

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 785**

51 Int. Cl.:

C08K 5/42 (2006.01)

C08K 7/14 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2012 PCT/EP2012/074033**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.06.2013 WO13079634**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2012 E 12794957 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 2785783**

54 Título: **Copolímero de etileno-propileno-anhídrido maleico como modificador de la resistencia a los choques en policarbonatos ignífugos reforzados con fibras de vidrio para el sector EE**

30 Prioridad:

30.11.2011 EP 11191242

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

16.03.2017

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DT**

72 Inventor/es:

**ERKELENZ, MICHAEL;
FRANSSEN, HANS y
HEUER, HELMUT WERNER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 605 785 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

Copolímero de etileno-propileno-anhídrido maleico como modificador de la resistencia a los choques en policarbonatos ignífugos reforzados con fibras de vidrio para el sector EE

5 La presente invención se refiere a composiciones de policarbonato reforzadas con fibras de vidrio modificadas a resistencia elevada a los choques con alta rigidez, comportamiento térmico y reológico mejorado en combinación con buenas propiedades ignífugas. Además se refiere la presente invención al uso de las composiciones de acuerdo con la invención para la fabricación de piezas de carcasa de pared delgada o cajas de interruptor en el sector EE.

Estas masas moldeables son adecuadas en particular para piezas de construcción que con un espesor de pared de 1,0 mm cumplen la clasificación de protección contra incendios UL94 V0.

10 Por el documento JP3212468 se conocen por un lado composiciones de policarbonato no protegidas contras las llamas compuestas del 45-97 % en peso de una resina de policarbonato aromática con del 3-55 % en peso de una carga inorgánica (copos de vidrio, copos de metal, mica o talco) y del 0,02-3 % en peso de una cera olefínica, que contiene grupos carboxílicos o derivados de los mismos. Por otro lado se describen composiciones que contienen del 7-96 % en peso de una resina de policarbonato aromática y del 1-90 % en peso de un polímero de injerto olefínico con del 3-55 % en peso de una carga inorgánica (copos de vidrio, copos de metal, mica o talco) y del 0,02-3 % en peso de la cera olefínica mencionada anteriormente.

20 El objetivo de la presente invención era, por consiguiente, facilitar composiciones de policarbonato reforzadas con fibras de vidrio modificadas a resistencia elevada a los choques con una combinación de alta rigidez y tenacidad en comportamiento axial y biaxial, buen comportamiento térmico y reológico y una resistencia a la inflamación de UL94 V0 con espesor de pared de 1,0 mm, que no presentaran los inconvenientes de las composiciones conocidas por el estado de la técnica, en particular no la pérdida habitual de la tenacidad causada por la adición de fibras de vidrio o sin embargo la pérdida de la protección contra las llamas en caso de adición de cantidades altas necesarias de un modificador de la resistencia a los choques.

25 Sorprendentemente se encontró ahora que se obtienen las propiedades mencionadas anteriormente, cuando se usa un terpolímero de alfa-olefina modificado con anhídrido libre de caucho como modificador de la resistencia a los choques en unión con una combinación específica de agentes ignífugos y con fibras de vidrio específicas en composiciones de policarbonato.

Las masas moldeables así compuestas se caracterizan por buenas propiedades mecánicas así como una buena tenacidad y buen comportamiento reológico y térmico con resistencia a la inflamación mejorada.

30 Son objeto de la invención masas moldeables termoplásticas resistentes a la inflamación que contienen

A) de 41 500 a 94 749 partes en peso, preferentemente de 60 000 a 93 000 partes en peso, de manera especialmente preferente de 74 000 a 92 500 partes en peso al menos de un policarbonato aromático,

35 B) de 0,001 a 1,000 partes en peso, preferentemente de 0,050 a 0,800 partes en peso, más preferentemente de 0,100 a 0,600 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,100 a 0,300 partes en peso, al menos de un agente ignífugo, seleccionado del grupo de las sales alcalinas de derivados de ácido sulfónico, sulfonamida y sulfonimida alifáticos/aromáticos así como de las sales alcalinotérricas de derivados de ácido sulfónico, sulfonamida y sulfonimida alifáticos/aromáticos, perfluorobutanatosulfato de sodio o de potasio, perfluorooctanosulfato de sodio o de potasio, 2,5-diclorobencenosulfato de sodio o de potasio, 2,4,5-triclorobencenosulfato de sodio o de potasio, metilfosfonato de sodio o de potasio, (2-feniletileno)-fosfonato de sodio o de potasio, pentaclorobenzoato de sodio o de potasio, 2,4,6-triclorobenzoato de sodio o de potasio, 2,4-diclorobenzoato de sodio o de potasio, fenilfosfonato de litio, hexafluoroaluminato de trisodio o de tripotasio, hexafluorotitanato de disodio o de dipotasio, hexafluorosilicato de disodio o de dipotasio, hexafluorozirconato de disodio o de dipotasio, pirofosfato de sodio o de potasio, metafosfato de sodio o de potasio, tetrafluoroborato de sodio o de potasio, hexafluorofosfato de sodio o de potasio, fosfato de sodio o de potasio o de litio,

