(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 667 345**

(51) Int. Cl.:

C08K 5/103 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2015** **E 15175789 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018** **EP 3115408**

(54) Título: **Mejora de la capacidad de flujo de composiciones de policarbonato térmicamente conductoras**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.05.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

HEUER, HELMUT WERNER;
WEHRMANN, ROLF;
BOUMANS, ANKE y
ERKELENZ, MICHAEL

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 667 345 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

Mejora de la capacidad de flujo de composiciones de policarbonato térmicamente conductoras

La presente invención se refiere a composiciones de policarbonato térmicamente conductoras con capacidad de flujo mejorada.

Por “composiciones de policarbonato” en el sentido de acuerdo con la invención se entiende aquellas composiciones cuyo componente polimérico principal es policarbonato.

Las composiciones de policarbonato térmicamente conductoras se usan en particular en la industria eléctrica y electrónica para la gestión del calor, por ejemplo para sumideros de calor, disipadores de calor o carcasas en el sector de LED, para revestimientos de bobinas o carcasas de discos duros u otras memorias masivas, soportes de circuitos en aplicaciones MID tridimensionales o en la tecnología de construcción y conexión para la disipación de calor de piezas de construcción electrónicas.

La conductividad térmica de composiciones de policarbonato puede conseguirse mediante la adición de una carga térmicamente conductora, habitualmente un grafito, en particular un grafito expandido. Mediante la cantidad de adición de grafito necesaria para la obtención de una conductividad térmica relevante, son sin embargo las viscosidades de fusión de las composiciones tan altas que es necesario para un procesamiento de las composiciones la adición de un mejorador de flujo.

En particular para piezas de carcasa de pared delgada es necesaria una baja viscosidad de fusión, para que puedan realizarse piezas de construcción con grosor de pared uniforme. Las bajas viscosidades de fusión son esenciales además en la realización de piezas de construcción de una sola parte de estructura más compleja de un material.

De manera convencional se usa para la mejora del flujo difosfato de bisfenol A (BDP), y de hecho en cantidades de hasta más del 10 % en peso, para conseguir el efecto deseado. Debido a ello se reduce mucho sin embargo la estabilidad de conformación en caliente, lo que repercute desventajosamente en las propiedades de piezas de construcción.

Por consiguiente, el objetivo de la presente invención era en particular mejorar la capacidad de flujo de composiciones de policarbonato térmicamente conductoras con una buena estabilidad de masa fundida y facilitar correspondientes composiciones de policarbonato.

Sorprendentemente se encontró ahora que este objetivo se soluciona mediante el uso de ésteres de diglicerol en composiciones de policarbonato térmicamente conductoras, que contiene grafito.

El objetivo se soluciona además mediante composiciones de policarbonato, que contiene

A) del 20 % al 94,8 % en peso, preferentemente del 60 % al 89,8 % en peso, de manera especialmente preferente del 65 % al 85 % en peso de policarbonato aromático,
B) del 5 % al 40 % en peso, preferentemente del 10 % al 35 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 % al 35 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 20 % al 25 % en peso de grafito y
C) del 0,2 % en peso al 3,0 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 2,5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,2 % al 2,0 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 0,2 % al 1,8 % en peso de éster de diglicerol.

En una forma de realización no están contenidos componentes adicionales.

Las composiciones de policarbonato, a las que se añadió éster de diglicerol, muestran buenas estabilidades en masa fundida con propiedades reológicas mejoradas, y de hecho un caudal volumétrico de fusión (MVR) más alto, determinado según la norma DIN EN ISO 1133 (a una temperatura de prueba de 300 ºC, masa de 1,2 kg, norma DIN EN ISO 1133-1:2012-03) y una viscosidad de fusión mejorada, determinada según la norma ISO 11443 (ISO 11443:2014-04), en comparación con las correspondientes composiciones que contienen por lo demás los mismos componentes excepto el éster de diglicerol. A este respecto se caracterizan las composiciones además por una buena estabilidad frente al conformado en caliente, que puede medirse por medio de la temperatura de transición vítrea, que se determina por medio de DSC (en el 2º calentamiento, velocidad de calentamiento: 20 K/min).

Las composiciones de policarbonato de acuerdo con la invención pueden contener otros aditivos habituales. Otros aditivos habituales son por ejemplo agentes de desmoldeo, estabilizadores térmicos y/o estabilizadores de transesterificación, agentes ignífugos, agentes anti-goteo, antioxidantes, pigmentos inorgánicos, negro de carbón, colorantes y/o cargas inorgánicas tales como dióxido de titanio, silicatos, talco y/o sulfato de bario.

