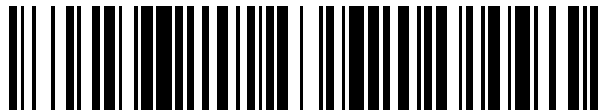


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 672**

51 Int. Cl.:

C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.02.2012 PCT/EP2012/052187**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.08.2012 WO12107514**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2012 E 12704508 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2017 EP 2673318**

54 Título: **Composiciones de moldeo de policarbonato termoplástico piroretardantes**

30 Prioridad:

11.02.2011 US 201161441766 P

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

17.11.2017

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (50.0%)
Alfred-Nobel-Str., 10
40789 Monheim am Rhein, DE y
COVESTRO LLC (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MEYER, ALEXANDER;
STANGE, BERIT y
CHUNG, JAMES, Y. J.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 642 672 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

Composiciones de moldeo de policarbonato termoplástico piroretardantes

Antecedentes

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere a composiciones de moldeo termoplásticas y, en particular, a composiciones de policarbonato piroretardantes.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 Las resinas con propiedades piroretardantes tienen una amplia gama de aplicaciones. Los campos típicos de tales resinas son los mercados electrónicos y eléctricos, por ejemplo, carcasas para EE, TV y carcasas de ordenador; otro campo de aplicación importante es también el sector del transporte. En el presente documento, estas resinas se usan, por ejemplo, para el revestimiento interior de trenes y aviones. Además de buenas propiedades piroretardantes, estas aplicaciones requieren que las propiedades ópticas, mecánicas, de impacto y térmicas se mantengan a un nivel alto. Esta combinación de propiedades no suele ser fácil de obtener. Mediante el uso de aditivos piroretardantes (RLL) típicos, las propiedades de piroretardante de las resinas se pueden ajustar al nivel deseado. Sin embargo, si se requiere una cantidad elevada de aditivo de RLL, normalmente se deterioran otras propiedades tales como las propiedades ópticas o mecánicas.

Los policarbonatos aromáticos, en general, muestran propiedades piroretardantes satisfactorias. Sin embargo, no cumplen los estrictos requisitos de clasificación de UL de piezas de paredes finas.

- 20 Para superar esta deficiencia, a menudo se añaden polímeros fluorados a la composición. Sin embargo, un inconveniente principal del uso de polímeros fluorados, tal como politetrafluoroetileno (PTFE), es que las propiedades ópticas y de impacto se deterioran significativamente en comparación con los policarbonatos piroretardantes sin polímeros fluorados.

Los arilsiloxanos, en general, son bien conocidos y los procedimientos para la síntesis de poliariilsiloxanos se describen en el documento EP-A 0398049.

- 25 La patente de Estados Unidos 5334672 describe composiciones que usan poliariilsiloxanos y poliéteres, poliésteres y poliimididas, mientras que no se desvelan composiciones con policarbonatos.

- 30 El documento US 6.727.302 desvela composiciones de policarbonato que contienen aceites y sales de silicona que conducen a propiedades piroretardantes mejoradas en combinación con buenas propiedades ópticas. Sin embargo, dado que el aceite de silicona es líquido, su uso tiene inconvenientes significativos en la producción industrial de las composiciones en comparación con un material sólido.

El documento JP 2007297447 desvela composiciones que contienen arilalquilsiliconas en combinación con PTFE. Estas composiciones no son aplicables cuando se necesitan buenas propiedades ópticas y mecánicas en combinación.

- 35 El documento JP 2003-049060 desvela composiciones de policarbonato que contienen siloxanos basados en fenoltaleína como aditivos de RLL en combinación con sales alcalinas. También se ha informado que los polímeros derivados de fenoltaleína tienen buenas propiedades de RLL (ejemplo descrito por Lin, M. S.; Pearce, E. M. en Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition (1981), 19(9), 2151-60). Sin embargo, se sabe que los siloxanos basados en fenoltaleína se degradan en un ambiente húmedo, formando especies de color fuerte como se describe en Steffen, Klaus Dieter, Angewandte Makromolekulare Chemie (1972), 24 21-33. Por el contrario, las composiciones descritas en la presente invención no están basadas en fenoltaleína.

El documento EP 1 188 792 A1 desvela una composición de resina de policarbonato resistente a la llama que comprende una resina de policarbonato aromático, una sal de metal alcalino de un ácido sulfónico aromático y un compuesto de silicona.