40 C) de 0,20 a 1,50 partes en peso, preferentemente de 0,20 a 1,00 partes en peso, más preferentemente de 0,25 a 0,90 partes en peso, más preferentemente de 0,30 a 0,70 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,40 a 0,60 partes en peso, al menos de un terpolímero de alfa-olefina modificado con anhídrido libre de caucho,

50 D) de 5,0 a 40,0 partes en peso, preferentemente de 6,0 a 30,0 partes en peso, más preferentemente de 7,0 a 20,0 partes en peso, al menos de una fibra de vidrio,

E) de 0,00 partes en peso a 1,00 parte en peso, más preferentemente e 0,10 partes en peso a 0,75 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,15 partes en peso a 0,60 partes en peso, y de manera muy especialmente preferente de 0,20 partes en peso a 0,50 partes en peso al menos de un agente de desmoldeo,

F) del 0,05 % en peso al 5,00 % en peso, preferentemente del 0,10 % en peso al 1,00 % en peso, de manera

especialmente preferente del 0,10 % en peso al 0,80 % en peso al menos de un agente antigoteo, calculado sobre PTFE puro,

5 G) de 0 a 10,00 partes en peso, preferentemente de 0,10 a 8,00 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0,20 a 3,00 partes en peso de otros aditivos habituales, seleccionados del grupo de los antioxidantes, estabilizadores térmicos, blanqueadores ópticos y agentes dispersores de luz,

en las que la suma de las partes en peso de los componentes A) a G) suman hasta 100 partes en peso.

En una forma de realización preferente, la composición está constituida por los componentes A) - G).

En una forma de realización preferente, la composición está libre de agentes de desmoldeo, más preferentemente contiene ésta en su lugar absorbedores UV.

10 Además pueden combinarse entre sí las formas de realización preferentes mencionadas en la presente invención y pueden considerarse no exclusivamente como modificación aislada.

Componente A)

Los policarbonatos en el sentido de la presente invención son tanto homopolicarbonatos como copolicarbonatos; los policarbonatos pueden ser lineales o ramificados de manera conocida.

15 La preparación de los policarbonatos se realiza de manera conocida a partir de difenoles, derivados de ácido carbónico, eventualmente agentes interruptores de cadena y agentes ramificadores.

20 Las particularidades de la preparación de policarbonatos se han depositado en muchas patentes desde hace aproximadamente 40 años. A modo de ejemplo se remite en el presente documento a Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, volumen 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, a D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, H. Nouvertne, BAYER AG, "Polycarbonates" en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, volumen 11, segunda edición, 1988, páginas 648-718 y finalmente a Dres. U. Grigo, K. Kirchner y P.R. Müller "Polycarbonate" en Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, volumen 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, páginas 117-299.

25 Los difenoles adecuados para la preparación de los policarbonatos son por ejemplo hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenilos, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos, bis-(hidroxifenil)-sulfuros, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, alfa-alfa'-bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos, ftalimidinas derivadas de derivados de isatina o fenoltaleína así como sus compuestos alquilados en el núcleo, arilados en el núcleo y halogenados en el núcleo.

30 Los difenoles preferentes son 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno, 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfona, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

35 Los difenoles especialmente preferentes son 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

40 Estos y otros difenoles adecuados se han descrito por ejemplo en los documentos US-A 3 028 635, US-A 2 999 825, US-A 3 148 172, US-A 2 991 273, US-A 3 271 367, US-A 4 982 014 y US-A 2 999 846, en los documentos DE-A 1 570 703, DE-A 2063 050, DE-A 2 036052, DE-A 2 211 956 y DE-A 3 832 396, en el documento FR-A 1 561 518, en la monografía "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964" así como en los documentos JP-A 62039/1986, JP-A 62040/1986 y JP-A 105550/1986.

En el caso de los homopolicarbonatos se usa solo un difenol, en el caso de los copolicarbonatos se usan varios difenoles.

45 Los derivados de ácido carbónico adecuados son por ejemplo fosgeno o carbonato de difenilo.

50 Los agentes interruptores de cadena adecuados que pueden usarse en la preparación de los policarbonatos, son tanto monofenoles como ácidos monocarboxílicos. Los monofenoles adecuados son por ejemplo el propio fenol, alquilfenoles tales como cresoles, p-terc-butilfenol, cumilfenol, p-n-octilfenol, p-iso-octilfenol, p-n-nonilfenol y p-iso-nonilfenol, fenoles halogenados tales como p-clorofenol, 2,4-diclorofenol, p-bromofenol y 2,4,6-tribromofenol, 2,4,6-triyodofenol, p-yodofenol, así como sus mezclas.

