

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 617**

51 Int. Cl.:

C08L 69/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.10.2007** **E 07873445 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014** **EP 2074177**

54 Título: **Composición de moldeo termoplástica retardante a la llama y resistente al impacto**

30 Prioridad:

13.10.2006 US 580502

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

10.12.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LI, XIANGYANG;
MASON, JAMES P. y
BOYKIN, MARTY**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 524 617 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de moldeo termoplástica retardante a la llama y resistente al impacto

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere a una composición de moldeo termoplástica retardante a la llama y modificada al impacto que contiene policarbonato y poliéster aromático.

Antecedentes técnicos de la invención

Las mezclas de policarbonato y poliésteres aromáticos modificadas al impacto son conocidas. Las correspondientes composiciones resistentes a la llama son también conocidas, como lo son los agentes retardantes a la llama sin halógeno.

- 10 Se considera el documento JP 2001 031 860 para describir una composición con alta resistencia al impacto y se dice que es hidrolíticamente estable y químicamente resistente. La composición contiene policarbonato, una mezcla de poli(tereftalato de etileno) y poli(tereftalato de butileno), un elastómero de injerto que tiene una estructura núcleo-corteza, una sal silicato, fósforo rojo estabilizado y politetrafluoroetileno.

- 15 En el documento JP 6 239 965 se divulga una composición que contiene una resina de policarbonato aromático, una resina de poliéster aromático y una resina epoxídica específica de bisfenol halogenado con alto peso molecular. La composición descrita se dice que presenta un retardo a la llama, una resistencia química, una resistencia al impacto y una estabilidad térmica excelentes. En la patente US 7.067.567 se ha descrito una composición de moldeo termoplástica modificada al impacto que contiene policarbonato, poli(tereftalato de alquileo) y un polímero o copolímero de injerto en el que la base de injerto incluye un caucho seleccionado de entre el grupo que incluye un material compuesto de silicona-acrilato. Un ejemplo de polímero o copolímero de injerto es el caucho compuesto de silicona-acrilato de butilo injertado con metacrilato de metilo. En la patente US 4.888.388 se divulga una composición con resistencia al impacto que contiene policarbonato, poli(tereftalato de etileno) y un polímero de injerto basado en un caucho compuesto de silicona-acrilato de butilo.

- 25 En el documento JP 04 345 657 se divulga una composición retardante a la llama, químicamente resistente y térmicamente estable que contiene una resina de policarbonato aromático halogenado, una resina de poliéster aromático, y un material compuesto polimérico de caucho de injerto. El caucho de injerto se dice que se obtiene mediante injerto de un monómero o monómeros de vinilo sobre partículas de caucho que consisten en un caucho poli-organosiloxano y un caucho de poli(metacrilato o acrilato de alquilo) entrelazados entre sí de tal forma que no se separan el uno del otro.

- 30 El documento JP 8259791 se considera para describir una composición de resina retardante a la llama de la que se dice presenta una resistencia al impacto y un retardo a la llama excelentes y que contiene resina de policarbonato con un compuesto de éster fosfórico y un copolímero de injerto específico basado en un caucho compuesto. El copolímero de injerto basado en un caucho compuesto se obtiene mediante injerto de al menos un monómero vinílico (por ejemplo metacrilato de metilo) sobre un caucho compuesto que contiene un 30-99 % de componente poliorganosiloxano y un 70-1 % de componente caucho de poli(metacrilato o acrilato de alquilo).

- 35 El documento JP 7316409 divulga una composición que tenía buena resistencia al impacto y buen retardo a la llama que contenía policarbonato, éster fosfórico y un copolímero de injerto específico basado en un caucho compuesto. El copolímero de injerto se obtenía mediante polimerización por injerto de uno o más monómeros vinílicos sobre un caucho compuesto en el que el componente poliorganosiloxano y el componente caucho de poli(metacrilato o acrilato de alquilo) están entrelazados entre sí de tal forma que no se pueden separar.

- 40 La patente US 4.963.619 divulga una composición de moldeo termoplástica de policarbonato que contenía policarbonatos, polímeros de injerto que contenían siloxano y, opcionalmente, otros termoplásticos y/o aditivos estándar. La composición se dice que presenta una alta tenacidad, particularmente a bajas temperaturas.

- 45 La patente US 6.423.766 describía una composición de resina de policarbonato retardante a la llama, que contiene resina de policarbonato, un copolímero de injerto basado en un caucho compuesto, un éster fosfórico sin halógeno y politetrafluoroetileno. La composición se dice que muestra propiedades mecánicas, de moldeabilidad, de fluidez, y de retardo a la llama mejoradas. El caucho de injerto se basa en un componente de caucho de poliorganosiloxano y un componente de caucho de poli(acrilato de alquilo) y los dos componentes están entrecruzados y son inseparables entre sí. El caucho de injerto se injerta con uno o más monómeros vinílicos.

- 50 El documento WO 2004/013228 A divulga una composición de resina que comprende un poli(éster)carbonato aromático, un poli(tereftalato de alquileo), un copolímero de injerto que incluye una corteza injertada que contiene metacrilato polimerizado y un núcleo de un caucho compuesto que contiene componentes de poliorganosiloxano y poli(metacrilato o acrilato de alquilo) interpenetrados, un retardante a la llama basado en fósforo, y una poliolefina fluorada.