Sumario

- 45 Un objeto de la presente invención era desarrollar composiciones de policarbonato piroretardantes mejoradas que superaran las deficiencias mencionadas anteriormente.

En la presente invención se ha descubierto que este problema se puede resolver añadiendo siliconas específicas a las composiciones de policarbonato, en las que las siliconas son sinergistas retardantes de llama eficaces en combinación con sales piroretardantes.

- 50 La combinación de las siliconas con las sales piroretardantes dio como resultado composiciones de policarbonato que tenían buenas propiedades piroretardantes al tiempo que se retienen las propiedades ópticas y de impacto

requeridas.

De acuerdo con la presente invención se desvela una composición de moldeo termoplástica piroretardante como se define en las reivindicaciones. La composición comprende una resina de policarbonato aromático, de 0,01 a 0,8 % en peso de una sal, en la que la sal es una sal de metal alcalino o de metal alcalino térreo de ácido perfluoroalcanosulfónico, sulfimida aromática, ácido sulfónico aromático y de 0,5 a 10 % en peso de poli- y/u oligo- ariloxisiloxano (en el presente documento denominado ariloxisiloxano) como sinergista piroretardante. La composición de la invención se caracteriza porque su grado de inflamabilidad es mejor que el de la resina de policarbonato aromática que contiene únicamente sal inorgánica de un derivado de ácido sulfónico alifático o aromático, sulfonamida o sulfonimida de acuerdo con la norma UL-94 V, mientras que se mantienen las propiedades mecánicas y ópticas de las composiciones.

Descripción detallada de una realización preferente

En resumen, en comparación con las composiciones descritas en la técnica anterior, las composiciones de policarbonato que comprenden siloxanos y sales piroretardantes presentadas en la presente invención combinan los beneficios de una fácil manipulación, producción de bajo coste, buenas propiedades ópticas y mecánicas, así como buenas propiedades piroretardantes.

La composición de moldeo termoplástica de la invención comprende

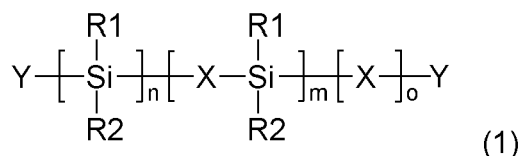
- a) resina de policarbonato aromático,
- b) de 0,01 a 0,8 % en peso de una sal inorgánica de un derivado de un ácido sulfónico alifático o aromático, sulfonamida o sulfonimida, y
- c) de 0,05 a 10 % de ariloxisiloxano de fórmula (1) a continuación como agente sinérgico piroretardante.

La composición de la invención se caracteriza porque su grado de inflamabilidad es mejor que el de la resina de policarbonato aromática que contiene únicamente sal inorgánica de un derivado de ácido sulfónico alifático o aromático, sulfonamida o sulfonimida de acuerdo con la norma UL-94 V, mientras que se mantienen las propiedades mecánicas y ópticas de las composiciones.

La cantidad de sal está presente, preferentemente, en una cantidad de 0,01 % en peso a 0,20 % en peso, más preferentemente de 0,01 % en peso a 0,15 % en peso y, más preferentemente, de 0,05 a 0,08 % en peso.

El ariloxisiloxano está presente de 0,05 % en peso a 10 % en peso, más preferentemente de 0,10 % en peso a 5,00 % en peso, incluso más preferentemente de 0,75 % en peso a 4,00 % en peso y de la forma más preferente de 1,00 a 3,00 % en peso.

Los ariloxisiloxanos adecuados en el contexto de la presente invención están representados por las siguientes sustancias de fórmula (1):



en la que

R1 y R2 representan independientemente fenilo y fenilo sustituido, preferentemente fenilo.

También preferentemente R1 y R2 son idénticos.

En el caso de los grupos fenilo sustituidos para R1 y R2, el grupo fenilo puede estar sustituido con hidrógeno, alquilo C1 a C18, alcoxi C1 a C18, Cl, Br o con fenilo o bencilo, preferentemente sustituido con hidrógeno o alquilo C1 a C12 y, más preferentemente, con hidrógeno o alquilo C1 a C8 como metilo o etilo.

En el caso de grupos fenilo sustituidos, los grupos 4-metil-, 2-metil- o 2,4-dimetilfenilo son los más preferentes.

