son además de los homopolicarbonatos de bisfenol A los copolicarbonatos de bisfenol A con hasta el 15 % en moles, con respecto a los moles totales de difenoles, distintos de los difenoles mencionados preferentemente o de manera especialmente preferente.
- Dihalogenuros de ácidos dicarboxílicos aromáticos para la preparación de poliester carbonatos aromáticos son preferentemente los dicloruros de diácido del ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difenileter-4,4'-dicarboxílico y del ácido naftalen-2,6-dicarboxílico.

Se prefieren especialmente mezclas de los dicloruros de diácido del ácido isoftálico y del ácido tereftálico en una relación entre 1:20 y 20:1.

En la preparación de poliéstercarbonatos se usa conjuntamente adicionalmente un halogenuro de ácido carbónico, preferentemente fosgeno, como derivado de ácido bifuncional.

- 5 Como interruptores de cadena para la preparación de los poliéstercarbonatos aromáticos se tienen en cuenta además de los monofenoles ya mencionados incluso sus ésteres de ácidos clorocarbónicos así como los cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos aromáticos, que opcionalmente pueden estar sustituidos con grupos alquilo C₁ a C₂₂ o con átomos de halógeno, así como cloruros de ácidos monocarboxílicos C₂ a C₂₂ alifáticos.

- 10 La cantidad de interruptores de cadena asciende a, en cada caso, del 0,1 % al 10 % en moles, con respecto, en el caso de los interruptores de cadena fenólicos, a los moles de difenoles y en el caso de interruptores de cadena de cloruro de ácido monocarboxílico a los moles de dicloruro de ácido dicarboxílico.

Los poliéstercarbonatos aromáticos pueden contener incorporados también ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos.

Los poliéstercarbonatos aromáticos pueden ser tanto lineales como ramificados de manera conocida (véanse con respecto a esto los documentos DE-A 2 940 024 y DE-A 3 007 934).

- 15 Como agente de ramificación pueden usarse por ejemplo cloruros de ácidos carboxílicos tri- o multifuncionales, tales como, tricloruro de ácido trimesínico, tricloruro de ácido cianúrico, tetracloruro de ácido 3,3',-4,4'-benzofenona-tetracarboxílico, tetracloruro del ácido 1,4,5,8-naptalentetracarboxílico o tetracloruro del ácido piromelítico, en cantidades del 0,01 al 1,0 % en moles (con respecto a los dicloruros de ácidos dicarboxílicos usados) o fenoles tri o multifuncionales, tales como floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hept-2-eno-2,4,4-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis[4,4-bis(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, 2,6-bis(2-hidroxil-5-metil-bencil)-4-metil-fenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxifenil-isopropil]-fenoxi)-metano, 1,4-bis[4,4'-dihidroxitri-fenil]-metil]-benceno, en cantidades del 0,01 al 1,0 % en moles con respecto a los difenoles usados. Los agentes de reticulación fenólicos pueden presentarse con los difenoles, los agentes de reticulación de cloruro de ácido pueden introducirse junto con los dicloruros de ácido.
- 20
- 25

- En los poliéstercarbonatos aromáticos, termoplásticos, el porcentaje de unidades estructurales de carbonato puede variar discrecionalmente. Preferentemente el porcentaje de grupos carbonato asciende hasta el 100 % en moles, especialmente hasta el 80 % en moles, de manera especialmente preferente hasta el 50 % en moles, con respecto a la suma de grupos éster y grupos carbonato. Tanto el porcentaje de éster como el porcentaje de carbonato de los poliéstercarbonatos aromáticos puede encontrarse en forma de bloques o distribuido estadísticamente en el policondensado.
- 30

La viscosidad en disolución relativa (η_{rel}) de los poliéstercarbonatos y policarbonatos aromáticos se encuentra en el intervalo de 1,18 a 1,4, preferentemente de 1,20 a 1,32, (medida en disoluciones de 0,5 g de policarbonato o poliéstercarbonato en 100 ml de disolución de cloruro de metileno a 25°C).

- 35 Los poliéstercarbonatos y policarbonatos aromáticos, termoplásticos pueden utilizarse solos o en cualquier mezcla.

Componente B

El componente B comprende polímeros de injerto B1 de al menos un monómero de vinilo sobre al menos un caucho con una temperatura de transición vítrea inferior a 10 °C como base de injerto.

- 40 Los polímeros de injerto B1 preferidos son uno o varios polímeros de injerto del 5 al 95 % en peso, preferentemente del 10 al 90 % en peso de monómeros de una mezcla de

1. del 50 al 99 % en peso, en particular del 50 al 90, aún más preferentemente del 55 al 85, de manera muy especialmente preferente del 60 al 80 % en peso de compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo (tales como por ejemplo estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres alquílicos (C₁-C₈) de ácido metacrílico (tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo) y
- 45

2. del 1 al 50 % en peso, en particular del 10 al 50, aún más preferentemente del 15 al 45, de manera muy especialmente preferente del 20 al 40 % en peso de cianuro de vinilo (nitrilos insaturados tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo) y/o ésteres alquílicos (C₁-C₈) de ácido (met)acrílico (tales como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo) y/o derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo anhídrido del ácido maleico y N-fenil-maleimida) sobre del 95 al 5, preferentemente del 80 al 10 % en peso de uno o varios cauchos con temperaturas de transición vítrea inferiores a 10 °C, preferentemente inferiores a 0 °C, de manera especialmente preferente inferiores a -20 °C como base de injerto.
- 50

La base de injerto tiene en general un tamaño de partícula medio (valor d_{50}) de 0,05 a 10 μ m, preferentemente de

ES 2 381 024 T3

0,1 a 5 μm , de manera especialmente preferente de 0,2 a 2 μm .

El tamaño de partícula medio d_{50} es el diámetro por encima y por debajo del cual se encuentran en cada caso el 50 % en peso de las partículas. Puede determinarse por medio de medición con ultracentrífuga (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. y Z. Polymere 250 (1972), 782-1796).