Sumario de la invención

Se divulga una composición de moldeo termoplástica tal y como se define en la reivindicación 1 caracterizada por su retardo a la llama y su resistencia al impacto.

Descripción detallada de la invención

5 La composición de la invención contiene

A) de un 70 a un 99 por ciento en peso (p/p), preferiblemente de un 75 a un 95 p/p, más preferiblemente de un 80 a un 95 p/p de poli(éster)carbonato aromático que tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 25.000, preferiblemente al menos de 26.000 g/mol,

10 B) de un 1 a un 30, preferiblemente de un 5 a un 25, más preferiblemente de un 5 a un 20 p/p de poli(tereftalato de alquilenos), en el que el peso de A) y B) suman un total de 100 partes (100 partes de resina)

C) de 5 a 12, preferiblemente de 7 a 10 partes por 100 partes de resina (en el presente documento phr) de un polímero o copolímero de injerto que tiene una morfología núcleo-corteza, que comprende una corteza injertada que contiene acrilato o metacrilato de alquilo polimerizado y un núcleo de un caucho compuesto que contiene componentes de poliorganosiloxano y poli(metacrilato o acrilato de alquilo) interpenetrados e inseparables en el
15 que dicho núcleo está en forma de partículas que tienen un tamaño medio de partícula de 0,05 a 5 micrómetros y una temperatura de transición vítrea por debajo de 0 °C, y en el que la relación en peso de poliorganosiloxano/poli(metacrilato o acrilato de alquilo)/ corteza rígida es 70-90/5-15/5-15,

D) de 2 a 20, preferiblemente de 5 a 15, en particular, preferiblemente de 7 a 15, más preferiblemente de 10 a 15 phr de un compuesto que contiene fósforo, preferiblemente un éster de ácido fosfónico o ácido fosfórico orgánico, y
20

E) de 0,1 a 2, preferiblemente de 0,2 a 1, más preferiblemente de 0,2 a 0,5 phr de una poliolefina fluorada.

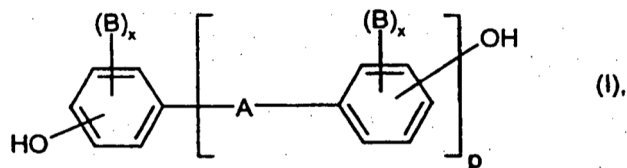
Cualquier intervalo numérico mencionado en el presente documento se pretende que incluya todos los sub-intervalos incluidos en el mismo.

Componente A

25 Son conocidos los polímeros o copolímeros de carbonato aromáticos y/o los poliéster carbonatos aromáticos adecuados. Los polímeros o copolímeros de carbonato se pueden preparar mediante procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, Schnell's "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964) y se encuentran ampliamente disponibles en el mercado, por ejemplo, los de Bayer MaterialScience con la marca Makrolon®.

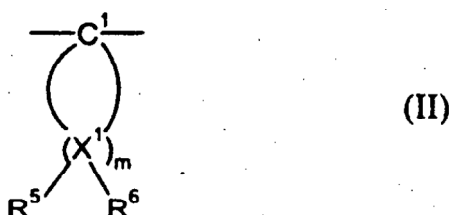
30 Los policarbonatos aromáticos se pueden preparar mediante los procedimientos conocidos de fusión o de superficie límite entre las fases.

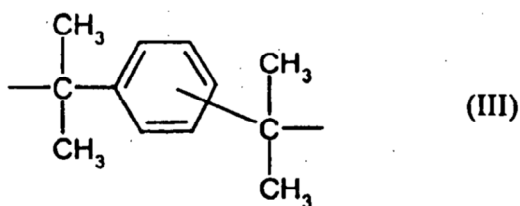
Los compuestos dihidroxi aromáticos adecuados para la preparación de los policarbonatos aromáticos y/o los poliéster carbonatos aromáticos están representados por la fórmula (I)



35 en la que

A representa un enlace sencillo, alquilenos C₁ a C₅, alquilideno C₂ a C₅, cicloalquilideno C₅ a C₆, -O-, -SO-, -CO-, -S-, SO₂-, arileno C₆ a C₁₂, al que se pueden condensar otros anillos aromáticos que contienen, opcionalmente, heteroátomos, o un radical representado por la fórmula (II) o la fórmula (III)





Los sustituyentes B, independientemente unos de otros, significan alquilo C₁ a C₁₂, preferiblemente metilo,

x, independientemente unos de otros, significa 0, 1 ó 2,

p representa 1 ó 0, y

5 R⁵ y R⁶ se seleccionan individualmente para cada X¹ y significan cada uno, independientemente del otro, hidrógeno o alquilo C₁ a C₆, preferiblemente hidrógeno, metilo o etilo,

X¹ representa carbono, y m representa un número entero de 4 a 7, preferiblemente 4 ó 5, con la condición de que en al menos un átomo X¹, R⁵ y R⁶ son ambos un grupo alquilo.

10 Los compuestos dihidroxi aromáticos preferidos son hidroquinona, resorcinol, dihidroxdifenoles, 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. Particularmente, los compuestos dihidroxi aromáticos preferidos son 4,4'-dihidroxdifenilo, 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'-dihidroxdifenilo, 4,4'-dihidroxdifenil-sulfona. Se da una especial preferencia al 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A). Estos compuestos se pueden usar individualmente o en forma de cualquier mezcla deseada.