X significa restos bisfenolato derivados de hidroquinona, 4,4'-dihidroxibifenilo (DOD), bis-(4-hidroxifenil)-sulfuro, bis-(4-hidroxifenil)-éter, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (Bisfenol A), 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenilpropano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-1-feniletano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,3-bis-[2-(4-hidroxifenil)-2propil]benzol, 2,2-Bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano y, más en concreto, 4,4'-dihidroxibifenilo (DOD).

Y indica hidrógeno, alcoxi de C1 a C9, feniloxi, alquilfeniloxi, preferentemente hidrógeno, alcoxi de C1 a C4-alcoxi, feniloxi, viniloxi, alquilfeniloxi C1-C4 y, más preferentemente, metoxi, etiloxi, propiloxi, butiloxi, isobutiloxi o feniloxi.

En una realización adicional, el resto feniloxi puede derivarse de compuestos feniloxi sustituidos.

En una realización especialmente preferente Y indica feniloxi.

n es 0 o 1,

m indica un número entero, preferentemente de 1 a 55, más preferentemente de 2 a 30, y particularmente preferentemente de 3 a 20.

5 o es 0 o 1;

con la condición de que el peso molecular del compuesto esté dentro de los límites dados a continuación.

El peso molecular promedio en peso del compuesto de fórmula (1) es 500-100000 g/mol analizado mediante GPC (cromatografía en gel con patrón de bisfenol-A). Se prefiere un peso molecular (Mw, peso molecular promedio en peso) de 1000-20000 y particularmente preferente 2000-8000 determinado mediante cromatografía en gel con bisfenol A estándar. Por ende, m, n y o en la fórmula (1) denotan un número entero y determinan el intervalo de pesos moleculares mencionado anteriormente.

10

Debido a la polidispersidad del compuesto de fórmula (1), es preferente que un extremo de las cadenas esté terminado por grupos terminales Y derivados de alcoxi C1-C4, feniloxi, alquilfeniloxi y el otro extremo está terminado por hidrógeno.

15

Las impurezas de residuos de alquilo que pueden estar presentes en las materias primas de silicona pueden incorporarse en el polímero sin afectar negativamente a la invención.

La fabricación de compuestos de fórmula (1) es conocida por un experto en la técnica. Los compuestos de fórmula (1) pueden obtenerse mediante la reacción de diclorosilanos con bisfenoles usando aminas como trietilamina como secuestrantes de ácidos. Esta reacción la describe Liaw y col., J. Polym. Sci, Part A: Polym Chem. 1999, Vol. 37, 4591-4595. Además, los dianilindifenilsilanos pueden hacerse reaccionar con dioles aromáticos. Esta reacción la describe Saegusa y col., Polym Sci Parte A: Polym Chem 1992, 30, 1402 y Curry y col., J. Appl. Polym. Sci. 1965, 9, 295.

20

Para obtener suficientes niveles de capuchón terminal, se añaden pequeñas cantidades de monoalcoholes alifáticos o compuestos monohidroxílicos aromáticos durante la reacción. Preferentemente se usan fenoles o fenoles sustituidos con alquilo o alcoholes alifáticos como isopropanol, propanol, etanol o metanol. Estos compuestos se utilizan en una cantidad de 0,1% en moles a 30,0 % en moles, preferentemente en una cantidad de 0,5 % en moles-30,0 % en moles en relación con la cantidad de diclorosilano usado.

25

Estos componentes se pueden añadir al principio, durante o al final de la reacción. En una realización adicional de la invención, el polisiloxano se precipitará utilizando los compuestos monohidroxi mencionados anteriormente. Mediante este procedimiento también se pueden obtener compuestos de fórmula (1).

30

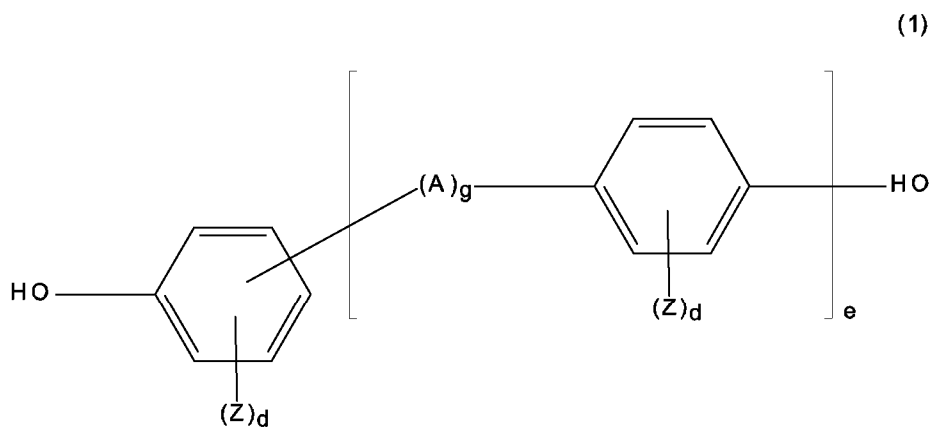
Las resinas de policarbonato adecuadas para preparar las composiciones de la presente invención son homopolicarbonatos y copolicarbonatos y mezclas de los mismos.