- 5 Los monómeros preferidos del grupo 1 se seleccionan de al menos uno de los monómeros estireno, α -metilestireno y metacrilato de metilo, los monómeros preferidos del grupo 2 se seleccionan de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido del ácido maleico y metacrilato de metilo.

Los monómeros especialmente preferidos son estireno del grupo 1 y acrilonitrilo del grupo 2.

- 10 Las bases de injerto adecuadas para los polímeros de injerto B1 son por ejemplo cauchos de dieno, cauchos de EP(D)M, es decir aquéllos a base de etileno/propileno y opcionalmente cauchos de dieno, acrilato, poliuretano, silicona, cloropreno y etileno/acetato de vinilo así como cauchos compuestos, que constan de dos o más de los sistemas mencionados anteriormente, por ejemplo cauchos de acrilato de silicona.

- 15 Los cauchos de dieno en el sentido de la presente invención son aquéllos por ejemplo a base de butadieno, isopreno etc. o mezclas de cauchos de dieno o copolímeros de cauchos de dieno o sus mezclas con otros monómeros copolimerizables (por ejemplo según los grupos 1 y 2 expuestos anteriormente), tales como por ejemplo copolímeros de butadieno/estireno, con la condición de que la temperatura de transición vítrea de la base de injerto sea inferior a 10 °C, preferentemente inferior a 0 °C, de manera especialmente preferente inferior a -10 °C.

Se prefiere especialmente caucho de polibutadieno puro.

- 20 Los polímeros de injerto B1 especialmente preferidos son por ejemplo polímeros ABS (ABS en emulsión, masa y suspensión), tal como se describen por ejemplo en el documento DE-A 2 035 390 (= documento US-PS 3 644 574) o en el documento DE-A 2 248 242 (= documento GB-PS 1 409 275) o en Ullmanns, Enzyklopädie der Technischen Chemie, vol. 19 (1980), páginas 280 y siguientes. El porcentaje en gel de la base de injerto asciende al menos al 30 % en peso, preferentemente al menos al 40 % en peso.

- 25 El contenido en gel de la base de injerto se determina a 25 °C en tolueno (M. Hoffmann, H. Krömer, R Kuhn, Polymeranalytik I y II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Los copolímeros de injerto B1 se preparan mediante polimerización por radicales, por ejemplo mediante polimerización en emulsión, en suspensión, en disolución o en masa, preferentemente mediante polimerización en emulsión o en masa.

- 30 Los cauchos de injerto especialmente adecuados son también polímeros ABS que se preparan mediante iniciación redox con un sistema de iniciador de hidroperóxido orgánico y ácido ascórbico según el documento US-P 4 937 285.

Dado que en la reacción de injerto los monómeros de injerto no se injertan como es sabido necesariamente de forma completa sobre la base de injerto, según la invención por polímero de injerto se entiende también aquellos productos que se obtienen mediante (co)polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto y que se producen conjuntamente durante el procesamiento.

- 35 Los cauchos de acrilato adecuados como base de injerto son preferentemente polímeros de ésteres alquílicos de ácido acrílico, opcionalmente también copolímeros con hasta el 40 % en peso, con respecto a la base de injerto, de otros monómeros polimerizables, etilénicamente insaturados. A los ésteres de ácido acrílico polimerizables preferidos pertenecen ésteres alquílicos C_1 - C_8 , por ejemplo ésteres metílico, etílico, butílico, n-octílico y 2-etilhexílico; ésteres haloalquílicos, preferentemente ésteres haloalquílicos C_1 - C_8 , tales como acrilato de cloroetilo así como mezclas de estos monómeros.

- 45 Para la reticulación pueden copolimerizarse monómeros con más de un doble enlace polimerizable. Ejemplos preferidos de monómeros que van a reticularse son ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados con 3 a 8 átomos de C y alcoholes monohidroxílicos insaturados con 3 a 12 átomos de C o polioles saturados con 2 a 4 grupos OH y de 2 a 20 átomos de C, tales como dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo; compuestos heterocíclicos polinsaturados, tales como cianurato de trivinilo y de trialilo; compuestos de vinilo polifuncionales tales como di y trivinilbencenos; pero también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo.

Los monómeros que van a reticularse preferidos son metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que presentan al menos tres grupos etilénicamente insaturados.

- 50 Los monómeros que van a reticularse especialmente preferidos son los monómeros cíclicos cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacriloilhexahidro-s-triazina, trialilbencenos. La cantidad de los monómeros que van a reticularse asciende preferentemente a del 0,02 al 5, especialmente del 0,05 al 2 % en peso, con respecto a la base de injerto.

En el caso de los monómeros cíclicos que van a reticularse con al menos tres grupos etilénicamente insaturados es

ventajoso limitar la cantidad a por debajo del 1% en peso de la base de injerto.

5 “Otros” monómeros polimerizables etilénicamente insaturados preferidos que dado el caso pueden servir junto con los ésteres de ácido acrílico para la preparación de la base de injerto son, por ejemplo, acrilonitrilo, estireno, α -metilestireno, acrilamidas, vinil-alquil (C_1 - C_8) éteres, metacrilato de metilo, butadieno. Los cauchos de acrilato preferidos como base de injerto son polímeros en emulsión que presentan un contenido en gel de al menos el 60 % en peso.

Otras bases de injerto adecuadas son cauchos de silicona con sitios activos para el injerto, tal como se describen en los documentos DE-A 37 04 657, DE-A 37 04 655, DE-A 36 31 540 y DE-A 36 31 539.

10 El componente B puede contener además uno o varios (co)polímeros termoplásticos B2, en los que los polímeros de injerto B1 mencionados anteriormente se encuentran preferentemente dispersados en la composición según la invención.