Los agentes interruptores de cadena preferentes son además los fenoles que están monosustituidos o polisustituidos con restos alquilo C1 a C30, son lineales o ramificados, preferentemente están no sustituidos o

sustituidos con terc-butilo. Los agentes interruptores de cadena especialmente preferentes son fenol, cumilfenol y/o p-terc-butilfenol.

Los ácidos monocarboxílicos adecuados son además ácido benzoico, ácidos alquilbenzoicos y ácidos halobenzoicos.

- 5 La cantidad de agente interruptor de cadena que va a usarse asciende preferentemente a del 0,1 % al 5 % en mol, con respecto a los moles de difenoles usados respectivamente. La adición de los agentes interruptores de cadena puede realizarse antes, durante o tras la reacción con un derivado de ácido carbónico.

Los agentes ramificadores adecuados son los compuestos trifuncionales o de funcionalidad superior conocidos en la química de policarbonato, en particular aquéllos con tres o más de tres grupos OH fenólicos.

- 10 Los agentes ramificadores adecuados son por ejemplo floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hepten-2,4,6-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-hidroxifenilisopropil)-fenol, 2,6-bis-(2-hidroxi-5'-metil-bencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, éster del ácido hexa-(4(4-hidroxifenilisopropil)-fenil)-ortotereftálico, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, tetra-(4-(4-hidroxifenilisopropil)-fenoxi)-metano y 1,4-bis-((4',4"-dihidroxitri-fenil)-metil)-benceno así como ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido trimésico, cloruro cianúrico y 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.
- 15

La cantidad de los agentes ramificadores que van a usarse eventualmente asciende preferentemente a del 0,05 % en mol al 2,00 % en mol, con respecto de nuevo a los moles de difenoles usados respectivamente.

- 20 Los agentes ramificadores pueden disponerse o bien con los difenoles y los agentes interruptores de cadena en la fase alcalina acuosa, o pueden añadirse disueltos en un disolvente orgánico antes de la fosgenación. En el caso del procedimiento de transesterificación se usan los agentes ramificadores junto con los difenoles.

- 25 Los policarbonatos aromáticos de la presente invención tienen pesos moleculares promediados en peso Mw (determinados mediante cromatografía de permeación en gel y contraste con patrón de policarbonato) entre 5000 y 200.000 g/mol, preferentemente entre 18.000-36.000 g/mol, más preferentemente entre 22.000-34.000 g/mol, aún más preferentemente entre 24.000-32.000 g/mol, y de manera especialmente preferente entre 26.000-32.000 g/mol.

Los policarbonatos especialmente preferentes son el homopolicarbonato a base de bisfenol A, el homopolicarbonato a base de 1,3-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y los copolicarbonatos a base de los dos monómeros bisfenol A y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

Componente B)

- 30 Los agentes ignífugos adecuados en el sentido de la presente invención son entre otros sales alcalinas o alcalinotérricas de derivados alifáticos o aromáticos de ácido sulfónico, de sulfonamida y de sulfonimida, por ejemplo perfluorobutanosulfonato de potasio, difenil-sulfonsulfonato de potasio, sal de potasio de N-(p-tolilsulfonil)-p-toluenosulfimida, sal de potasio de N-(N'-bencilaminocarbonil)-sulfanilimida.

- 35 Otras sales que pueden usarse en las masas moldeables de acuerdo con la invención son: perfluorobutanosulfato de sodio o de potasio, perfluorometanosulfonato de sodio o de potasio, perfluorooctanosulfato de sodio o de potasio, 2,5-diclorobencenosulfato de sodio o de potasio, 2,4,5-triclorobencenosulfato de sodio o de potasio, metilfosfonato de sodio o de potasio, (2-fenil-etileno)-fosfonato de sodio o de potasio, pentaclorobenzoato de sodio o de potasio, 2,4,6-triclorobenzoato de sodio o de potasio, 2,4-diclorobenzoato de sodio o de potasio, fenilfosfonato de litio, difenilsulfonsulfonato de sodio o de potasio, 2-formilbencenosulfonato de sodio o de potasio, N-bencenosulfonil)-bencenosulfonamida de sodio o de potasio. Hexafluoroaluminato de trisodio o de tripotasio, hexafluorotitanato de disodio o de dipotasio, hexafluorosilicato de disodio o de dipotasio, hexafluorozirconato de disodio o de dipotasio, pirofosfato de sodio o de potasio, metafosfato de sodio o de potasio, tetrafluoroborato de sodio o de potasio, hexafluorofosfato de sodio o de potasio, fosfato de sodio o de potasio o de litio, sal de potasio de N-(p-tolilsulfonil)-p-toluenosulfimida, sal de potasio de N-(N'-bencil-amino-carbonil)-sulfanilimida.
- 40