Preferentemente, las composiciones de acuerdo con la invención además de los componentes A a C y de uno o varios de los componentes agentes de desmoldeo, estabilizadores térmicos y/o estabilizadores de transesterificación, agentes ignífugos, agentes anti-goteo, antioxidantes, pigmentos inorgánicos, negro de carbón, colorantes y/o cargas inorgánicas tales como dióxido de titanio, silicatos, talco y/o sulfato de bario no contienen componentes adicionales.

Aún más preferentemente, tales composiciones de policarbonato están constituidas por

A) del 74,0 % al 85,0 % en peso de policarbonato aromático,
B) del 5 % al 25 % en peso de grafito,
C) del 0,2 % al 2,0 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 1,8 % en peso de éster de diglicerol,
D) opcionalmente hasta el 1,0 % en peso de estabilizador térmico y/o estabilizador de transesterificación y/o
E) opcionalmente hasta el 10,0 % en peso de otro aditivo o varios aditivos adicionales del grupo de los agentes de desmoldeo, agentes ignífugos, agentes anti-goteo, antioxidantes, de los pigmentos inorgánicos, negro de carbón, colorantes y/o de las cargas inorgánicas tales como dióxido de titanio, silicatos, talco y/o sulfato de bario.

De manera especialmente preferente contienen las composiciones de policarbonato

A) del 74,0 % en peso al 79,6 % en peso de policarbonato aromático,
B) del 20 % al 25 % en peso de grafito,
C) del 0,2 % al 1,8 % en peso de éster de diglicerol,
D) opcionalmente hasta el 1,0 % en peso de estabilizador térmico y/o estabilizador de transesterificación y/o
E) opcionalmente hasta el 10,0 % en peso de otro aditivo o varios aditivos adicionales del grupo de los agentes de desmoldeo, agentes ignífugos, agentes anti-goteo, antioxidantes, de los pigmentos inorgánicos, negro de carbón, colorantes y/o de las cargas inorgánicas tales como dióxido de titanio, silicatos, talco y/o sulfato de bario.

Las composiciones muy especialmente preferentes no contienen componentes adicionales, o sea están constituidas por estos componentes A) a E).

En el caso de estas composiciones aún más preferentes o bien especialmente preferentes se usa como éster de diglicerol preferentemente éster monolaurílico de diglicerol, eventualmente con otros ésteres de diglicerol. Preferentemente se usa en las composiciones de acuerdo con la invención grafito expandido.

Las composiciones, en las que se mejora de manera de acuerdo con la invención la capacidad de flujo, se usan preferentemente para la fabricación de piezas moldeadas. Debido a la capacidad de flujo mejorada son adecuadas éstas especialmente para la fabricación de piezas de construcción delgadas.

Las viscosidades de fusión de las composiciones dependen mucho de la cantidad del grafito usado. Con cantidad creciente aumenta también la viscosidad de fusión con distintas velocidades de cizallamiento, determinada según la norma ISO 11443 (disposición cono-placa, norma ISO 11443:2014-04). Las viscosidades de fusión determinadas a 340 ºC y una velocidad de cizallamiento de 1000 1/s se encuentran preferentemente por debajo de 300 Pa·s, más preferentemente por debajo de 200 Pa·s.

Las partes constituyentes individuales de las composiciones de acuerdo con la invención están explicadas aún en más detalle a continuación:

Componente A

Por “policarbonato” se entiende de acuerdo con la invención tanto homopolicarbonatos como también policarbonatos. A este respecto pueden ser los policarbonatos de manera conocida lineales o ramificados. De acuerdo con la invención pueden usarse también mezclas de policarbonatos.

Una parte, hasta el 80 % en mol, preferentemente del 20 % en mol al 50 % en mol, de los grupos carbonato en los policarbonatos usados de acuerdo con la invención pueden estar sustituidos por grupos éster de ácido carboxílico aromáticos. Los policarbonatos de este tipo, que contienen incorporados en la cadena molecular tanto restos de ácido del ácido carbónico como también restos de ácido de ácidos dicarboxílicos aromáticos, se designan como poliestercarbonatos aromáticos. Éstos se subordinan en el contexto de la presente invención por el término de los policarbonatos aromáticos, termoplásticos.