15 Como (co)polímeros de vinilo B2 son adecuados polímeros de al menos un monómero del grupo de los compuestos aromáticos de vinilo, cianuro de vinilo (nitrilos insaturados), ésteres alquílicos (C_1 a C_8) de ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados así como derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados. En particular son adecuados (co)polímeros

del 50 al 99, preferentemente del 60 al 80 % en peso de compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo tales como por ejemplo estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres alquílicos (C_1 a C_8) de ácido metacrílico tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo), y

20 del 1 al 50, preferentemente del 20 al 40 % en peso de cianuro de vinilo (nitrilos insaturados) tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo y/o ésteres alquílicos (C_1 a C_8) de ácido (met)acrílico (tales como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo) y/o ácidos carboxílicos insaturados (tales como ácido maleico) y/o derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo anhídrido del ácido maleico y N-fenil-maleinimida).

25 Los (co)polímeros B2 son de tipo resina y termoplásticos.

Se prefiere especialmente el copolímero de estireno y acrilonitrilo.

30 Los (co)polímeros según B2 son conocidos y pueden prepararse mediante polimerización por radicales, en particular mediante polimerización en emulsión, en suspensión, en disolución o en masa. Los (co)polímeros tienen preferentemente pesos moleculares medios M_w (promedio en peso, determinados mediante dispersión de luz o sedimentación) entre 15.000 y 200.000, en particular entre 50.000 y 180.000.

Componente C

Como componente C se usan carbonatos de calcio con un tamaño de partícula medio inferior a 100 nm, preferentemente inferior a 90 nm, de manera especialmente preferente inferior a 50 nm. A este respecto, el tamaño de partícula medio no está en principio limitado por abajo, pero habitualmente asciende a más de 6 nm.

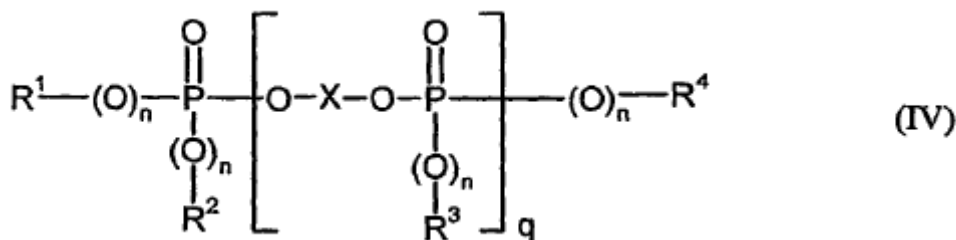
35 El tamaño de partícula medio se refiere al tamaño de partícula primaria que puede determinarse según diferentes métodos. El tamaño de partícula de los carbonatos de calcio usados no se determina tras la combinación en la mezcla polimérica, sino directamente tras la preparación o bien como dispersión o bien como polvo. El tamaño de partícula medio puede determinarse con distintos métodos habituales, tales como por ejemplo microscopía electrónica de transmisión o de barrido, ultracentrifugación, métodos de dispersión de luz, mediciones de adsorción o permeabilidad al aire.

40 La pureza de los carbonatos de calcio se encuentra habitualmente en al menos el 95 %, preferentemente en más del 97 %.

Componente D

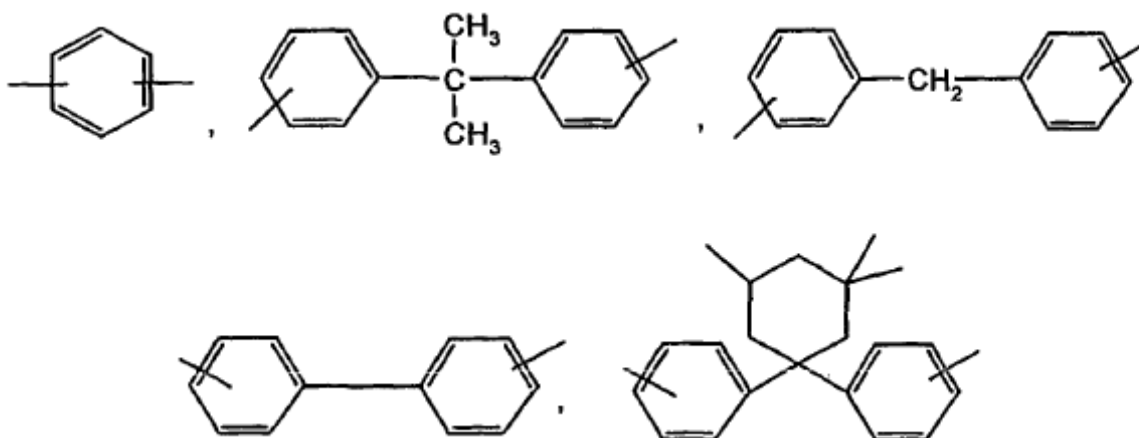
45 Los agentes ignífugos que contienen fósforo en el sentido según la invención se seleccionan preferentemente de los grupos de los ésteres de ácido fosfórico y fosfónico mono- y oligoméricos, fosfonataminas y fosfacenos, pudiendo usarse también mezclas de varios componentes seleccionados de uno o de distintos de estos grupos como agente ignífugo. También pueden usarse otros compuestos de fósforo libres de halógeno no mencionados especialmente en el presente documento solos o en cualquier combinación con otros compuestos de fósforo libres de halógeno.

50 Los ésteres de ácido fosfórico o fosfónico mono- y oligoméricos preferidos son compuestos de fósforo de fórmula general (IV)