Los policarbonatos tienen generalmente un peso molecular promedio en peso de 10.000 a 200.000, preferentemente de 20.000 a 80.000 (determinado mediante GPC [cromatografía de permeación en gel] con policarbonato estándar) y su índice de fluidez, según la norma ASTM D-1238 a 300 °C, 1,2 kg, es de aproximadamente 1 a aproximadamente 65 g/10 min, preferentemente de aproximadamente 2 a 15 g/10 min. Se pueden preparar, por ejemplo, mediante el procedimiento de interfase difásico conocido a partir de un derivado de ácido carbónico tal como fosgeno y compuestos dihidroxilados mediante policondensación o mediante transesterificación (H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, Nueva York, Nueva York, 1964, incorporado en el presente documento por referencia).

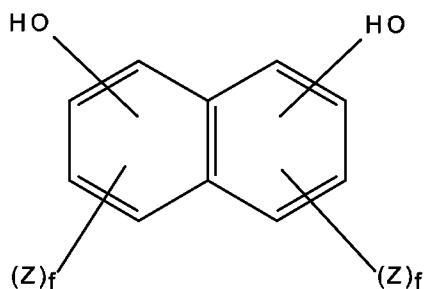
35

40

En la presente invención, los compuestos dihidroxílicos adecuados para la preparación de los policarbonatos de la invención se adaptan a las fórmulas estructurales (1) o (2),

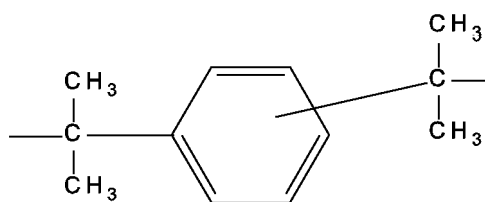


(2)



en la que

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



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

Entre los compuestos dihidroxi útiles en la práctica de la invención se incluyen hidroquinona, resorcinol, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, bis-(hidroxifenil)-sulfuros, bis-(hidroxifenil)-sulfonas y α,α-bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos, así como sus compuestos alquilados nucleares. Estos y otros compuestos dihidroxi aromáticos adecuados se describen, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos 5.105.004; 5.126.428; 5.109.076; 5.104.723; 5.086.157; 3.028.356; 2.999.835; 3.148.172; 2.991.273; 3.271.367; y 2.999.846. Ejemplos adicionales de bisfenoles adecuados son 2,2-bis-(4 hidroxifenil)-propano (bisfenol A), 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metil-butano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, α,α'-bis-(4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno, 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfuro, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfóxido, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfona, dihidroxi-benzofenona, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-ciclohexano, α,α'-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno y 4,4'-sulfonildifenol.

Ejemplos de bisfenoles aromáticos particularmente preferidos son 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-tri-metilciclohexano.

El bisfenol más preferente es 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A).

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

Entre las resinas adecuadas en la práctica de la invención se incluyen policarbonato basado en fenoltaleína, copolicarbonatos y terpolycarbonatos, tal como se describen en las patentes de Estados Unidos 3.036.036 y 4.210.741. Los policarbonatos de la invención también pueden ramificarse condensando en ellos pequeñas cantidades, preferentemente de 0,05 a 2,0 % en moles (con relación a los bisfenoles) de compuestos polihidroxílicos.