20 Los terminadores de cadena adecuados para la preparación de policarbonatos aromáticos termoplásticos incluyen fenol, p-clorofenol, p-terc-butilfenol, así como alquilfenoles de cadena larga, tales como 4-(1,3-tetra-metilbutil)-fenol o monoalquilfenoles o dialquilfenoles que tienen un total de entre 8 y 20 átomos de carbono en los sustituyentes alquilo, tales como 3,5-di-terc-butilfenol, p-isooctilfenol, p-terc-octilfenol, p-dodecilfenol y 2-(3,5-dimetilheptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol. La cantidad de terminadores de cadena que se ha de usar es generalmente de un 0,5 a un 10 % basado en la cantidad molar total de los compuestos dihidroxi aromáticos usados. Los policarbonatos pueden ser ramificados de un modo conocido, preferiblemente mediante la incorporación de un 0,05 a un 2,0 %, basado en la suma de la cantidad molar de los compuestos dihidroxi aromáticos usados, de compuestos que tienen una funcionalidad de tres o más, por ejemplo compuestos que tienen tres o más grupos fenólicos.

25 Son conocidos los poliéstercarbonatos aromáticos. Tales resinas adecuadas se describen en las patentes US 4.334.053, US 6.566.428 y CA 1173998.

30 Los dihaluros de ácidos dicarboxílicos aromáticos para la preparación de poliéster carbonatos aromáticos incluyen dicloruros de diácido de ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difeniléter 4,4'-dicarboxílico y ácido naftalen-2,6-dicarboxílico. Particularmente preferidas son las mezclas de dicloruros de diácido de ácido isoftálico y ácido tereftálico en una relación de 1:20 a 20:1. Los agentes de ramificación se pueden usar también en la preparación de poliéstercarbonatos adecuados, por ejemplo, cloruros de ácidos carboxílicos que tienen una funcionalidad de tres o más, tales como tricloruro de ácido trimésico, tricloruro de ácido cianúrico, tetracloruro de ácido 3,3',4,4'-benzofenona-tetracarboxílico, tetracloruro de ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico o tetracloruro de ácido piromelítico, en cantidades de un 0,01 a un 1,0 % en moles (basado en los dicloruros de ácido dicarboxílico usados), o fenoles que tiene una funcionalidad de tres o más, tales como floroglucinol, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hepteno-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-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxdifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxifenil-isopropil]-fenoxi)-metano, 1,4-bis[4,4'-dihidroxitrifetil]-metilo]-benceno, en cantidades de entre un 0,01 y un 1,0 % en moles, basado en los difenoles usados. Los agentes de ramificación fenólicos se pueden introducir en el recipiente de reacción con los difenoles, y los agentes de ramificación de cloruro de ácido se pueden introducir junto con los dicloruros de ácido.

45 El contenido de unidades estructurales de carbonato en los poliéster carbonatos aromáticos termoplásticos es, preferiblemente, hasta el 100 % en moles, especialmente hasta el 80 % en moles, en particular, preferiblemente hasta el 50 % en moles, basado en la suma de grupos éster y grupos carbonato. Tanto los ésteres como los carbonatos contenidos en los poliéster carbonatos aromáticos pueden estar presentes en el producto de policondensación en forma de bloques o en un modo de distribución aleatoria.

50 Los poli(éster) carbonatos aromáticos termoplásticos tienen pesos moleculares promedio en peso (medidos mediante cromatografía de permeación en gel) de al menos 25.000, preferiblemente de al menos 26.000. Preferiblemente estos tienen pesos moleculares promedio en peso máximos de 35.000, más preferiblemente de

hasta 32.000, en particular, preferiblemente de hasta 30.000 g/mol. Los poli(éster) carbonatos aromáticos termoplásticos se pueden usar solos o en cualquier mezcla deseada.

Componente B

- 5 Los poli(tereftalato de alquileo) son productos de reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos o derivados reactivos de los mismos, tales como dimetil ésteres o anhídridos, y dioles alifáticos, cicloalifáticos o arilalifáticos, y las mezclas de esos productos de reacción. Los poli(tereftalato de alquileo) preferidos contienen al menos un 80 %, preferiblemente al menos un 90 %, basado en el componente ácido dicarboxílico, de radicales de ácido tereftálico y al menos un 80 %, preferiblemente al menos un 90 %, basado en los moles del componente diol, de radicales etilenglicol y/o 1,4-butanodiol.
- 10 Los poli(tereftalato de alquileo) preferidos pueden contener, además de radicales de ácido tereftálico, hasta un 20 % en moles, preferiblemente hasta un 10 % en moles, de radicales de otros ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos o aromáticos que tienen de 8 a 14 átomos de carbono, o de ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen de 4 a 12 átomos de carbono, tales como radicales de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido ciclohexanodiacético.
- 15 También se prefieren los poli(tereftalato de alquileo) que contienen, además de radicales etilenglicol o 1,4-butanodiol, hasta un 20 % en moles, preferiblemente hasta un 10 % en moles, de otros dioles alifáticos que tienen de 3 a 12 átomos de carbono o de cicloalifáticos que tienen de 6 a 21 átomos de carbono, por ejemplo radicales de 1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-propanodiol, neopentil glicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 3-etil-2,4-pentanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol,
- 20 2,2-di-1,3-propanodiol, 2,5-hexanodiol, 1,4-di-(P-hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2-bis-(4-β-hidroxietoxi-fenilo)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (véase la patente US 4.176.224).