significando

- 5 R^1, R^2, R^3 y R^4 , independientemente entre sí alquilo C_1 a C_8 dado el caso halogenado, cicloalquilo C_5 a C_6 , arilo C_6 a C_{20} , aralquilo C_7 a C_{12} dado el caso sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C_1 a C_4 , y/o halógeno, preferentemente cloro, bromo,
 n independientemente entre sí, 0 ó 1
- q de 0 a 30 y
- X un resto aromático mono- o polinuclear con 6 a 30 átomos de C, o un resto alifático lineal o ramificado con 2 a 30 átomos de C, que puede estar sustituido con OH y contener hasta 8 uniones éter.
- 10 Preferentemente R^1, R^2, R^3 y R^4 representan independientemente entre sí alquilo C_1 - C_4 , fenilo, naftilo o fenil-alquilo C_1 - C_4 . Los grupos aromáticos R^1, R^2, R^3 y R^4 pueden por su parte estar sustituidos con grupos halógeno y/o alquilo, preferentemente cloro, bromo y/o alquilo C_1 - C_4 . Los restos arilo especialmente preferidos son cresilo, fenilo, xilenilo, propilfenilo o butilfenilo así como los derivados bromados y clorados correspondientes de los mismos.
- 15 X en la fórmula (IV) significa preferentemente un resto aromático mono- o polinuclear con 6 a 30 átomos de C. Éste se deriva preferentemente de difenoles de fórmula (I).
- n en la fórmula (IV) puede, independientemente entre sí, ser 0 ó 1, preferentemente n es igual a 1.
- q representa valores de 0 a 30. Cuando se usan mezclas de distintos componentes de fórmula (IV) pueden usarse mezclas preferentemente con valores de q promedio en número de 0,3 a 20, de manera especialmente preferente de 0,5 a 10, especialmente de 0,5 a 6.
- 20 X representa de manera especialmente preferente



o sus derivados clorados o bromados, especialmente X se deriva de resorcina, hidroquinona, bisfenol A o difenilfenol. De manera especialmente preferente X se deriva de bisfenol A.

- 25 El uso de ésteres de ácido fosfórico oligoméricos de fórmula (IV) que se derivan de bisfenol A es especialmente ventajoso, dado que las composiciones dotadas de este compuesto de fósforo presentan una resistencia a la hidrólisis y una resistencia a la fractura por tensión especialmente elevada así como una tendencia especialmente baja a la formación de sedimento durante el procesamiento de moldeo por inyección. Además, con estos agentes ignífugos puede alcanzarse una resistencia a la deformación térmica especialmente elevada.

- 30 Como componente C según la invención pueden usarse monofosfatos ($q = 0$), oligofosfatos ($q = 1$ -30) o mezclas de mono- y oligofosfatos.

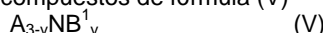
Los compuestos de monofósforo de fórmula (IV) son en particular fosfato de tributilo, fosfato de tris-(2-cloroetilo),

fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo), fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de difenilcresilo, fosfato de difeniloctilo, fosfato de difenil-2-etilcresilo, fosfato de tri-(isopropilfenilo), fosfatos de arilo sustituidos con halógeno, éster dimetilico del ácido metilfosfónico, éster difenilico del ácido metilfosfénico, éster dietilico del ácido fenilfosfónico, óxido de trifenilfosfina u óxido de tricresilfosfina.

- 5 Los compuestos de fósforo según el componente C, fórmula (IV) son conocidos (véanse por ejemplo los documentos EP-A 363 608, EP-A 640 655) o pueden prepararse de manera análoga según métodos conocidos (por ejemplo Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, vol. 18, página 301 y siguientes, 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. 12/1, página 43; Beilstein vol. 6, página 177).

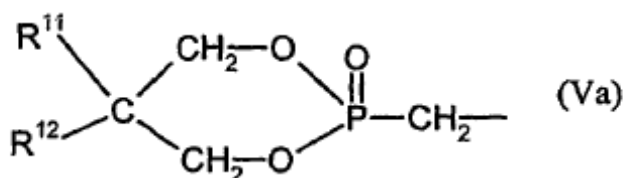
- 10 Los valores de q medios pueden determinarse determinándose mediante métodos adecuados (cromatografía de gases (CG), cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), cromatografía de permeación en gel (GPC)) la composición de la mezcla de fosfato (distribución del peso molecular) y calculándose a partir de ahí los valores medios para q.

Las fosfonatoaminas son preferentemente compuestos de fórmula (V)

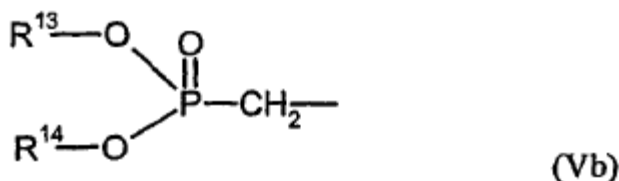


- 15 en la que

A representa un resto de fórmula (Va)



o (Vb)



- 20 R^{11} y R^{12} representan independientemente entre sí alquilo C_1 - C_{10} sustituido o no sustituido o representan arilo C_6 - C_{10} sustituido o no sustituido,
- R^{13} y R^{14} representan independientemente entre sí alquilo C_1 - C_{10} sustituido o no sustituido o arilo C_6 - C_{10} sustituido o no sustituido o
- R^{13} y R^{14} representan juntos alquileno C_3 - C_{10} sustituido o no sustituido,
- 25 y significan los valores numéricos 0, 1 ó 2 y
- B^1 representa independientemente hidrógeno, alquilo C_2 - C_8 dado el caso halogenado, arilo C_6 - C_{10} sustituido o no sustituido.
- B^1 representa preferentemente de manera independiente hidrógeno, etilo, n- o iso-propilo, arilo C_6 - C_{10} , en particular fenilo o naftilo que pueden estar sustituidos con halógeno, no sustituidos o
- 30 sustituidos con alquilo C_1 - C_4 y/o halógeno.

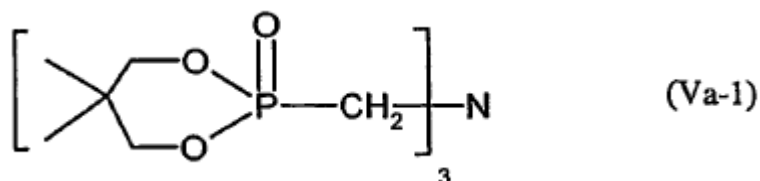
Alquilo en R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} representa independientemente de manera preferente metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-, iso-, sec- o terc-butilo, pentilo o hexilo.

- 35 Alquilo sustituido en R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} representa independientemente de manera preferente alquilo C_1 - C_{10} sustituido con halógeno, en particular representa metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-, iso-, sec- o terc-butilo, pentilo o hexilo mono o bisustituido.