La sustitución de los grupos carbonato por los grupos éster de ácido dicarboxílico aromáticos se realiza esencialmente de manera estequiométrica y también de manera cuantitativa, de modo que la proporción molar de los asociados de reacción se encuentre también en el poliestercarbonato acabado. La incorporación de los grupos éster de ácido dicarboxílico aromáticos puede realizarse tanto de manera estadística como también a modo de bloque.

Los policarbonatos termoplásticos incluyendo los poliestercarbonatos aromáticos, termoplásticos tienen pesos moleculares promedio M_w (determinado mediante medición de la viscosidad relativa a 25 ºC en CH_2Cl_2 y una concentración de 0,5 g por 100 ml de CH_2Cl_2) de 20.000 g/mol a 32.000 g/mol, preferentemente de 23.000 g/mol a 31.000 g/mol, en particular de 24.000 g/mol a 31.000 g/mol.

La preparación de los policarbonatos, que están contenidos en las composiciones, a las que se añade éster de diglicerol para la mejora de la capacidad de flujo, se realiza de manera conocida a partir de difenoles, derivados de ácido carbónico, eventualmente agentes interruptores de la cadena y ramificadores.

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

La preparación de policarbonatos aromáticos se realiza por ejemplo mediante reacción de difenoles con haluros de ácido carbónico, preferentemente fosgeno, y/o con dihaluros de ácido dicarboxílico aromáticos, preferentemente dihaluros de ácido bencenodicarboxílico, según el procedimiento de superficie límite de fases, eventualmente usando agentes interruptores de la cadena y eventualmente usando agentes ramificadores trifuncionales o de funcionalidad superior, sustituyéndose para la preparación de los poliestercarbonatos una parte de los derivados de ácido carbónico por ácidos dicarboxílicos aromáticos o derivados de los ácidos dicarboxílicos, y en efecto en cada caso conforme a las unidades estructurales de carbonato que van a sustituirse en los policarbonatos aromáticos por unidades estructurales de éster de ácido dicarboxílico aromáticas. También es posible una preparación a través de un procedimiento de polimerización en masa fundida mediante reacción de difenoles con por ejemplo carbonato de difenilo.

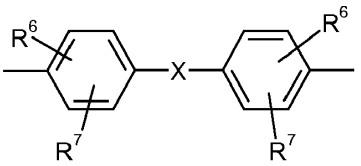
Los compuestos de dihidroxiarilo adecuados para la preparación de policarbonatos son aquellos de fórmula (2)

HO-Z-OH (2),

en la que

Z es un resto aromático con 6 a 30 átomos de C, que puede contener uno o varios núcleos aromáticos, puede estar sustituido y puede contener restos alifáticos o cicloalifáticos o bien alquilarilos o heteroátomos como miembros de puente.

Preferentemente, Z en la fórmula (2) representa un resto de fórmula (3)



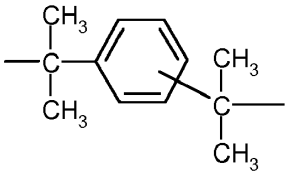
(3),

en la que

R^6 y R^7 independientemente entre sí representan H, alquilo C_1 a C_{18}, alcoxi C_1 a C_{18}, halógeno tal como Cl o Br o representan en cada caso eventualmente arilo o aralquilo sustituido, preferentemente representan H o alquilo C_1 a C_{12}, de manera especialmente preferente representan H o alquilo C_1 a C_8 y de manera muy especialmente preferente representan H o metilo y

X representa un enlace sencillo, $-SO_2-$, -CO-, -O-, -S-, alquileno C_1 a C_6, alquilideno C_2 a C_5 o cicloalquilideno C_5 a C_6, que puede estar sustituido con alquilo C_1 a C_6, preferentemente metilo o etilo, además representa arileno C_6 a C_{12}, que puede estar condensador eventualmente con otros anillos aromáticos que contienen heteroátomos.

Preferentemente, X representa un enlace sencillo, alquileno C_1 a C_5, alquilideno C_2 a C_5, cicloalquilideno C_5 a C_6, -O-, -SO-, -CO-, -S-, $-SO_2-$ o representa un resto de fórmula (3a)



(3a).

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, α-α'-bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos, ftalimidinas derivadas de derivados de isatina o fenolftaleína así como sus compuestos alquilados en el núcleo, arilados en el núcleo y halogenados en el núcleo.