- Los poli(tereftalato de alquileo) pueden ser ramificados mediante la incorporación de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes tri- o tetra-hídricos o de ácidos carboxílicos tri- o tetra-básicos, por ejemplo, de acuerdo con la patente US 3.692.744. Ejemplos de agentes de ramificación preferidos son el ácido trimésico, el ácido trimelítico, el trimetilol-etano y -propano y el pentaeritritol.
- 25

Se da particular preferencia a los poli(tereftalato de etileno) y/o los poli(tereftalato de butileno), siendo especialmente preferido el poli(tereftalato de etileno).

- 30 Los poli(tereftalato de alquileo) tienen preferiblemente una viscosidad intrínseca de $\leq 1,4 \text{ cm}^3/\text{g}$, medida en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25 °C usando un viscosímetro Ubbelohde; en general, la viscosidad intrínseca de los poli(tereftalato de alquileo) es superior a $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$, especialmente superior a $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Los poli(tereftalato de alquileo) son conocidos y se pueden preparar mediante procedimientos conocidos (por ejemplo los de *Kunststoff-Handbuch*, Volume VIII, p. 695 y siguientes, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1973) y están comercialmente disponibles.

35 Componente C

- El polímero o copolímero de injerto adecuado en el contexto de la invención tiene una estructura núcleo/corteza. Se puede obtener mediante polimerización por injerto de metacrilato o acrilato de alquilo y, opcionalmente, un monómero vinílico copolimerizable sobre un núcleo de un caucho compuesto. El núcleo de un caucho compuesto que incluye, interpenetrado e inseparable, un polímero de tipo red interpenetrada (IPN) se caracteriza porque su
- 40 temperatura de transición vítrea está por debajo de 0 °C, preferiblemente por debajo de -20 °C, especialmente por debajo de -40 °C. La cantidad de componente C presente en la composición de la invención es de 1 a 20, ventajosamente de 2 a 15, preferiblemente de 5 a 12, más preferiblemente de 7 a 10 phr.

- El núcleo preferido es un polímero de tipo red interpenetrada (IPN) de polisiloxano-metacrilato o acrilato de alquilo que contiene polisiloxano y acrilato de butilo. La corteza es una fase rígida, preferiblemente polimerizada de metacrilato de metilo. La relación en peso de polisiloxano/metacrilato o acrilato de alquilo/ corteza rígida es 70-90/5-15/5-15, preferiblemente 75-85/7-12/7-12, más preferiblemente 80/10/10.
- 45

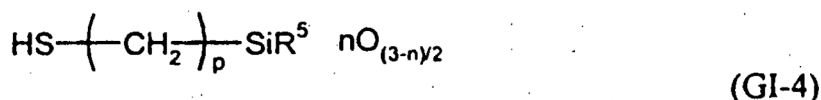
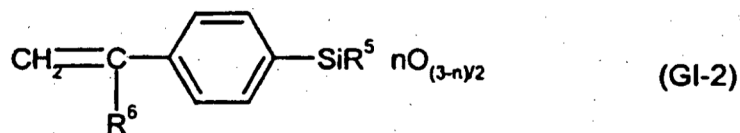
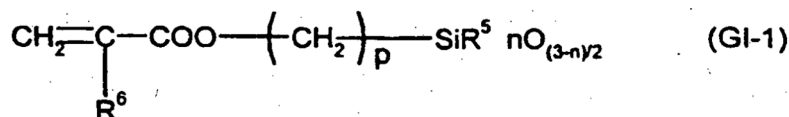
El núcleo de caucho tiene un tamaño medio de partícula (valor d_{50}) de 0,05 a 5, preferiblemente de 0,1 a 2 micrómetros, especialmente de 0,1 a 1 micrómetro. El valor medio se puede determinar mediante medidas de ultracentrifugación (W. Scholtan, H. Lange, *Kolloid, Z. und Z. Polimere* 250 (1972), 782-1796).

- 50 El componente poliorganosiloxano en el caucho compuesto con acrilato de silicona se puede preparar haciendo reaccionar un organosiloxano y un agente de reticulación multifuncional en un procedimiento de polimerización en emulsión. También es posible insertar sitios activos de injerto en el caucho mediante adición de organosiloxanos insaturados adecuados.

El organosiloxano es generalmente cíclico, conteniendo las estructuras de anillo preferiblemente de 3 a 6 átomos de Si. Los ejemplos incluyen hexametilciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano, trimetiltrifenilciclotrisiloxano, tetrametiltetrafenilciclotetrasiloxano, octa-fenilciclotetrasiloxano, los cuales se pueden usar solos o en una mezcla de 2 o más de tales compuestos. El componente organosiloxano está presente en el caucho de acrilato de silicona en una cantidad de al menos un 70 %, preferiblemente al menos un 75 %, basado en el peso del caucho de acrilato de silicona.

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

Los sitios activos de injerto se pueden incluir en el componente poliorganosiloxano del caucho de acrilato de silicona incorporando un compuesto representado por cualquiera de las siguientes estructuras:



en las que

R⁵ significa metilo, etilo, propilo o fenilo,

R⁶ significa hidrógeno o metilo,

n significa 0, 1 ó 2, y

p significa de 1 a 6.