Arilo C_6 - C_{10} representa en R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} independientemente de manera preferente fenilo, naftilo o binaftilo, en particular o-fenilo, o-naftilo o o-binaftilo, que pueden estar sustituidos con halógeno (en general mono-, bi- o trisustituido).

- 40 R^{13} y R^{14} pueden formar junto con los átomos de oxígeno a los que están directamente unidos y el átomo de fósforo una estructura de anillo.

A modo de ejemplo y preferentemente se mencionan: 5,5,5',5',5''-hexametiltris(1,3,2-dioxafosforinan-metan)amino-2,2',2''-tríoído de fórmula (Va-1)

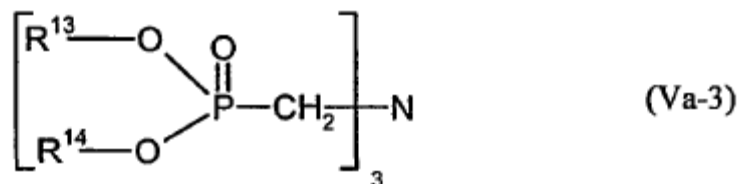
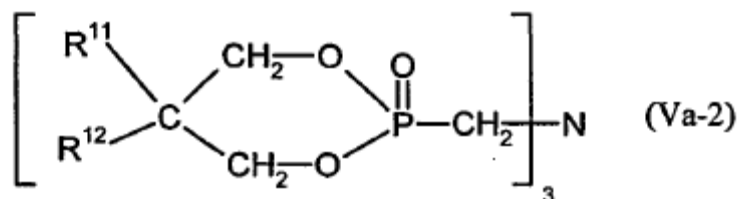


(producto de ensayo XPM 1000 empresa Solutia Inc., St. Louis, EE.UU.)

- 5 1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, N-butil-N[(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)-metil]-5,5-dimetil-, P,2-dióxido;
 1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, N-[[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)metil]-5,5-dimetil-N-fenil-, P,2-dióxido;
 1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, N,N-dibutil-5,5-dimetil-, 2-óxido, 1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, N-[(5,5-
 10 [(5,5-diclorometil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)-metil]-N-etil-5,5-dimetil-, P,2-dióxido, 1,3,2-dioxafosforinan-2-
 metanamina, N-butyl-N-
 [(5,5-diclorometil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)-metil]-5,5-di-clorometil-, P,2-dióxido, 1,3,2-dioxafosforinan-2-
 metanamina, N-[(5,5-di-clorometil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)metil]-5,5-di-clorometil-N-fenil-, P,2-dióxido; 1,3,2-
 dioxafosforinan-2-metanamina, N,N-di-(4-clorobutil)-5,5-dimetil-2-óxido; 1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, N-[(5,5-
 dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)metan]-N-(2-cloroetil)-5,5-di(clorometil)-, P2-dióxido.

Se prefieren además:

Compuestos de fórmula (Va-2) o (Va-3)



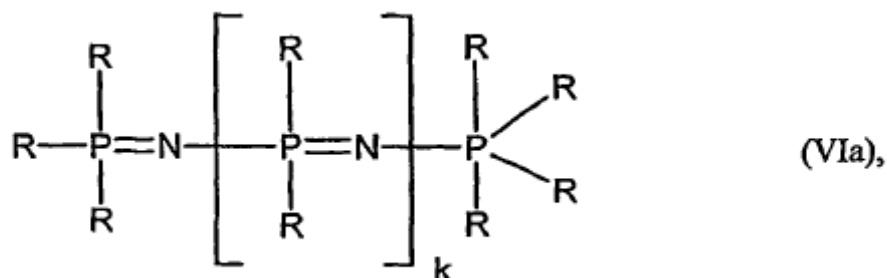
15 en las que

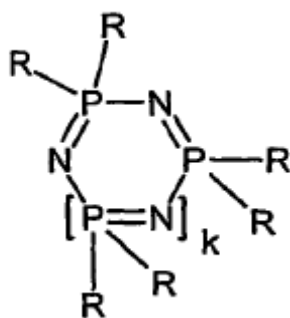
R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} tienen los significados indicados anteriormente.

Se prefieren especialmente compuestos de fórmula (Va-2) y (Va-1).

20 La preparación de las fosfonatoaminas se describe por ejemplo en el documento de patente estadounidense 5.844.028.

Los fosfacenos son compuestos de fórmulas (VIa) y (VIb)





(VIb),

en las que

5 R en cada caso es igual o distinta y representa amino, alquilo C₁ a C₈, o alcoxilo C₁ a C₈, dado el caso halogenado, preferentemente halogenado con flúor, cicloalquilo C₅ a C₆, arilo C₆ a C₂₀, preferentemente fenilo o naftilo, ariloxilo C₆ a C₂₀, preferentemente fenoxilo, naftiloxilo, o aralquilo C₇ a C₁₂, preferentemente fenilalquilo C₁-C₄, en cada caso dado el caso sustituido con alquilo, preferentemente alquilo C₁-C₄, y/o halógeno, preferentemente cloro y/o bromo,

k representa 0 o un número de 1 a 15, preferentemente representa un número de 1 a 10.

A modo de ejemplo se mencionan:

10 propoxifosfaceno, fenoxifosfaceno, metilfenoxifosfaceno, aminofosfaceno y fluoroalquilfosfacenos.

Se prefiere fenoacifosfaceno.

Los fosfacenos pueden usarse solos o como mezcla. El resto R puede ser siempre igual o 2 o más restos en las fórmulas (VIa) y (VIb) pueden ser distintos.

15 Los fosfacenos y su preparación se describen por ejemplo en los documentos EP-A 728 811, DE-A 1 961668 y WO 97/40092.

Los agentes ignífugos pueden usarse solos o en cualquier mezcla entre sí o en mezcla con otros agentes ignífugos.

Componente E

20 Los agentes ignífugos conforme al componente D se usan con frecuencia en combinación con los denominados agentes antigoteo, que reducen la tendencia del material a gotear ardiendo en caso de incendio. A modo de ejemplo se mencionan en este caso compuestos de las clases de sustancias de las poliolefinas fluoradas, de las siliconas así como fibras de aramida. Éstos pueden usarse también en las composiciones según la invención. Preferentemente se usan poliolefinas fluoradas como agentes antigoteo.