- 45 Se prefieren perfluorobutanosulfato de sodio o de potasio, perfluorooctanosulfato de sodio o de potasio, difenilsulfonsulfonato de sodio o de potasio y 2,4,6-triclorobenzoato de sodio o de potasio y sal de potasio de N-(p-tolilsulfonil)-p-toluenosulfimida, sal de potasio de N-(N'-bencilaminocarbonil)-sulfanilimida. Se prefieren muy especialmente nonafluoro-1-butanosulfonato de potasio y difenilsulfonsulfonato de sodio o de potasio. El nonafluoro-1-butanosulfonato de potasio puede obtenerse comercialmente entre otras cosas como Bayowet®C4 (empresa Lanxess, Leverkusen, Alemania, n.º CAS 29420-49-3), RM64 (empresa Miteni, Italia) o como 3M™ fluoruro de perfluorobutanosulfonilo FC-51 (empresa 3M, EE.UU.). Igualmente son adecuadas mezclas de las sales mencionadas. De manera especialmente preferente se usa nona-fluoro-1-butanosulfonato de potasio.
- 50

Componente C)

El componente C en el sentido de la presente invención es un terpolímero de alfa-olefina modificado con anhídrido libre de caucho, siendo el anhídrido un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

5 El anhídrido se selecciona preferentemente del grupo que comprende anhídrido maleico, anhídrido ftálico, anhídrido fumárico y anhídrido itacónico así como sus mezclas.

De manera especialmente preferente, el anhídrido es anhídrido maleico.

El terpolímero de alfa-olefina contiene preferentemente módulos seleccionados del grupo que está constituido por etileno, 1-propeno, 1-buteno, 1-isobuteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, así como mezclas de éstos.

10 De manera especialmente preferente, el terpolímero contiene como módulos etileno, 1-propeno y 1-octeno.

El terpolímero modificado con anhídrido libre de caucho está caracterizado porque la composición contiene

C1) del 90,0-98,0 % en peso, preferentemente del 92,0-97,5 % en peso, de manera especialmente preferente del 94,0-97,0 % en peso de terpolímero y

15 C2) del 2,0-10,0 % en peso, preferentemente del 2,5-8,0 % en peso, y de manera especialmente preferente del 3,0-6,0 % en peso de anhídrido.

El terpolímero modificado con anhídrido libre de caucho tiene preferentemente un peso molecular Mw de 2000-10000 g/mol, preferentemente de 2500-8000 g/mol, de manera especialmente preferente de 3000-6000 g/mol, determinado mediante CPG (cromatografía de permeación en gel) en triclorobenceno como disolvente con poliestireno como patrón.

20 La parte olefínica C1) del terpolímero modificado con anhídrido está caracterizada preferentemente porque la proporción de etileno es del 96,0-80,0 % en peso, más preferentemente del 92,0-84,0 % en peso; la proporción de propileno es del 2,0-10,0 % en peso, más preferentemente del 4,0-8,0 % en peso; y la proporción de octeno es del 2,0-10,0 % en peso, más preferentemente del 4,0-8,0 % en peso.

Componente D)

25 Las cargas en el sentido de la presente invención son fibras de vidrio.

Preferentemente se usan fibras de vidrio cortadas que se fabrican a partir de vidrio M, E, A, S, R o C, prefiriéndose además vidrio E o C.

El diámetro de las fibras asciende preferentemente a de 5 a 25 μm , más preferentemente a de 6 a 20 μm , de manera especialmente preferente a de 7 a 17 μm .

30 Las fibras de vidrio cortadas presentan antes de la composición preferentemente una longitud de 3 mm a 6 mm.

Las fibras de vidrio usadas se caracterizan porque la elección de las fibras no está limitada por la característica de interacción de las fibras con la matriz de policarbonato.

Tanto para una unión fuerte a la matriz de polímero, como con una fibra no unida se muestra una mejora de las propiedades de acuerdo con la invención de las composiciones.

35 Una fuerte unión de las fibras de vidrio a la matriz de polímero puede distinguirse en las superficies de fractura a baja temperatura de los registros de microscopía electrónica de barrido, estando fracturadas el mayor número de fibras de vidrio fracturadas a la misma altura que la matriz y sobresaliendo solo de la matriz las fibras de vidrio aisladas. Los registros de microscopía electrónica de barrido muestran el caso inverso de la característica de no unión, que las fibras de vidrio en la fractura a baja temperatura sobresalen mucho de la matriz o están completamente deslizadas hacia fuera.

40 completamente deslizadas hacia fuera.

Componente E

Los agentes de desmoldeo E) usados son ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga con compuestos de hidroxilo mono o polivalentes alifáticos y/o aromáticos. Los ésteres de ácidos carboxílicos usados de manera especialmente preferente son compuestos de fórmula general (III):

45 $(R_4\text{-CO-O})_o\text{-R}_5\text{-(OH)}_p$ con $o = 1$ a 4 y $p = 3$ a 0 (III)

en la que R4 es un resto alquilo alifático saturado o insaturado, lineal, cíclico o ramificado y R5 es un resto alquileo de un alcohol alifático de 1-valente a 4-valente $R_5\text{-(OH)}_{o+p}$.