El metacrililoiloxisilano o el acrililoiloxisilano es un compuesto preferido para formar la estructura (GI-1). Los metacrililoiloxisilanos o acrililoiloxisilanos preferidos incluyen P-metacrililoiloxietil-dimetoxi-metil-silano, γ-metacrililoil-oxi-propilmetoxi-dimetil-silano, γ-metacrililoiloxipropil-dimetoxi-metil-silano γ-metacrililoiloxipropil-trimetoxi-silano, γ-metacrililoiloxi-propiletoxi-dietil-silano, γ-metacrililoiloxipropil-dietoxi-metil-silano, γ-metacrililoiloxi-butil-dietoxi-metil-silano.

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

El p-vinilfenil-dimetoxi-metilsilano, por ejemplo, es adecuado para formar la estructura GI-3. El γ-mercaptopropildimetoxi-metilsilano, el γ-mercaptopropilmetoxi-dimetilsilano, el γ-mercaptopropil-dietoximetilsilano, etc. son adecuados para formar la estructura (GI-4).

La cantidad de estos compuestos es de hasta un 10 %, preferiblemente de un 0,5 a un 5,0 % (basado en el peso de poliorganosiloxano).

El componente acrilato en el caucho compuesto de acrilato de silicona se pueden preparar a partir de metacrilatos o acrilatos de alquilo, agentes de reticulación y unidades de monómeros activos al injerto.

Ejemplos de metacrilatos o acrilatos de alquilo preferidos incluyen acrilatos de alquilo, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, y metacrilatos de alquilo, tales como metacrilato de hexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de n-laurilo, siendo particularmente preferido el acrilato de n-butilo.

- 5 Se pueden usar compuestos multifuncionales como agentes de reticulación. Los ejemplos incluyen el dimetacrilato de etilenglicol, el dimetacrilato de propilenglicol, el dimetacrilato de 1,3-butilen glicol y el dimetacrilato de 1,4-butilen glicol.

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

- 10

Los procedimientos para producir los cauchos compuestos con acrilato de silicona que se usan preferiblemente en las composiciones de acuerdo con la invención, y su injerto con monómeros, se describen, por ejemplo, en las patentes US 4.888.388 y 4.963.619.

- 15 La polimerización por injerto sobre la base de injerto (en el presente documento C.1) se puede llevar a cabo en suspensión, dispersión o emulsión. Se prefiere la polimerización en emulsión continua o discontinua. La polimerización por injerto se lleva a cabo con iniciadores de radicales libres (por ejemplo peróxidos, compuestos azo, hidroperóxidos, persulfatos, perfosfatos) y, opcionalmente, emulsionantes aniónicos, por ejemplo sales de carboxonio, sales de ácido sulfónico o sulfatos orgánicos.

- 20 La corteza de injerto (C.2) se puede formar a partir de una mezcla de

C.2.1 un 0 a un 80 %, preferiblemente un 0 a un 50 %, especialmente un 0 a un 25 % (basado en el peso de la corteza de injerto), de compuestos vinílicos aromáticos o compuestos vinílicos aromáticos sustituidos en el anillo (por ejemplo estireno, α -metilestireno, p-metilestireno), cianuros de vinilo (por ejemplo acrilonitrilo y metacrilonitrilo), y

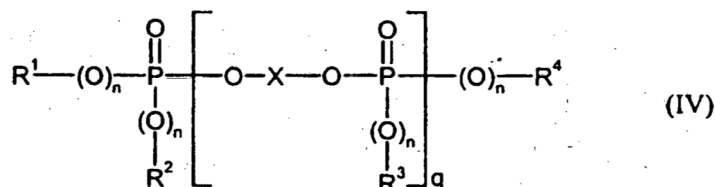
- 25 C.2.2 un 100 a un 20 %, preferiblemente un 100 a un 50 %, especialmente un 100 a un 75 % (basado en el peso de la corteza de injerto) de al menos un monómero seleccionado de entre el grupo que consiste en ésteres de alquilo (C_1 - C_8) del ácido metacrílico o del ácido acrílico (por ejemplo metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo) y derivados (por ejemplo anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados (por ejemplo anhídrido maleico y N-fenil maleimida).

- 30 La corteza de injerto preferida incluye uno o más ésteres de alquilo (C_1 - C_8) del ácido metacrílico o del ácido acrílico, especialmente metacrilato de metilo.

El polímero o copolímero de injerto particularmente adecuado es el comercializado por Mitsubishi Rayon Co., Ltd. como Metablen SX-005.