Las poliolefinas fluoradas son conocidas y se describen por ejemplo en el documento EP-A 0 640 655. Se distribuyen por ejemplo con la marca Teflon® 30N de DuPont.

25 Las poliolefinas fluoradas pueden usarse tanto en forma pura como en forma de una mezcla coagulada de emulsiones de las poliolefinas fluoradas con emulsiones de los polímeros de injerto (componente B1) o con una emulsión de un copolímero, preferentemente a base de estireno/acrilonitrilo o PMMA, mezclándose la poliolefina fluorada como emulsión con una emulsión del polímero de injerto o del copolímero y coagulándose a continuación.

30 Además, las poliolefinas fluoradas pueden usarse como compuesto previo con el polímero de injerto (componente B1) o un copolímero, preferentemente a base de estireno/acrilonitrilo o PMMA. Las poliolefinas fluoradas se mezclan como polvo con un polvo o granulado del polímero de injerto o copolímero y se combinan en la masa fundida en general a temperaturas de 200 a 330 °C en equipos habituales, tales como mezcladoras internas, prensas extrusoras o husillos de dos árboles.

35 Las poliolefinas fluoradas pueden usarse también en forma de una mezcla madre que se prepara mediante polimerización en emulsión de al menos un monómero monoetilénicamente insaturado en presencia de una dispersión acuosa de la poliolefina fluorada. Los componentes monoméricos preferidos son estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metilo y sus mezclas. El polímero se usa tras precipitación ácida y posterior secado como polvo fluido.

Los coagulados, compuestos previos o mezclas madre tienen habitualmente contenidos en sólidos de poliolefina fluorada del 5 al 95 % en peso, preferentemente del 7 al 80 % en peso.

40 Las poliolefinas fluoradas se usan en concentraciones de 0 a 1 parte en peso, preferentemente de 0,1 a 0,5 partes en peso, en particular de 0,2 a 0,5 partes en peso, refiriéndose estos datos de cantidades, en el caso del uso de un coagulado, compuesto previo o mezcla madre, a la poliolefina fluorada pura.

Componente F (otros aditivos)

5 Las composiciones según la invención pueden contener además al menos un aditivo polimérico habitual tal como un agente de desmoldeo o de deslizamiento, por ejemplo tetraestearato de pentaeritritol, un agente de nucleación, un antiestático, un estabilizador, un material de carga o de refuerzo, por ejemplo un silicato tal como talco o wolastonita, otro agente ignífugo o un sinergista protector contra la llama tal como por ejemplo un material inorgánico a escala nanométrica así como un colorante o un pigmento.

Además, las composiciones según la invención pueden contener otros componentes poliméricos tales como por ejemplo óxidos de polifenileno, poliésteres, resinas epoxídicas o novolacas.

10 Todos los datos de porcentaje en peso en esta solicitud están normalizados de modo que la suma de las partes en peso de todos los componentes en la composición dé como resultado 100.

Las composiciones según la invención se preparan mezclándose los constituyentes respectivos de manera conocida y combinándose en estado fundido y extruyéndose en estado fundido a temperaturas de 200 °C a 300 °C en equipos habituales tales como mezcladoras internas, prensas extrusoras y husillos de dos árboles.

15 El mezclado de los constituyentes individuales puede tener lugar de manera conocida tanto de manera sucesiva como simultánea, concretamente tanto a aproximadamente 20 °C (temperatura ambiente) como también a temperatura elevada.

20 Las composiciones según la invención pueden usarse para la fabricación de piezas moldeadas de cualquier tipo. Éstas pueden fabricarse por ejemplo mediante moldeo por inyección, extrusión y procedimientos de moldeo por soplado. Una forma adicional de procesamiento es la fabricación de cuerpos moldeados mediante conformación por embutición profunda a partir de placas o láminas fabricadas previamente.

Por tanto, es objeto de la invención además un procedimiento para la preparación de las composiciones, su uso para la producción de piezas moldeadas así como las propias piezas moldeadas.

25 Los ejemplos de tales piezas moldeadas son láminas, perfiles, partes de carcasa de cualquier tipo, por ejemplo para electrodomésticos tales como exprimidores, cafeteras, batidoras; para aparatos de oficina tales como monitores, impresoras, fotocopiadoras; además placas, tubos, canales para instalación eléctrica, perfiles para el sector de la construcción, construcción de interiores y aplicaciones exteriores; piezas del campo de la electrotecnia tales como interruptores y enchufes así como piezas del exterior e interior de automóviles.

En particular las composiciones según la invención pueden usarse por ejemplo para la fabricación de las siguientes piezas moldeadas:

30 componentes internos para vehículos ferroviarios, barcos, aviones, autobuses y automóviles, tapacubos, carcasas de aparatos electrónicos que contienen transformadores pequeños, carcasas para aparatos para el procesamiento y la transmisión de información, carcasas y revestimientos para fines médicos, aparatos de masaje y carcasas para los mismos, vehículos de juguete para niños, paneles planos, carcasas para dispositivos de seguridad, spoilers traseros, partes de la carrocería para automóviles, recipientes de transporte aislados térmicamente, dispositivos para el mantenimiento o cuidado de animales pequeños, piezas moldeadas para equipamientos sanitarios y de baño, rejillas de protección para aberturas de aire, piezas moldeadas para cenadores y cuartos de herramientas, carcasas para aparatos de jardín y piezas de seguridad en el interior del automóvil.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar adicionalmente la invención.

Ejemplos

40 Los componentes indicados en la tabla 1 y explicados brevemente a continuación se combinaron en estado fundido en una ZSK-25 a 260 °C. Las probetas se fabricaron en una máquina de moldeo por inyección de tipo Arburg 270 E a 260 °C.

Componente A

45 Policarbonato lineal a base de bisfenol A con una viscosidad en disolución relativa de 1,294 medida en CH₂Cl₂ como disolvente a 25 °C y en una concentración de 0,5 g/100 ml.