Los difenoles preferentes son 4,4’-dihidroxidifenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A), 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno, 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, dimetil-bisfenol A, 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 y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

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

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 2 036 052, 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 policarbonatoss, 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 sólo un difenol, en el caso de los copolicarbonatos se usan varios difenoles. Los difenoles usados, como también todos los otros productos químicos y coadyuvantes añadidos a la síntesis, pueden estar contaminados con las impurezas que proceden de su propia síntesis, manipulación y almacenamiento. Sin embargo es deseable trabajar con materias primas a ser posible puras.

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

Los agentes interruptores de cadena adecuados que pueden usarse en la preparación de los policarbonatos, son monofenoles. Los monofenoles adecuados son por ejemplo el propio fenol, alquilfenoles tales como cresoles, p-terc-butilfenol, cumilfenol así como sus mezclas.

Los agentes interruptores de cadena preferentes son los fenoles que están monosustituidos o polisustituidos con restos alquilo C_1 a C_{30}, lineales o ramificados, preferentemente no sustituidos o sustituidos con terc-butilo. Los agentes interruptores de cadena especialmente preferentes son fenol, cumilfenol y/o p-terc-butilfenol.

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 aquellos con tres o más de tres grupos OH fenólicos.

Los agentes ramificadores adecuados son por ejemplo 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,4-bis-(4-hidroxifenilisopropil)-fenol, 2,6-bis-(2-hidroxi-5'-metil-bencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, tetra-(4-(4-hidroxifenilisopropil)-fenoxi)-metano y 1,4-bis-((4',4”-dihidroxitrifenil)-metil)-benceno y 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

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 a los moles de difenoles usados en cada caso.

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.

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.

Los modos de preparación preferentes de los policarbonatos que van a usarse de acuerdo con la invención, incluyendo los poliestercarbonatos, son el procedimiento de superficie límite conocido y el procedimiento de transesterificación en masa fundida conocido (véanse por ejemplo los documentos WO 2004/063249 A1, WO 2001/05866 A1, WO 2000/105867, US 5.340.905 A, US 5.097.002 A, US-A 5.717.057 A).

Para la incorporación de aditivos se usa el componente A preferentemente en forma de polvos, granulados o de mezclas de polvos y granulados.

Como policarbonato puede usarse también una mezcla de distintos policarbonatos, por ejemplo de los policarbonatos A1 y A2:

La cantidad del policarbonato aromático A1 asciende preferentemente, con respecto a la cantidad total de policarbonato, a del 25,0 % al 85,0 % en peso, preferentemente a del 28,0 % al 84,0 % en peso, de manera especialmente preferente a del 30,0 % al 83,0 % en peso, siendo este policarbonato aromático a base de bisfenol A con un caudal volumétrico de fusión MVR preferente de 7 a 15 cm^3/10 min, más preferentemente con un caudal volumétrico de fusión MVR de 8 a 12 cm^3/10 min y de manera especialmente preferente con un caudal volumétrico de fusión MVR de 8 a 11 cm^3/10 min, determinado de acuerdo con la norma ISO 1133 (temperatura

de prueba 300 ºC, masa 1,2 kg, norma DIN EN ISO 1133-1:2012-03).

La cantidad del policarbonato aromático en forma de polvo A2 asciende preferentemente, con respecto a la cantidad total de policarbonato, a del 3,0 % al 12,0 % en peso, preferentemente a del 4,0 % al 11,0 % en peso, de manera especialmente preferente a del 5 % al 10,0 % en peso, siendo este policarbonato aromático preferentemente a base de bisfenol A con un caudal volumétrico de fusión MVR preferente de 3 a 8 cm^3/10 min, más preferentemente con un caudal volumétrico de fusión MVR de 4 as 7 cm^3/10 min, y de manera especialmente preferente con un caudal volumétrico de fusión MVR de 6 cm^3/10 min, determinado de acuerdo con la norma ISO 1133 (temperatura de prueba 300 ºC, masa 1,2 kg, norma DIN EN ISO 1133-1:2012-03).

En total se usa en composiciones de acuerdo con la invención del 20 % al 94,8 % en peso, preferentemente del 60 % al 89,8 % en peso, más preferentemente del 65 % al 85 % en peso, de manera especialmente preferente del 74,0 % al 85,0 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 74,0 % al 79,6 % en peso de policarbonato aromático.