Componente D

- 35 Los compuestos que contienen fósforo adecuados en el contexto de la invención incluyen ésteres de ácido fosfónico o ácido fosfórico orgánicos oligoméricos representados estructuralmente por la fórmula (IV)



en la que

- 40 R^1 , R^2 , R^3 y R^4 independientemente unos de otros, representa cada uno alquilo C_1 a C_8 , o cicloalquilo C_5-6 , arilo C_6-20 o aralquilo C_7-12 cada uno opcionalmente sustituido con alquilo, preferiblemente por alquilo C_{1-4} ,

n independientemente unos de otros significa 0 ó 1, preferiblemente 1,

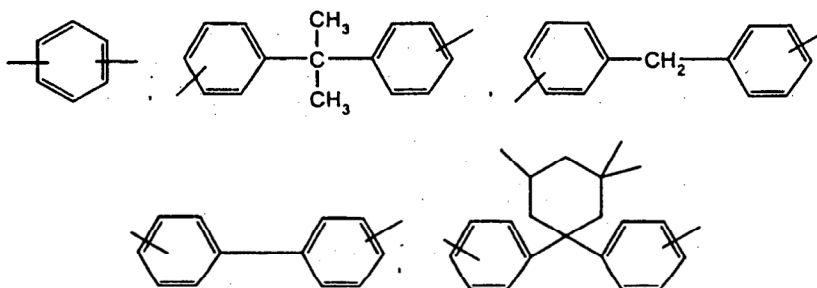
q significa de 0,5 a 30, preferiblemente de 0,8 a 15, en particular, preferiblemente de 1 a 5, especialmente de 1 a 2, y

X es un radical aromático mono- o poli-nuclear que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, o un radical alifático que tiene de 2 a 30 átomos de carbono, los cuales pueden estar sustituidos con OH y puede contener hasta 8 enlaces éter. El radical alifático puede ser lineal o ramificado.

5 Preferiblemente, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 cada uno, independientemente de los otros, representa alquilo C_{1-4} , fenilo, naftilo o fenil-alquilo C_{1-4} . En las realizaciones en las que cualquiera de R^1 , R^2 , R^3 y R^4 es aromático, este puede estar sustituido con grupos alquilo, preferiblemente con alquilo C_{1-4} . Radicales arilo particularmente preferidos son cresilo, fenilo, xilenilo, propilfenilo o butilfenilo.

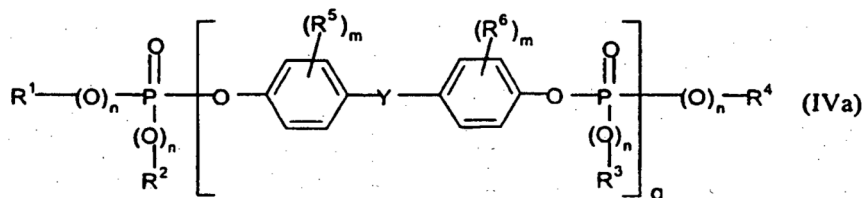
En la realización preferida X representa un radical aromático mono- o poli-nuclear que tiene de 6 a 30 átomos de carbono. Se deriva, preferiblemente, de cualquiera de los compuestos dihidroxi aromáticos de fórmula (I).

10 X en particular representa preferiblemente al menos un miembro seleccionado de entre el grupo que consiste en



15 Especialmente, X puede derivarse de resorcinol, hidroquinona, bisfenol A o difenilfenol y, en particular, preferiblemente de bisfenol A.

Otros compuestos adecuados que contienen fósforo son los compuestos de fórmula (IVa)



en la que

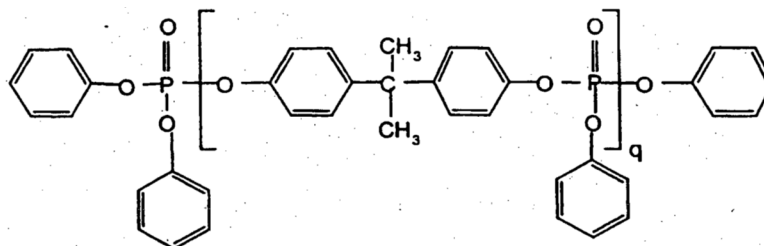
20 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , n y q son como se han definido para la fórmula (IV),

m independientemente unos de otros representa 0, 1, 2, 3 ó 4,

R^5 y R^6 independientemente unos de otros representan alquilo C_{1-4} , preferiblemente metilo o etilo, e

Y representa alquilideno C_1 a C_7 , alquilenio C_{1-7} , cicloalquileno C_{5-12} , cicloalquilideno C_{5-12} , -O-, -S-, -SO₂ o -CO-, preferiblemente isopropilideno o metileno.

25 Particularmente preferido es



en el que q es de 1 a 2.

Tales compuestos de fósforo son conocidos (véase, por ejemplo, las patentes US 5.204.394 y 5.672.645) o se pueden preparar mediante procedimientos conocidos (por ejemplo *Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie*, Vol. 18, p. 301 y siguientes 1979; Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Vol. 12/1, p. 43; Beilstein Vol. 6, p. 177).

5 Componente E

Las poliolefinas fluoradas son conocidas (por ejemplo, la patente US 5.672.645) y están disponibles comercialmente tales como la poliolefina fluorada Teflon® 30N de DuPont.

10 Las poliolefinas fluoradas se pueden usar bien como tales o bien en forma de mezcla coagulada. La preparación de una mezcla coagulada supone mezclar una emulsión de las poliolefinas fluoradas con una emulsión del polímero de injerto o con una emulsión de un polímero o copolímero basado en monómeros vinílicos, y coagular la mezcla.

Las poliolefinas fluoradas se pueden usar también como un pre-compuesto con el polímero de injerto (componente C) mezclando el polvo de poliolefina con un polvo o con gránulos del polímero de injerto y combinándolos en dispositivos convencionales en fundido, generalmente a temperaturas de 200 a 330 °C.