10 Los policarbonatos de este tipo se han descrito, por ejemplo, en la patente de Estados Unidos 3.544.514. Los siguientes son algunos ejemplos de compuestos de polihidroxilo que pueden usarse para este fin: floroglucinol; 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-(4,4'-dihidroxidifenil)]-ciclohexil-propano; 2,4-bis-(4-hidroxi-1-isopropilidín)-fenol; 2,6-bis-(2'-dihidroxi-5'-metilbencil)-4-metilfenol; ácido 2,4-dihidroxibenzoico; 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano y 1,4-bis-(4,4'-dihidroxitriifenilmetil)-benceno. Algunos de los otros compuestos polifuncionales son ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido trimésico, cloruro cianúrico y 3,3-bis-(4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

Además del procedimiento de policondensación mencionado anteriormente, otros procedimientos para la preparación de los policarbonatos de la invención son policondensación en una fase homogénea y transesterificación. Los procedimientos adecuados se desvelan en las patentes de Estados Unidos 3.028.365; 2.999.846; 3.153.008; y 2.991.273.

20 Los procedimientos preferentes para la preparación de policarbonatos son el procedimiento de policondensación interfacial o de fusión.

Pueden usarse otros procedimientos de síntesis en la formación de los policarbonatos de la invención, tal como se desvela en la patente de Estados Unidos 3.912.688.

Se conoce una resina de policarbonato adecuada en la práctica de la invención y su estructura y procedimientos de preparación se han desvelado, por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos 3.030.331; 3.169.121; 3.395.119; 3.729.447; 4.255.556; 4.260.731; 4.369.303 y 4.714.746. La resina de policarbonato preferente en el presente contexto no contiene en su estructura molecular ni halógeno ni unidades derivadas de tioldifenol.

30 La composición de la invención puede contener adicionalmente uno o más aditivos funcionales convencionales, tales como agentes antiestáticos, antioxidantes, lubricantes, agentes desmoldeantes, colorantes, abrillantadores ópticos y estabilizantes UV.

Los absorbentes de UV adecuados incluyen hidroxibenzofenonas, hidroxibenzotriazoles, hidroxibenzotriazinas, cianoacrilatos, oxanilidas y benzoxazinonas.

35 Los estabilizantes adecuados incluyen carbodiimidas, tales como bis-(2,6-diisopropilfenil)carbodiimida y policarbodiimidas; estabilizantes de luz de amina impedida; fenoles impedidos (tales como, Irganox 1076 (número CAS 2082-79-3), Irganox 1010 (número CAS 6683-19-8); fosfitos (tales como Irgafos 168, número CAS 31570-04-4; Sandostab P-EPQ, número CAS 119345-01-6; Ultrinox 626, número CAS 26741-53-7; Ultrinox 641, número CAS 161717-32-4; Doverphos S-9228, número CAS 154862-43-8), trifenilfosfina y ácido fosforoso.

40 Los estabilizantes hidrolíticos adecuados incluyen epóxidos tales como Joncryl ADR-4368-F, Joncryl ADR-4368-S, Joncryl ADR-4368-L, resina epoxídica cicloalifática ERL-4221 (número CAS 2386-87-0).

Dichos aditivos estabilizantes son conocidos en la técnica y se desvelan en trabajos de referencia estándar tales como "Plastics Additives Handbook", 5ª edición, editado por H. Zweifel, Hanser Publishers incorporado en el presente documento por referencia.

45 Los aditivos se pueden usar en cantidades efectivas, preferentemente de 0,01 a un total de aproximadamente 30,00% con respecto al peso total de la composición de policarbonato. La composición de moldeo de la invención es adecuada para artículos por cualquiera de los procedimientos termoplásticos, incluyendo moldeo por inyección y extrusión.

50 Las sales piroretardantes adecuadas de acuerdo con la presente invención son sales de metal alcalino y metal alcalinotérreo de ácido sulfónico alifático o aromático, sulfonamida alifática o aromática o sulfonimida alifática o aromática.

preferentemente, las sales piroretardantes se seleccionan del grupo que comprende perfluorobutanosulfonato de sodio, perfluorobutanosulfonato de potasio, perfluorometilbutanosulfonato de sodio, perfluorometilbutanosulfonato de