Componente B

Los grafitos se usan en forma de fibras, barritas, esferas, esferas huecas, escamas y/o en forma de polvo, en cada caso tanto en forma agregada como también en forma aglomerada, preferentemente en forma de escamas, en las composiciones.

Por una partícula con estructura en forma de escama se entiende de acuerdo con la invención una partícula que presenta una geometría plana. Así, la altura de las partículas habitualmente es claramente más baja en comparación con la anchura o longitud de las partículas. Las partículas planas de este tipo pueden estar aglomeradas o agregadas a su vez para dar estructuras.

Se usa preferentemente grafito expandido, sólo o en mezcla con grafito no expandido, de manera especialmente preferente sólo grafito expandido.

En el caso de los grafitos expandidos están dispersos los planos basales individuales del grafito mediante un tratamiento especial, de manera que resulta un aumento del volumen del grafito, preferentemente en el factor de 200 a 400. La preparación de grafitos expandidos se ha descrito entre otros en los documentos US 1.137.373 A, US 1.191.383 A así como US 3.404.061 A.

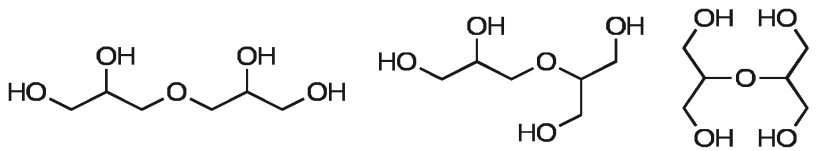
De acuerdo con la invención preferentemente se usa un grafito expandido con una superficie específica relativamente alta (escamas de grafito expandido), determinada como superficie BET por medio de adsorción de nitrógeno según la norma ASTM D3037. Preferentemente se usan grafitos con una superficie BET de ≥ 5 m^2/g, de manera especialmente preferente ≥ 10 m^2/g y de manera muy especialmente preferente ≥ 18 m^2/g en las composiciones termoplásticas.

Los grafitos disponibles comercialmente son entre otros Ecophit® GFG 5, Ecophit® GFG 50, Ecophit® GFG 200, Ecophit® GFG 350, Ecophit® GFG 500, Ecophit® GFG 900, Ecophit® GFG 1200 de la empresa SGL Carbon GmbH, TIMREX® BNB90, TIMREX® KS5-44, TIMREX® KS6, TIMREX® KS150, TIMREX® SFG44, TIMREX® SFG150, TIMREX® C-THERM™ 001 y TIMREX® C-THERM™ 011 de la empresa TIMCAL Ltd., SC 20 O, SC 4000 O/SM y SC 8000 O/SM de Graphit Kropfmühl AG, Mechano-Cond 1, Mechano-Lube 2 y Mechano-Lube 4G de la empresa H.C. Carbon GmbH, Nord-Min 251 y Nord-Min 560T de la empresa Nordmann Rassmann GmbH y ASBURY A99, Asbury 230U y Asbury 3806 de la empresa Asbury Carbons.

Componente C

Los ésteres de diglicerol usados como mejoradores de flujo son ésteres de ácidos carboxílicos con diglicerol. A este respecto son adecuados ésteres a base de distintos ácidos carboxílicos. También distintos isómeros de diglicerol pueden formar base para los ésteres. Además de los monoésteres pueden usarse también ésteres múltiples de diglicerol. En lugar de compuestos puros pueden usarse también mezclas.

Los isómeros de diglicerol, que forman la base para los ésteres de diglicerol usados de acuerdo con la invención, son los siguientes:

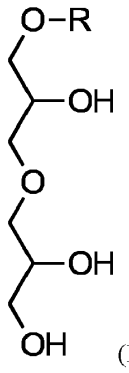


α,α-Diglicerol α,β-Diglicerol β,β-Diglicerol

Para los ésteres de diglicerol usados de acuerdo con la invención pueden usarse aquellos isómeros de estas fórmulas que estén esterificados de manera sencilla o múltiple. Las mezclas que pueden usarse como coadyuvantes de flujo están constituidas por los productos de partida de diglicerol así como productos finales de ésteres derivados de esto, por ejemplo con los pesos moleculares 348 g/mol (éster monolaurílico) o 530 g/mol (éster dilaurílico).