Se prefieren especialmente para R4 restos alquilo C1-C18. Alquilo C1-C18 representa por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, neo-pentilo, 1-etilpropilo, ciclohexilo, ciclopentilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo y n-octilo, pinaquilo, adamantilo, los mentilos isómeros, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo.

Alquilenos representan un resto alquilenos C1-C18 de cadena lineal, cíclico, ramificado o no ramificado. Alquilenos C1-C18 representan por ejemplo metileno, etileno, n-propileno, iso-propileno, n-butileno, n-pentileno, n-hexileno, n-heptileno, n-octileno, n-nonileno, n-decilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo.

En caso de ésteres de alcoholes polihidroxilados pueden estar presentes también grupos OH libres, no esterificados. Los ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos adecuados de acuerdo con la invención son por ejemplo: monoestearato de glicerol, palmitato de palmitilo y estearato de estearilo. Pueden usarse también mezclas de distintos ésteres de ácidos carboxílicos de fórmula (III). Los ésteres de ácidos carboxílicos usados preferentemente son ésteres de pentaeritritol, glicerina, trimetilolpropano, propanodiol, alcohol estearílico, alcohol cetílico o alcohol miristílico con ácido mirístico, palmítico, esteárico o montánico y mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente tetraestearato de pentaeritritol, estearato de estearilo y diestearato de propanodiol, o mezclas de los mismos y lo más preferentemente tetraestearato de pentaeritritol.

Como agentes antigoteo del componente (F) puede añadirse a las masas moldeables adicionalmente politetrafluoroetileno (PTFE). Este último está disponible comercialmente en diversas calidades de producto. A esto pertenecen aditivos tales como Hostaflon® TF2021 o sin embargo combinaciones de PTFE tales como Metallen® A-3800 (aproximadamente el 40 % de PTFE CAS 9002-84-0 y aproximadamente el 60 % de copolímero de metacrilato de metilo/acrilato de butilo CAS 25852-37-3 de Misubishi-Rayon) o Blendex® B449 (aproximadamente el 50 % de PTFE y aproximadamente el 50 % de SAN [constituido por el 80 % de estireno y el 20 % de acrilonitrilo] de la empresa Chemtura. Preferentemente se usa Blendex® B449.

Opcionalmente pueden añadirse a las composiciones como aditivo (F) adicional estabilizadores UV especiales que tienen una transmisión a ser posible baja por debajo de 400 nm y una transmisión a ser posible alta por encima de 400 nm. Los absorbedores de ultravioleta especialmente adecuados para su uso en la composición de acuerdo con la invención son benzotriazoles, triazinas, benzofenonas y/o cianoacrilatos arilados.

Los absorbedores de ultravioleta especialmente adecuados son hidroxi-benzotriazoles, tales como 2-(3',5'-bis-(1,1-dimetilbencil)-2'-hidroxi-fenil)-benzotriazol (Tinuvin® 234, BASF, Ludwigshafen), 2-(2'-hidroxi-5'-(terc-octil)-fenil)-benzotriazol (Tinuvin® 329, BASF, Ludwigshafen), 2-(2'-hidroxi-3'-(2-butil)-5'-(terc-butil)-fenil)-benzotriazol (Tinuvin® 350, BASF, Ludwigshafen), bis-(3-(2H-benzotriazolil)-2-hidroxi-5-terc-octil)metano, (Tinuvin® 360, BASF, Ludwigshafen), (2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-(hexiloxi)-fenol (Tinuvin® 1577, BASF, Ludwigshafen), así como de las benzofenonas 2,4-dihidroxi-benzofenona (Chimasorb® 22, BASF, Ludwigshafen) y 2-hidroxi-4-(octiloxi)-benzofenona (Chimassorb® 81, BASF, Ludwigshafen), ácido 2-propenoico, éster 2-ciano-3,3-difenílico, éster 2,2-bis[[[2-ciano-1-oxo-3,3-difenil-2-propenil]oxi]-metil]-1,3-propanodiol (9CI) (Uvinul® 3030, BASF AG Ludwigshafen), 2-[2-hidroxi-4-(2-etilhexil)oxi]fenil-4,6-di(4-fenil)fenil-1,3,5-triazina (CGX UVA 006, BASF, Ludwigshafen), 2,2'-(1,4-fenileno-dimetilideno)-bismalonato de tetra-etilo (Hostavin® B-Cap, Clariant AG) o N-(2-etoxifenil)-N'-(2-etilfenil)-etanodiamida (Tinuvin® 312, n.º CAS 23949-66-8, BASF, Ludwigshafen).