potasio, perfluorometanosulfonato de sodio, perfluorometanosulfonato de potasio, perfluoroetanosulfonato de sodio, perfluoroetanosulfonato de potasio, perfluoropropanosulfonato de sodio, perfluoropropanosulfonato de potasio, perfluorohexanosulfonato de sodio, perfluorohexanosulfonato de potasio, perfluoroheptanosulfonato de sodio, perfluoroheptanosulfonato de potasio, perfluorooctanosulfonato de sodio, perfluorooctanosulfonato de potasio, perfluorobutanosulfonato de tetraetilamonio y perfluorobutanosulfonato de tetraetilamonio, difenilsulfona-sulfonato de potasio, 2,5-diclorobencenosulfonato de sodio, 2,5-diclorobencenosulfonato de potasio, 2,4,5-triclorobencenosulfonato de sodio, 2,4,5-triclorobencenosulfonato de potasio, difenilsulfona-sulfonato de sodio, difenilsulfona-sulfonato de potasio, 2-formilbencenosulfonato de sodio, 2-formilbencenosulfonato de potasio, (N-bencenesulfonyl)-bencenosulfonamida de sodio, (N-bencenesulfonyl)-bencenosulfonamida de potasio y sodio, sal de potasio de N-(p-tolilsulfonyl)-p-toluenosulfimida, sal de potasio de N-(N'-bencilaminocarbonyl)-sulfanilimida y mezclas de los mismos.

Son particularmente preferentes perfluorobutanosulfonato de sodio, perfluorobutanosulfonato de potasio, perfluorooctanosulfonato de sodio, perfluorooctanosulfonato de potasio, difenilsulfona-sulfonato de sodio, difenilsulfona-sulfonato de potasio y sal de potasio de N-(p-tolilsulfonyl)-p-toluenosulfimida.

Es más preferente nona-flúor-1-butanosulfonato de potasio.

Sección experimental

Se prepararon composiciones de acuerdo con la invención y se evaluaron sus propiedades como se describe a continuación. Los componentes indicados enumerados en la tabla, las cantidades anotadas en porcentaje en peso, se procesaron convencionalmente y los especímenes de ensayo se moldearon siguiendo procedimientos y prácticas convencionales. La constitución de las composiciones de ejemplo y sus propiedades se muestran en las tablas siguientes.

Determinaciones ópticas:

Las determinaciones de turbidez y transmisión se realizaron de acuerdo con la norma ISO 13468. El índice de amarilleamiento YI se midió de acuerdo con la norma ASTM E313.

25 Criterios de clasificación del procedimiento de ensayo UL

La resistencia a la llama de los plásticos se determina mediante el procedimiento UL94V (a este respecto, véase

- a) "Prueba de inflamabilidad de materiales plásticos para partes en dispositivos y aparatos", S14 ff, Northbrook 1998;
- b) J. Troitzsch, "International Plastics Flammability Handbook", S. 346 ff., Hanser Verlag, Munich 1990),

que se utiliza extensivamente en el campo eléctrico/electrónico. Utilizando este procedimiento se determinan los tiempos de poscombustión y el comportamiento de goteo de los especímenes de la norma ASTM. Para un material plástico ignífugo que debe clasificarse según la clasificación de inflamabilidad UL94 V-0, se deben cumplir los siguientes criterios: para un conjunto de 5 especímenes de ensayo según la norma ASTM (dimensiones: 127 x 12,7 x X, siendo X = grosor del barra de prueba, por ejemplo 3,0; 2,8; 2,6; 2,4 mm) todos los especímenes deben exhibir un tiempo de poscombustión no superior a 10 segundos después de dos tiempos de aplicación de la llama de 10 segundos de una llama abierta de una altura definida. La suma de los tiempos de poscombustión para 10 igniciones de 5 especímenes no debe ser superior a 50 segundos. Por otra parte, el espécimen de ensayo de que se trate no debe presentar un comportamiento de goteo por combustión, combustión completa o luminiscencia durante más de 30 segundos. La clasificación UL94V1 requiere que el individuo los tiempos poscombustión no son superiores a 30 segundos y que la suma del tiempo de poscombustión después de 10 igniciones de 5 especímenes no es superior a 250 segundos. El tiempo de luminiscencia total no debe ser superior a 250 segundos. Los criterios restantes son idénticos mencionados anteriormente. A un material se le asigna una clasificación de inflamabilidad de UL94 V-2 si presenta un comportamiento de goteo por combustión, pero cumple todos los demás criterios de UL94 V-1.

Propiedades reológicas:

La determinación de MVR se llevó a cabo según la norma ASTM D1238 MVR (300 °C/1,2 kg).

Preparación de polidifenilsiloxano basado en grupos metoxi-terminales que contienen dihidroxil bifenilo.