Los ésteres de diglicerol contenidos en la composición de acuerdo con la invención se derivan preferentemente de ácidos monocarboxílicos saturados o insaturados con una longitud de cadena de 6 a 30 átomos de C. Los ácidos monocarboxílicos adecuados son por ejemplo ácido caprílico ($C_7H_{15}COOH$, ácido octanoico), ácido cáprico ($C_9H_{19}COOH$, ácido decanoico), ácido láurico ($C_{11}H_{23}COOH$, ácido dodecanoico), ácido mirístico ($C_{13}H_{27}COOH$, ácido tetradecanoico), ácido palmítico ($C_{15}H_{31}COOH$, ácido hexadecanoico), ácido margárico ($C_{16}H_{33}COOH$, ácido heptadecanoico), ácido esteárico ($C_{17}H_{35}COOH$, ácido octadecanoico), ácido araquídico ($C_{19}H_{39}COOH$, ácido eicosanoico), ácido behénico ($C_{21}H_{43}COOH$, ácido docosanoico), ácido lignocérico ($C_{23}H_{47}COOH$, ácido tetracosanoico), ácido palmitoleico ($C_{15}H_{29}COOH$, ácido (9Z)-hexadeca-9-enoico), ácido petroselínico ($C_{17}H_{33}COOH$, ácido (6Z)-octadeca-6-enoico), ácido elaídico ($C_{17}H_{33}COOH$, ácido (9E)-octadeca-9-enoico), ácido linoleico ($C_{17}H_{31}COOH$, ácido (9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoico), ácido alfa- o gamma-linolénico ($C_{17}H_{29}COOH$, ácido (9Z,12Z,15Z)-octadeca-9,12,15-trienoico y ácido (6Z,9Z,12Z)-octadeca-6,9,12-trienoico), ácido araquidónico ($C_{19}H_{31}COOH$, ácido (5Z,8Z,11Z,14Z)-eicosa-5,8,11,14-tetraenoico), ácido timnodónico ($C_{19}H_{29}COOH$, ácido (5Z,8Z,11Z,14Z,17Z)-eicosa-5,8,11,14,17-pentaenoico) y ácido cervónico ($C_{21}H_{31}COOH$, ácido (4Z,7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)-docosa-4,7,10,13,16,19-hexaenoico). Se prefieren especialmente ácido láurico, ácido palmítico y/o ácido esteárico.

Como éster de diglicerol está contenido de manera especialmente preferente al menos un éster de fórmula (I)



(I)

con R = COC_nH_{2n+1} y/o R = COR',
en el que n es un número entero y R' es un resto alquilo ramificado o un resto alquenilo ramificado o no ramificado y C_nH_{2n+1} es un resto alquilo alifático, saturado lineal.

A este respecto es n preferentemente un número entero de 6-24, de modo que C_nH_{2n+1} es por ejemplo n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo. Más preferentemente es n = de 8 a 18, de manera especialmente preferente de 10 a 16, de manera muy especialmente preferente 12 (isómero de monolaurato de diglicerol con el peso molecular 348 g/mol, que se prefiere especialmente como producto principal en una mezcla). Las agrupaciones de éster mencionadas anteriormente se encuentran de acuerdo con la invención preferentemente también en los otros isómeros del diglicerol.

Puede tratarse debido a ello también de una mezcla de distintos ésteres de diglicerol.

Los ésteres de diglicerol usados preferentemente presentan un valor HLB de al menos 6, de manera especialmente preferente de 6 a 12, entendiéndose por el valor HLB el denominado “balance hidrofílico-lipofílico”, que se calcula de acuerdo con el procedimiento según Griffin tal como sigue:

$$HLB = 20 \times (1 - M_{lipófila}/M)$$

en el que $M_{lipófila}$ es la masa molar de la proporción lipófila del éster de diglicerol y M es la masa molar del éster de diglicerol.

Componente D

Las composiciones de acuerdo con la invención contienen opcionalmente uno o varios estabilizadores térmicos y/o estabilizadores de transesterificación.

Como estabilizadores térmicos 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'-diílo, propionato de octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo) (Irganox® 1076), difosfito de bis-(2,4-dicumilfenil)-pentaeritritol (Doverphos® S-9228-PC), difosfito de bis-(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)-pentaeritritol (ADK STAB PEP-36). Éstos se usan solos o en mezcla (por

ejemplo Irganox® B900 (mezcla de Irgafos® 168 y Irganox® 1076 en la proporción 1:3) o Doverphos® S-9228-PC con Irganox® B900 o bien Irganox® 1076).