Componente B

Como componente de ABS se preparó un copolímero de injerto por el procedimiento en masa compuesto por polibutadieno (13 %), poliestireno (67 %) y poliacrilonitrilo (20 %) de la empresa Nippon A&L (nombre comercial: Santac 08).

50 **Componente C**

C1: carbonato de calcio (véase según el documento JP A 2002-060610) con un diámetro de partícula medio de 5 μm (Shipron A, Fa. Shipro Kasei)

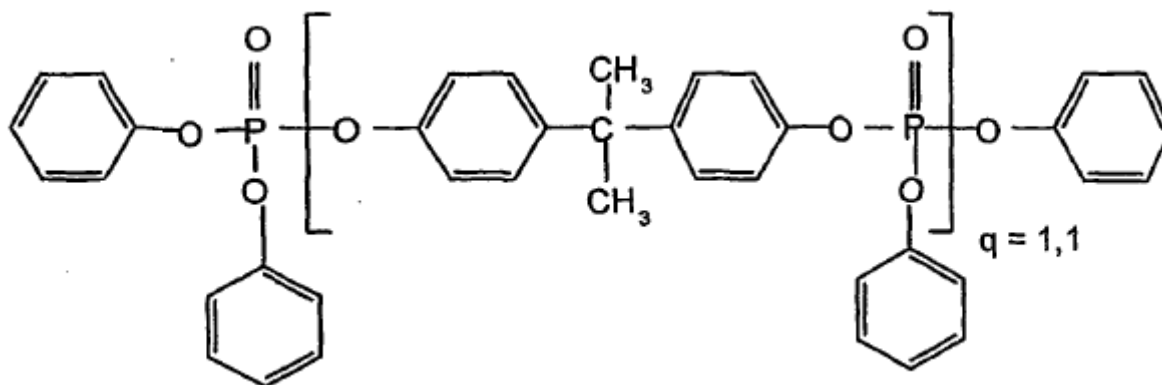
C2: carbonato de calcio con un diámetro de partícula medio de 80 nm y un porcentaje de recubrimiento orgánico del 2 % en peso (Socal U1S1, empresa Solvay)

5 C3: carbonato de calcio con un diámetro de partícula medio de 80 nm. (Socal U1, empresa Solvay)

C4: carbonato de calcio con un diámetro de partícula medio de 20 nm. (Socal U3, empresa Solvay)

Componente D

Oligofosfato a base de bisfenol A



10 **Componente E**

Polímero de tetrafluoroetileno como mezcla coagulada de una emulsión de polímero de injerto según el componente B1 mencionado anteriormente en agua y de una emulsión de polímero de tetrafluoroetileno en agua. La relación en peso de polímero de injerto B1 con respecto al polímero de tetrafluoroetileno en la mezcla es del 90 % en peso con respecto al 10 % en peso. La emulsión de polímero de tetrafluoroetileno tiene un contenido en sólidos del 60 % en peso; el diámetro de partícula medio se encuentra entre 0,05 y 0,5 μm . La emulsión de polímero de injerto tiene un contenido en sólidos del 34 % en peso.

15 La emulsión del polímero de tetrafluoroetileno (Teflon® 30 N de DuPont) se mezcla con la emulsión del polímero de injerto B1 y se estabiliza con el 1,8 % en peso, con respecto al sólido polimérico, de antioxidantes fenólicos. A de 85 a 95 °C se coagula la mezcla con una disolución acuosa de MgSO_4 (sal amarga) y ácido acético a pH 4 a 5, se filtra y se lava hasta que está prácticamente libre de electrolitos, a continuación se libera mediante centrifugación de la cantidad principal de agua y después se seca a 100 °C dando un polvo.

20

Componente F1

Tetraestearato de pentaeritritol (PETS) como agente de desmoldeo

Componente F2

25 Estabilizador de fosfito

Examen de las propiedades de los materiales de moldeo según la invención

La determinación de la resistencia al choque con probeta entallada se realiza a temperatura ambiente según la norma ISO 180/1A en varillas con las dimensiones 80 mm x 10 mm x 4 mm.

30 La determinación de la fluidez en estado fundido (MVR = *Melt Viscosity Range*) se realizó según la norma ISO 1133 a 240 °C de temperatura de fusión y 5 kg de peso de carga.

La determinación de la degradación hidrolítica se realizó mediante un almacenamiento de 14 días de los granulados a 95 °C y al 100 % de humedad del aire. Como medida para la degradación hidrolítica del policarbonato se calcula en % el aumento de la fluidez en estado fundido.

35 Un resumen de las propiedades de la composición según la invención o probetas que se obtienen a partir de la misma se reproduce en la tabla 1.

A partir de la tabla 1 se deduce que los carbonatos de calcio a escala nanométrica según la invención presentan una

ES 2 381 024 T3

5 eficacia esencialmente mayor que los estabilizadores frente a la hidrólisis. V1 muestra que en el caso de una cantidad de uso del 1 % del carbonato de calcio grueso puede encontrarse una cierta estabilización frente a la hidrólisis, no obstante la resistencia al choque con probeta entallada es claramente inferior a la del ejemplo de comparación sin estabilizador frente a la hidrólisis V0. En el caso de una cantidad de uso del 0,05 % se observa una estabilización frente a la hidrólisis sólo muy insuficiente, pudiendo observarse en este caso, debido a la escasa cantidad de uso, sólo una pequeña reducción de la resistencia al choque con probeta entallada. En el caso de los carbonatos de calcio según la invención a escala nanométrica (E1-6) no se observa en el contexto del intervalo de error ningún perjuicio de la tenacidad a del 0,05 % - 1 % de cantidad de uso. La eficacia de los carbonatos de calcio a escala nanométrica como estabilizador frente a la hidrólisis es en todos los casos mayor que la del material de comparación con 5 µm de tamaño de partícula. En particular el componente C3 con el menor tamaño de partícula de 20 nm muestra el mejor comportamiento frente a la hidrólisis manteniendo la resistencia al choque con probeta entallada.