Los estabilizadores UV especiales especialmente preferentes son por ejemplo Tinuvin® 360, Tinuvin® 329, Tinuvin® 312, de manera especialmente preferente TIN 329 y Tinuvin® 312.

Pueden usarse también mezclas de estos absorbedores de ultravioleta.

De acuerdo con una forma de realización especial de la invención, la composición contiene absorbedores de ultravioleta en una cantidad de 0 ppm a 6000 ppm, preferentemente de 500 ppm a 5000 ppm, y más preferentemente de 1000 ppm a 2000 ppm, con respecto a la composición total.

Las composiciones de polímero de acuerdo con la invención pueden contener además de los estabilizadores de acuerdo con la invención opcionalmente aún otros aditivos de polímero habituales como componente G), que se seleccionan del grupo de los antioxidantes, estabilizadores térmicos, blanqueadores ópticos y agentes dispersores de luz en las cantidades habituales para los respectivos termoplásticos. Estos se han descrito por ejemplo en los documentos EP-A 0 839 623, WO-A 96/15102, EP-A 0 500 496 o "Plastics Additives Handbook", Hans Zweifel, 5ª edición 2000, Hanser Verlag, Múnich).

Además, las composiciones de polímero de acuerdo con la invención pueden contener pigmentos y/o colorantes en las cantidades habituales como componente G).

Como estabilizadores térmicos de acuerdo con el componente (G) son adecuados preferentemente trifenilfosfina, fosfito de tris-(2,4-di-terc-butilfenilo) (Irgafos 168), bisfosfonito de tetrakis-(2,4-di-terc-butilfenil)-[1,1-bifenil]-4,4'-diilo,

fosfato de trioctilo, 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato de octadecilo (Irganox 1076), difosfito de bis-(2,4-dicumilfenil)-pentaeritritol (Doverphos S-9228), difosfito de bis-(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)-pentaeritritol (ADK STAB PEP-36). Se usan solos o en mezcla (por ejemplo Irganox B900 (mezcla de Irganox 168 e Irganox 1076 en la proporción 1:3) o Doverphos S-9228 con Irganox B900 o Irganox 1076).

5 La preparación de las composiciones de polímero de acuerdo con la invención que contienen los componentes A) a G) se realiza con procedimientos habituales de incorporación mediante combinación, mezclado y homogeneización de las partes constituyentes individuales, realizándose en particular la homogeneización preferentemente en la masa fundida con acción de fuerzas de cizallamiento. Eventualmente se realiza la combinación y el mezclado antes de la homogeneización en masa fundida usando mezclas previas de polvo.

10 Pueden usarse también mezclas previas de granulados o granulosos y polvos con los aditivos de acuerdo con la invención.

Pueden usarse también mezclas previas que se han preparado a partir de soluciones de los componentes de mezcla en disolventes adecuados, homogeneizándose eventualmente en solución y separándose a continuación el disolvente.

15 En particular pueden introducirse según esto los aditivos de la composición de acuerdo con la invención mediante procedimientos conocidos o como mezcla básica.

El uso de mezclas básicas es preferente en particular para la introducción de los aditivos, usándose en particular mezclas básicas a base de la respectiva matriz de polímero.

20 En este contexto, la composición puede combinarse, mezclarse, homogeneizarse y a continuación extruirse en dispositivos habituales tales como prensas extrusoras de husillo (por ejemplo prensa extrusora de doble husillo, ZSK), amasadoras, molinos Brabender o Banbury. Tras la extrusión puede enfriarse el material extruido y triturarse. Pueden mezclarse previamente también los componentes individuales y entonces pueden añadirse las sustancias de partida restantes de manera individual y/o igualmente mezcladas.

25 La combinación y el mezclado de una mezcla previa en la masa fundida puede realizarse también en la unidad de plastificación de una máquina de moldeo por inyección. Según esto se convierte la masa fundida en la siguiente etapa directamente en un cuerpo moldeado.

La fabricación de las piezas moldeadas de plástico puede realizarse preferentemente mediante moldeo por inyección.

30 Es interesante también el uso de la composición de plástico de acuerdo con la invención para la fabricación de sistemas de múltiples capas. Según esto se aplica la composición de plástico de acuerdo con la invención en una o varias capas sobre objeto moldeado de un plástico. La aplicación puede realizarse al mismo tiempo con o inmediatamente tras la conformación del cuerpo moldeado, por ejemplo mediante moldeo por inyección posterior de una lámina, coextrusión o moldeo por inyección de múltiples componentes. La aplicación puede realizarse sin embargo también sobre el cuerpo base recién moldeado, por ejemplo mediante laminación con una película, revestimiento por extrusión de un cuerpo moldeado existente o mediante revestimiento de una solución.