En un hervidor se introducen 931 g (5,0 moles) de 4,4"-dihidroxibifenilo bajo atmósfera de nitrógeno en 10 litros de toluol absoluto. A esta solución se añaden 1113 g (10,8 moles) de trietilamina recién destilada disuelta en 5 litros de toluol. La solución se calienta hasta 80 °C y se agita a esta temperatura. Mediante goteo se añaden lentamente 1344 g (5.2 mol) de difenildiclorosilano a la mezcla de reacción (aproximadamente 1 hora). La mezcla de reacción se agita durante aproximadamente 12 horas a esta temperatura. A continuación se deja enfriar y el clorhidrato se separa por medio de un filtro de succión. El filtrado se pone en aproximadamente 100 litros de metanol y el producto precipita. El producto bruto se separa por filtración, se seca y se disuelve en una mezcla de diclorometano y tetrahidrofurano (6:1). Esta mezcla se precipita en metanol. El producto precipitado se retira mediante succión, se vuelve a lavar con

metanol y se seca a 40 °C en un armario de secado al vacío. Se obtienen 977 g de un sólido blanco. El peso molecular del producto es igual a $M_w = 3.600$ g/mol (GPC, usando bisfenol A como patrón) En la RMN de 1H , el singlete indica la presencia de grupos metoxi-terminales a 3,65 ppm.

5 Se prepararon composiciones de acuerdo con la invención y se evaluaron sus propiedades. La constitución de las composiciones de ejemplo y sus propiedades se muestran en las tablas siguientes.

En la preparación de las composiciones se utilizaron los siguientes componentes:

Policarbonato (denominado a continuación PC): Makrolon 2608, un homopolicarbonato basado en bisfenol-A, un producto de Bayer Polymers, que tiene un índice de fluidez de 10 g/10 min. como se determinó a 300 °C/1,2 kg de carga de acuerdo con la norma ASTM D1238.

10 Policarbonato en polvo (denominado a continuación PCP): Makrolon 3108, un homopolicarbonato basado en bisfenol-A, un producto de Bayer Polymers, que tiene un índice de fluidez de 6 g/10 min. como se determinó a 300 °C/1,2 kg de carga de acuerdo con la norma ASTM D1238.

Se introdujo ariloxisiloxano (denominado A a continuación en la Tabla 1) EN las composiciones en forma de polvo.

15 C4 (nona-flúor-1-butanosulfonato de potasio) es un producto de Lanxess disponible con el nombre comercial de Bayowet ® C4.

Las composiciones se prepararon por medios convencionales y procedimientos rutinarios que son bien conocidos en la técnica.

20 Las composiciones en los ejemplos y los ejemplos comparativos 1 a 3 se producen mediante la adición de 10 % en peso de una mezcla en polvo constituida por Makrolon® 3108 (PCP) en polvo que contiene la sal y el componente A como se especifica en los ejemplos hasta un 90 % en peso de pellas de Makrolon® (PC) para producir las composiciones especificadas en los ejemplos, en los que las cantidades en % en peso se añaden hasta 100 % y se refieren al peso de la composición total. Las composiciones de acuerdo con la presente invención se combinan en un dispositivo que comprende una unidad de dosificación para los componentes, un mezclador de doble tornillo corrotatorio (ZSK 25 de Werner & Pfleiderer) que tiene un diámetro de tornillo de 25 mm, una boquilla perforada para extruir las hebras fundidas, un baño de agua para enfriar y solidificar las hebras, y un peletizador.

Tabla 1

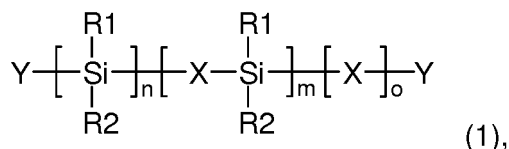
	1 (control)	2	3
PC, % en peso	90,00	90,00	90,00
PCP, % en peso	9,94	8,94	6,94
C4, % en peso	0,06	0,06	0,06
A, % en peso	0,00	1,00	3,00
Resistencia al impacto, Izod con muesca, ISO180/4a, 23 °C	81	83	82
Δ Transmisión	0	0	1,6
Δ Turbidez	0	0	0
Δ índice de amarilleamiento	0	0,3	2,5
Retardancia de llama			
UL94-V @ 3,0 mm	V0	V0	V0
UL94-V @ 2,8 mm	V2	V1	V0
UL94-V @ 2,6 mm	V2	V1	V0
UL94-V @ 2,4 mm	V2	V2	V1