Tabla 1

		V0	V1	V2	E1	E2	E3	E4	E5	E6
Componentes [partes en peso]										
A	(PC)	69,80	68,80	69,75	68,80	68,80	68,80	69,75	69,75	69,75
B	(ABS en masa)	15,80	15,80	15,80	15,80	15,80	15,80	15,80	15,80	15,80
C1	(carbonato de calcio)		1,00	0,05						
C2	(carbonato de calcio)				1,00			0,05		
C3	(carbonato de calcio)					1,00			0,05	
C4	(carbonato de calcio)						1,00			0,05
D	(BDP)	12,90	12,90	12,90	12,90	12,90	12,90	12,90	12,90	12,90
E	(mezcla madre de PTFE)	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
F1	(PETS)	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
F2	(estabilizador)	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Propiedades										
a_k (kJ/m ²)		10,6	7,7	10,1	10,0	11,1	10,5	9,8	11,3	11,2
MVR variación tras 72 h (%)		136,2	41,7	116,3	21,2	18,5	10,7	55,3	50,8	38,6
MVR variación tras 144 h (%)		775,1	120,4	613,9	37,5	31,3	18,8	163,4	164,4	81,8
MVR variación tras 192 h (%)		n.d.*	267,8	n.d.*	48,1	45,8	31,0	546,6	469,3	165,8
MVR variación tras 264 h (%)		n.d.*	435,4	n.d.*	65,4	61,4	39,8	n.d.*	n.d.*	211,9
MVR variación tras 336 h (%)		n.d.*	n.d.*	n.d.*	86,9	81,6	55,3	n.d.*	n.d.*	276,6

*n.d. – valor no determinable, material demasiado poco viscoso

REIVINDICACIONES

1. Composiciones que contienen
- 5 A) policarbonato aromático o poliestercarbonato aromático o mezclas de los mismos,
B) (co)polímeros de vinilo modificados con caucho,
C) carbonatos de calcio con un diámetro de partícula medio inferior a 100 nm.
2. Composiciones según la reivindicación 1 que contienen adicionalmente al menos otro componente seleccionado de
- 10 D) agentes ignífugos a base de fósforo,
E) agentes antigoteo,
F) aditivos poliméricos y/u otros componentes poliméricos.
3. Composiciones según la reivindicación 1 ó 2 que contienen
- 15 A) de 20 a 98 partes en peso de policarbonato aromático y/o poliestercarbonato aromático,
B) de 1 a 80 partes en peso de (co)polímero de vinilo modificado con caucho,
C) de 0,01 a 5 partes en peso de carbonato de calcio con un diámetro de partícula medio inferior a 100 nm,
dando como resultado la suma de todas las partes en peso 100.
4. Composiciones según la reivindicación 3 que contienen adicionalmente
- D) de 1 a 30 partes en peso de un compuesto de fósforo como agente ignífero, estando normalizadas las partes en peso de todos los componentes de modo que la suma de todas las partes en peso da como resultado 100.
5. Composiciones según la reivindicación 3 ó 4 que contienen adicionalmente
- 20 E) hasta 1 parte en peso de un agente antigoteo, preferentemente de una poliolefina fluorada, estando normalizadas las partes en peso de todos los componentes de modo que la suma de todas las partes en peso da como resultado 100.
6. Composiciones según una de las reivindicaciones 3 a 5 que contienen adicionalmente
- 25 F) hasta 20 partes en peso de aditivos poliméricos u otros componentes poliméricos, estando normalizadas las partes en peso de todos los componentes de modo que la suma de todas las partes en peso da como resultado 100.
7. Composiciones según la reivindicación 3 que contienen
- 30 A) de 40 a 90 partes en peso de policarbonato aromático y/o poliestercarbonato aromático,
B) de 3 a 40 partes en peso de (co)polímero de vinilo modificado con caucho,
C) de 0,05 a 1 partes en peso de carbonato de calcio con un diámetro de partícula medio inferior a 100 nm,
estando normalizadas las partes en peso de todos los componentes de modo que la suma de todas las partes en peso da como resultado 100.
8. Composiciones según la reivindicación 4 que contienen
- 35 D) de 2 a 20 partes en peso de un compuesto de fósforo como agente ignífero, estando normalizadas las partes en peso de todos los componentes de modo que la suma de todas las partes en peso da como resultado 100.
9. Composiciones según la reivindicación 5 que contienen
- E) de 0,1 a 0,5 partes en peso de una poliolefina fluorada,
estando normalizadas las partes en peso de todos los componentes de modo que la suma de todas las partes en peso da como resultado 100.
- 40 10. Composiciones según la reivindicación 6 que contienen
- F) hasta 10 partes en peso de aditivos poliméricos o componentes poliméricos adicionales, estando normalizadas las partes en peso de todos los componentes de modo que la suma de todas las partes en peso da como resultado 100.
- 45 11. Procedimiento para la preparación de composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 10 mediante mezclado de los constituyentes y combinación en estado fundido a temperaturas de 200 °C a 300 °C.
12. Uso de composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 10 para la fabricación de piezas moldeadas.

13. Piezas moldeadas que pueden obtenerse a partir de composiciones según una de las reivindicaciones 1 a 10.

14. Piezas moldeadas según la reivindicación 13, seleccionadas de componentes internos para vehículos ferroviarios, barcos, aviones, autobuses y automóviles, tapacubos, carcasas de aparatos electrónicos que contienen transformadores pequeños, carcasas para aparatos para el procesamiento y la transmisión de información, carcasas y revestimientos para fines médicos, aparatos de masaje y carcasas para los mismos, vehículos de juguete para niños, paneles planos, carcasas para dispositivos de seguridad, spoilers traseros, partes de la carrocería para automóviles, recipientes de transporte aislados térmicamente, dispositivos para el mantenimiento o cuidado de animales pequeños, piezas moldeadas para equipamientos sanitarios y de baño, rejillas de protección para aberturas de aire, piezas moldeadas para cenadores y cuartos de herramientas, carcasas para aparatos de jardín y piezas de seguridad en el interior del automóvil.