35 Además, la presente invención se refiere al uso de terpolímeros de alfa-olefina modificados con anhídrido libres de caucho de acuerdo con el componente C) para aumentar la resistencia a los choques de composiciones de policarbonato, que presentan al mismo tiempo una combinación de alta rigidez, buen comportamiento térmico y reológico y una resistencia a la inflamación de UL94 V0 hasta como mínimo 1,0 mm de espesor de pared, así como a las propias composiciones.

Ejemplos

Componente A

Policarbonato lineal a base de bisfenol-A con una MVR de 15 (de acuerdo con la norma ISO 1133, a 300 °C y 1,2 kg de carga).

45 Componente B

Perfluoro-1-butanosulfonato de potasio que puede obtenerse comercialmente como Bayowet® C4 de la empresa Lanxess, Leverkusen, Alemania, n.º CAS 29420-49-3.

Componente C

50 Copolímero de etileno-propileno-octeno-anhídrido maleico (etileno:propileno:octeno 87:6:7), n.º CAS 31069-12-2, con peso molecular Mw 5000 g/mol, densidad 940 kg/m³, índice de acidez 60 mg de KOH/g, proporción de anhídrido maleico del 4,4 %, con respecto al copolímero C.

ES 2 605 785 T3

Componente D-1

CS 7968, fibras de vidrio cortas cortadas (unidas) de la empresa Lanxess AG con un diámetro de fibra promedio de 11 μm y una longitud de fibra promedio de 4,5 mm.

Componente D-2

- 5 CS108F-14P, fibras de vidrio cortas cortadas (no unidas) de la empresa 3B con un diámetro de fibra promedio de 14 μm , una longitud de fibra promedio de 4,0 mm.

Componente E

Tetraestearato de pentaeritritol como agente de deslizamiento/de desmoldeo.

Componente F

- 10 Politetrafluoroetileno (Blendex® B449 (aproximadamente el 50 % de PTFE y aproximadamente el 50 % de SAN [constituido por el 80 % de estireno y el 20 % de acrilonitrilo] de la empresa Chemtura).

La resistencia al choque según Charpy se midió según la norma ISO 179/leU en probetas inyectadas en un lado de la dimensión 80 x 10 x 4 mm a TA y -40 °C.

- 15 La temperatura Vicat B/50 como medida de la estabilidad de termomoldeo se determina de acuerdo con la norma ISO 306 en probetas de dimensión 80 x 10 x 4 mm con una carga de punzón de 50 N y una velocidad de calentamiento de 50 °C/h.

El tamaño de partícula promedio d_{50} es el diámetro por encima y por debajo del cual se encuentra respectivamente el 50 % en peso de las partículas.

- 20 El tamaño de partícula máximo d_{95} es el diámetro por debajo del cual se encuentra el 95 % en peso de las partículas.

Los diámetros correspondientes se determinaron mediante separación por aire.

El comportamiento frente a incendios se mide según la norma UL 94V en barras de dimensión 127 x 12,7 x 1,0 mm, 127 x 12,7 x 1,2 mm, 127 x 12,7 x 1,5 mm.

- 25 El módulo E y el alargamiento de rotura se midieron de acuerdo con la norma ISO 527 en probetas inyectadas por un lado de dimensión 80 x 10 x 4 mm.

La determinación de la velocidad de fundido en volumen (MVR) se realiza según la norma ISO 1133 (a 300 °C; 1,2 kg).

La determinación de los parámetros del experimento de perforación se realiza a -20 °C según la norma ISO 6603-2 en placas de prueba de 60 mm x 60 mm x 2 mm.

Ejemplo	1 (comp.)	2	3 (comp.)	4
A % en peso	92,2	91,7	92,2	91,7
B % en peso	0,2	0,2	0,2	0,2
C % en peso		0,5		0,5
D-1 % en peso			7,0	7,0
D-2 % en peso	7,0	7,0		
E % en peso	0,3	0,3	0,3	0,3
F % en peso	0,3	0,3	0,3	0,3
MVR [$\text{cm}^3/10 \text{ min}$]	15,80	14,30	16,50	13,90
VICAT	145,4	144,9	146,8	146
Resistencia al choque según Charpy TA kJ/mm^2	161	178	95	114
Resistencia al choque según Charpy -40 °C kJ/mm^2	90	104	59	80

ES 2 605 785 T3

(continuación)

Ejemplo	1 (comp.)	2	3 (comp.)	4
Módulo E [N/mm ²]	3156	3344	3215	3158
Perforación -20 °C				
Fuerza máxima FM [N]	4032	4189	3060	4110
Deformación con FM [mm]	10,5	10,9	7,4	10,2
Energía con FM [J]	17,2	18,9	8	17,3
Energía total [J]	19	20,9	9,2	19,2
Deformación total [mm]	11	11,5	8	10,8
Evaluación según UL 94 V 1,0 mm	V0	V0	V0	V0
Evaluación según UL 94 V 1,2 mm	V0	V0	V0	V0
Evaluación según UL 94 V 1,5 mm	V0	V0	V0	V0