15 La poliolefina fluorada se usa en la composición a concentraciones de 0,1 a 2, preferiblemente de 0,2 a 1, más preferiblemente de 0,2 a 0,5 phr.

Otros componentes

20 La composición de la invención puede incluir además aditivos que son conocidos por su función en el contexto de las composiciones de moldeo termoplásticas que contienen poli(éster)carbonatos. Estos incluyen cualquiera de uno o más lubricantes, agentes de desmoldeo, por ejemplo tetraestearato de pentaeritritol, agentes nucleantes, agentes antiestáticos, estabilizadores térmicos, estabilizadores frente a la luz, estabilizadores frente a la hidrólisis, cargas y agentes de refuerzo, colorantes o pigmentos, así como otros agentes retardantes a la llama o compuestos de acción sinérgica con los retardantes a la llama.

Las composiciones de la invención se pueden preparar convencionalmente usando un equipo convencional y siguiendo procedimientos convencionales.

25 La composición de la invención se puede usar para producir moldeados de cualquier tipo mediante procedimientos termoplásticos tales como procedimientos de moldeo por inyección, extrusión y moldeo por soplado.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención.

Ejemplos

30 En la preparación de las composiciones ejemplo, los componentes y los aditivos se mezclaron en fundido en una extrusora de doble husillo ZSK 30 a un perfil de temperatura de 120 a 255 °C. Los gránulos obtenidos se secaron en un horno de convección por aire forzado a 120 °C durante 4 a 6 horas. Las piezas se moldearon por inyección (temperatura de fusión 265 a 285 °C, temperatura de moldeo aproximadamente 75 °C).

En la preparación de las composiciones descritas más abajo se usaron los siguientes componentes:

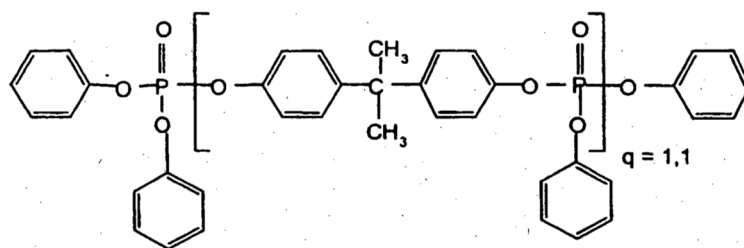
35 Policarbonato: un homopolicarbonato basado en bisfenol-A que tiene un índice de fluidez de aproximadamente 4 g/10 min (a 300 °C, 1,2 Kg) según ASTM D 1238 (Makrolon 3208, un producto de Bayer MaterialScience LLC)

PET: poli(tereftalato de etileno) que tiene una viscosidad intrínseca de 0,94

Elastómero 1: caucho compuesto con metacrilato de metilo (MMA) - acrilato de butilo (BA) - siloxano (Si) injertado que contiene corteza de MMA y Si-BA en el núcleo. La relación en peso de Si/BA/MMA es 80/10/10.

40 Elastómero 2 (comparativo): caucho compuesto con metacrilato de metilo (MMA) - acrilato de butilo (BA) - siloxano (Si) injertado que contiene corteza de MMA y Si-BA en el núcleo. La relación en peso de Si/BA/MMA es 10/80/10.

El compuesto de fósforo (designado como compuesto P) usado se representa por



Todas las composiciones ejemplo contenían 0,25 phr de poliolefina fluorada (PTFE) introducida en forma de un lote maestro que contenía un 50 % p/p de copolímero estireno-acrilonitrilo y un 50 % p/p de PTFE.

- 5 La resistencia al impacto con muesca (NI) a la temperatura indicada se determinó de acuerdo con ASTM D256 usando probetas de 1/8" (3,175 mm) de espesor. El modo de fallo (modo) se determinó por observación, P significa rotura parcial, C significa rotura completa.

El índice de inflamabilidad se determinó de acuerdo con UL-94 V en probetas que tenían el espesor indicado

- 10 Los índices de fluidez del fundido (MFR) de las composiciones se determinaron de acuerdo con ASTM D-1238 a 265 °C, 5 Kg de carga. La temperatura Vicat (Vicat) se determinó de acuerdo con ASTM D 1525 con una carga de 50 Newton y una velocidad de calentamiento de 120 °C/hora.

Tabla 1

Ejemplo	1	2	3	4	5
Polycarbonato, p/p	85	85	85	85	85
PET, p/p,	15	15	15	15	15
Elastómero 2, phr	10	0	0	0	0
Elastómero 1, phr		10	6	10	6
Compuesto P, phr	10	10	10	6	6
PTFE, phr	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Propiedades					
MFR, g/10 min	18,9	15,1	15,7	12,5	12,2
NI a 23 °C/modo, ft-lb/in (kg-cm/cm)	18,5/P ⁽¹⁾ (100,64)	18,5/P (100,64)	19,6/P (106,62)	19,6/P (106,62)	20,4/P (110,98)
NI a 20 °C/modo, ft-lb/in (kg-cm/cm)	2,1/C ⁽²⁾ (11,42)	8,0/P (43,52)	1,6/C (8,7)	8,9/P (48,42)	8,9/P (48,42)
Vicat, °C	109,4	108,1	110,7	118,4	121,0
Inflamabilidad, UL94 1,6 mm	V-2	V-1	V-1	V-1	V-1
⁽¹⁾ -P indica rotura parcial					
⁽²⁾ -C indica rotura completa					