30 Los resultados mostrados en la Tabla 1 demuestran la retardancia de llama mejorada que caracteriza A las composiciones de la invención. los valores Δ se calcularon con relación a los valores del ejemplo comparativo 1 (sin arilsiloxano). A saber, los datos generados muestran que, en comparación con las composiciones descritas en la técnica anterior sin un arilsiloxano, las composiciones de policarbonato que comprenden siloxanos y sales piroretardantes presentadas en la presente invención combinan los beneficios de una fácil manipulación, producción de bajo coste, buenas propiedades ópticas (la transmisión es 1,6 en comparación con un control de 0; el amarilleamiento es de 0,3 o 2,5 en comparación con 0 para el control; y la turbidez permanece sin cambios a pesar de la adición de arilsiloxano) y las propiedades mecánicas (muesca, norma ISO180/4a a 23 °C es al menos 1 % mayor que el control), así como buenas propiedades de retardancia de llama (medición de la retardancia de llama de V1 o V0 en UL 94-V a 2,8 mm o UL94V a 2,6 mm).

REIVINDICACIONES

1. Una composición de moldeo termoplástica que comprende

- a) una resina de policarbonato aromático,
 b) de 0,01 a 0,8 % en peso de una sal inorgánica de un derivado de un ácido sulfónico alifático o aromático, sulfonamida o sulfonimida,
 c) de 0,05 a 10 % en peso de un poli- y/o oligo -ariloxisiloxano de fórmula (1)



en la que

- R1 y R2 representan independientemente fenilo y/o fenilo sustituido,
 X indica un resto bisfenolato derivado de hidroquinona, 4,4'-dihidroxibifenilo, bis-(4-hidroxifenil)-sulfuro, bis-(4-hidroxifenil)-éter, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenilpropano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-1-feniletano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,3-bis-[2-(4-hidroxifenil)-2propil]benzol, 2,2-Bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano,
 Y indica hidrógeno, alcoxi C₁C₉-, feniloxi-, viniloxi- y alquilfeniloxi,
 n es 0 o 1,
 m indica un número entero,
 o es 0 o 1,

y el peso molecular promedio en peso, según se analiza mediante cromatografía de permeación de gel con patrón de bisfenol-A, de dicho ariloxisiloxano de fórmula (1) es de 500 a 100000 g/mol,

y en el que todo el % es relativo al peso de la composición.

2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que R1 y R2 de fórmula (1) son fenilo.

3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que X en la fórmula (1) indica un resto 4,4'-dihidroxibifenilo.

4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que X significa un resto 4,4'-dihidroxidifenilo e Y indica feniloxi y n = 1 y o = 1 y m es de 1 a 55.

5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 4, en la que en la fórmula (1), un primer Y indica feniloxi y otro Y indica hidrógeno.

6. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poli y/u oligo-ariloxisiloxano de fórmula (1) está presente en una cantidad de 0,10 a 5,00 % en peso.

7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poli y/u oligo-ariloxisiloxano de fórmula (1) está presente en una cantidad de 1,00 a 3,00 % en peso.

8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la sal (b) está presente en una cantidad de 0,01 a 0,15 % en peso.

9. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la sal (b) está presente en una cantidad de 0,05 a 0,10 % en peso.

10. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el peso molecular promedio en peso del componente c) es de 1000 a 20000 g/mol.

11. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poli y/u oligo-ariloxisiloxano de fórmula (1) tiene al menos un grupo terminal seleccionado del grupo que consiste en radicales feniloxi, alquilfeniloxi, metiloxi, etiloxi y propiloxi.

12. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la sal (b) es al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en perfluorobutanosulfonato de sodio, perfluorobutanosulfonato de potasio, perfluorometilbutanosulfonato de sodio, perfluorometilbutanosulfonato de potasio, perfluorometanosulfonato de sodio, perfluorometanosulfonato de potasio, perfluoroetanosulfonato de sodio, perfluoroetanosulfonato de potasio, perfluoropropanosulfonato de sodio, perfluoropropanosulfonato de potasio, perfluoroheptanosulfonato de sodio, perfluoroheptanosulfonato de potasio, perfluorobutanosulfonato de tetraetilamonio y perfluorobutanosulfonato de tetraetilamonio y difenilsulfonasulfonato de

potasio.

13. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la sal (b) es nona-flúor-1-butanosulfonato de potasio.

14. Un artículo de fabricación que comprende la composición de acuerdo con la reivindicación 1.