REIVINDICACIONES

1. Masas de moldeo termoplásticas resistentes a la inflamación, que contienen

A) de 41,500 a 94,749 partes en peso al menos de un policarbonato aromático,

B) de 0,001 a 1,000 partes en peso al menos de un agente ignífugo, seleccionado del grupo de las sales alcalinas de derivados alifáticos/aromáticos de ácido sulfónico, sulfonamida y sulfonimida así como de las sales alcalinotérricas de derivados alifáticos/aromáticos de ácido sulfónico, sulfonamida y sulfonimida, perfluorobutanosulfato de sodio o de potasio, perfluorooctanosulfato de sodio o de potasio, 2,5-diclorobencenosulfato de sodio o de potasio, 2,4,5-triclorobencenosulfato de sodio o de potasio, metilfosfonato de sodio o de potasio, (2-feniletileno)-fosfonato de sodio o de potasio, pentaclorobenzoato de sodio o de potasio, 2,4,6-triclorobenzoato de sodio o de potasio, 2,4-diclorobenzoato de sodio o de potasio, fenilfosfonato de litio, hexafluoroaluminato de trisodio o de tripotasio, hexafluorotitanato de disodio o de dipotasio, hexafluorosilicato de disodio o de dipotasio, hexafluorozirconato de disodio o de dipotasio, pirofosfato de sodio o de potasio, metafosfato de sodio o de potasio, tetrafluoroborato de sodio o de potasio, hexafluorofosfato de sodio o de potasio, fosfato de sodio o de potasio o de litio,

C) de 0,20 a 1,50 partes en peso al menos de un terpolímero de alfa-olefina modificado con anhídrido libre de caucho,

D) de 5,0 a 40,0 partes en peso al menos de una fibra de vidrio,

E) de 0,00 partes en peso a 1,00 parte en peso al menos de un agente de desmoldeo,

F) de 0,05 partes en peso a 5,00 partes en peso al menos de un agente antigoteo,

G) de 0,0 - 10,0 partes en peso de otros aditivos habituales, seleccionados del grupo de los antioxidantes, estabilizadores térmicos, blanqueadores ópticos y agentes dispersores de luz,

en las que la suma de las partes en peso de los componentes A) a G) suman hasta 100 partes en peso.

2. Masas de moldeo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizadas porque** el componente D) está contenido en una proporción de 7,0 a 20,0 partes en peso.

3. Masas de moldeo de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizadas porque** el componente G) está contenido en una proporción de 0,20 a 3,0 partes en peso.

4. Masas de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizadas porque** el componente C) está contenido en una proporción de 0,40 a 0,60 partes en peso.

5. Masas de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** el anhídrido se selecciona del grupo que comprende anhídrido maleico, anhídrido ftálico, anhídrido fumárico y anhídrido itacónico así como sus mezclas.

6. Masas de moldeo de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizadas porque** el anhídrido es anhídrido maleico.

7. Masas de moldeo de acuerdo con las reivindicaciones 5 o 6, **caracterizadas porque** el terpolímero de alfa-olefina contiene módulos seleccionados del grupo que está constituido por etileno, 1-propeno, 1-buteno, 1-isobuteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, así como mezclas de estos.

8. Masas de moldeo de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizadas porque** el terpolímero modificado con anhídrido libre de caucho contiene

E1) del 90,0-98,0 % en peso de terpolímero y

E2) del 2,0-10,0 % en peso de anhídrido.

9. Masas de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** el terpolímero está constituido por módulos de etileno, 1-propeno y 1-octeno.

10. Masas de moldeo de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizadas porque** la parte olefínica E1) del terpolímero modificado con anhídrido **está caracterizada porque** la proporción de etileno es del 96,0-80,0 % en peso; la proporción de propileno es del 2,0-10,0 % en peso; y la proporción de octeno es del 2,0-10,0 % en peso.

11. Masas de moldeo de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** el terpolímero modificado con anhídrido libre de caucho tiene un peso molecular Mw de 2000-10 000 g/mol.

12. Masas de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** la fibra de vidrio es una fibra de vidrio cortada.

13. Masas de moldeo según la reivindicación 12, **caracterizadas porque** la fibra de vidrio cortada está fabricada de vidrio E o vidrio C, presenta un diámetro de fibra de 5 a 25 μm y las fibras de vidrio cortadas presentan antes de la

composición preferentemente una longitud de 3 mm a 6 mm.

- 5 14. Masas de moldeo según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizadas porque** el agente ignífugo se selecciona del grupo que comprende perfluorobutanosulfato de sodio y de potasio, perfluorooctanosulfato de sodio y de potasio, difenilsulfonsulfonato de sodio y de potasio y 2,4,6-triclorobenzoato de sodio y de potasio así como la sal de potasio de N-(p-tolilsulfonil)-p-toluenosulfimida y la sal de potasio de N-(N'-bencilaminocarbonil)-sulfanilimida.