- 15 Los ejemplos 1 (comparativo) y 2 (inventivo) permiten una comparación directa de la composición de la invención con composiciones estrechamente relacionadas. La diferencia entre estas composiciones es la estructura del elastómero incluido. Los resultados muestran mayor ductilidad y la ventajosa resistencia al impacto a baja temperatura de la composición de la invención. Los resultados también muestran que la inclusión de un compuesto P y la poliolefina fluorada imparte una mejor resistencia a la llama (UL-94 a 1,6 mm) a la composición de la invención (V-1). El ejemplo 3 muestra que con una carga menor del modificador de caucho, la composición de la invención mantiene su buena resistencia al impacto Izod con muesca a temperatura ambiente y a -20 °C con un mejor índice
- 20 UL-94 (V-1). El ejemplo 4 muestra que, incluso con una carga menor de compuesto P, la composición de la

invención tiene un mejor índice UL-94 (V-1) con mucha mejor resistencia al impacto Izod con muesca a baja temperatura y una temperatura Vicat mucho mayor. El ejemplo 5 muestra que reduciendo tanto la carga de modificador de caucho como la carga de compuesto P, la composición de la invención tiene mejor índice UL-94 (V-1), mucha mejor resistencia al impacto Izod con muesca a baja temperatura, y una temperatura Vicat mucho mayor.

- 5 Si bien la invención se ha descrito con detalle anteriormente con fines ilustrativos, se ha de entender que tales detalles son solamente para tal fin y que los expertos en la materia pueden efectuar variaciones en la misma sin alejarse del alcance de la invención excepto en lo que queda limitado por las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de moldeo termoplástica que comprende

A) de 70 a 99 partes en peso de policarbonato aromático y/o poliéster carbonato aromático,

B) de 1 a 30 partes en peso de poli(tereftalato de alquileo), en la que el peso de A) y B) suman 100 partes de resina, y

C) de 5 a 12 partes por cien partes de resina (phr) de polímero o copolímero de injerto que tiene una morfología núcleo-corteza, que incluye una corteza injertada que contiene acrilato o metacrilato de alquilo polimerizado y un núcleo de un caucho compuesto que contiene componentes de poliorganosiloxano y poli(metacrilato o acrilato de alquilo) interpenetrados e inseparables, en el que dicho núcleo está en forma de partículas que tienen un tamaño medio de partícula de 0,05 a 5 micrómetros y una temperatura de transición vítrea por debajo de 0 °C, y en el que la relación en peso de polisiloxano/metacrilato o acrilato de alquilo/ corteza rígida es 70-90/5-15/5-15.

D) de 2 a 20 phr de un compuesto que contiene fósforo, y

E) de 0,1 a 2 phr de poliolefina fluorada.

2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que A) está presente en una cantidad de 82 a 95 p/p, B) está presente en una cantidad de 5 a 18 p/p, C) está presente en una cantidad de 7 a 10 phr, D) está presente en una cantidad de 5 a 15 phr y E) está presente en una cantidad de 0,2 a 1 phr.

3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho B) es poli(tereftalato de etileno).

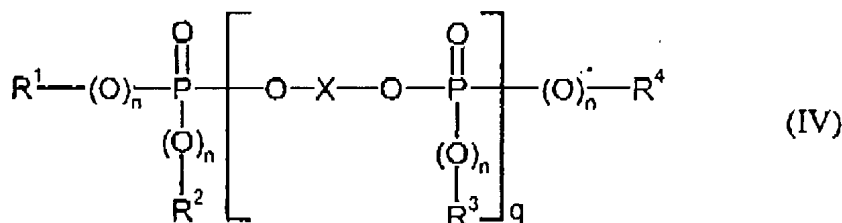
4. La composición de la reivindicación 1 en la que el metacrilato o acrilato de alquilo es acrilato de butilo.

5. La composición de la reivindicación 1 en la que la relación en peso es 75-85/7-12/7-12.

6. La composición de la reivindicación 1 en la que la relación en peso es 80/10/10.

7. La composición de la reivindicación 1 en la que el tamaño medio de partícula es de 0,1 a 2 micrómetros.

8. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho D) conforma la fórmula (IV)



en la que

R¹, R², R³ y R⁴ cada uno, independientemente unos de otros, representa alquilo C₁₋₈, o cicloalquilo C₅₋₆, arilo C₆₋₂₀ o aralquilo C₇₋₁₂ cada uno opcionalmente sustituido con alquilo,

n independientemente unos de otros es 0 ó 1,

q denota de 0,5 a 30, y

X es un radical aromático mono- o poli-nuclear que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, o un radical alifático lineal o ramificado que tiene de 2 a 30 átomos de carbono, los cuales pueden estar sustituidos con OH y pueden contener hasta 8 enlaces éter.

9. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 que contiene, además, al menos un miembro seleccionado de entre el grupo que consiste en un lubricante, un agente de desmoldeo, un agente nucleante, un agente antiestático, un estabilizador térmico, un estabilizador frente a la hidrólisis, un estabilizador frente a la luz, un colorante, un pigmento, una carga, un agente de refuerzo, un agente ignífugo distinto del componente D), y sinergista de ignifugación.