Como estabilizadores de transesterificación están contenidos preferentemente fosfatos o ésteres de ácido sulfónico. Preferentemente está contenido fosfato de triisooctilo como estabilizador.

Los estabilizadores térmicos y/o estabilizadores de transesterificación se usan preferentemente en una cantidad de hasta el 1,0 % en peso, de manera especialmente preferente en una cantidad total del 0,003 % al 0,2 % en peso.

Componente E

Adicionalmente está contenido opcionalmente hasta el 10,0 % en peso, preferentemente del 0,10 % al 8,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,2 % al 3,0 % en peso de otros aditivos habituales ("aditivos adicionales"). El grupo de los aditivos adicionales no comprende estabilizadores térmicos y no comprende estabilizadores de transesterificación, dado que estos se han descrito ya como componente C.

Tales aditivos, tal como se añaden habitualmente en composiciones que contienen policarbonato, son en particular los agentes ignífugos, agentes anti-goteo, antioxidantes, negro de carbón y/o colorantes, cargas inorgánicas tales como dióxido de titanio, silicatos, talco y/o sulfato de bario y/o agentes de desmoldeo descritos 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, München, en las cantidades habituales para policarbonato. Estos aditivos pueden añadirse individualmente o también en mezcla.

La composición está preferentemente libre de agentes de desmolde, por ejemplo monoestearato de glicerol (GMS), dado que el propio éster de diglicerol actúa como agente de desmoldeo.

La preparación de las composiciones de policarbonato, que contienen los componentes A a C y eventualmente D y/o E se realiza con procedimientos de introducción habituales mediante combinación, mezclado y homogeneización de las partes constituyentes individuales, teniendo lugar 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.

Pueden usarse también mezclas previas de granulados o granulados y polvos con los componentes B a E.

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

En particular pueden introducirse según esto los componentes B a E de la composición de acuerdo con la invención mediante procedimientos conocidos o como mezcla básica en el policarbonato.

El uso de mezclas básicas se prefiere para la introducción de los componentes B a E, de manera individual o en mezcla.

En este contexto puede combinarse, mezclarse, homogeneizarse y a continuación extruirse la composición de acuerdo con la invención 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 y triturarse el material extruido. Pueden mezclarse previamente también componentes individuales y entonces pueden añadirse las sustancias de partida restantes de manera individual y/o igualmente mezcladas.

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 transforma la masa fundida en la siguiente etapa directamente en un cuerpo moldeado.

La fabricación de las piezas moldeadas de plástico se realiza preferentemente mediante moldeo por inyección.

Las composiciones de policarbonato térmicamente conductoras, a las que se ha añadido éster de diglicerol para la mejora del flujo, son adecuadas para la fabricación de piezas de construcción para la industria eléctrica y electrónica para la gestión del calor, en particular para disipadores de calor complejos, chapas de enfriamiento, sumideros de calor y carcasas en la tecnología de iluminación tal como por ejemplo lámparas o proyectores.

Ejemplos

1. Descripción de las materias primas y procedimientos de prueba

Las composiciones de policarbonato descritas en los siguientes ejemplos se prepararon en una prensa extrusora ZE 25 de la empresa Berstorff con un caudal de 10 kg/h mediante preparación de mezclas. La temperatura de la masa fundida ascendía a 275 ºC.

Componente A-1: policarbonato lineal a base de bisfenol A con un caudal volumétrico de fusión MVR de 16,5 cm^3/10 min (de acuerdo con la norma ISO 1133 (DIN EN ISO 1133-1:2012-03), a una temperatura de prueba de 250 ºC y 2,16 kg de carga).

Componente A-2 polvo de un policarbonato lineal a base de bisfenol A con un caudal volumétrico de fusión MVR de 19 cm^3/10 min (de acuerdo con la norma ISO 1133 (DIN EN ISO 1133-1:2012-03), a una temperatura de prueba de 300 ºC y 1,2 kg de carga).

Componente B-1: grafito expandido Ecophit SC4000 O/MS de la empresa SGL Carbon SE, Wiesbaden.

Componente B-2: grafito expandido Ecophit GFG500 de la empresa SGL Carbon SE, Wiesbaden.

Componente C: Poem DL-100 (monolaurato de diglicerol) de la empresa Riken Vitamin como coadyuvante de flujo.

Componente D: fosfato de triisooctilo (TOF) de la empresa Lanxess AG como estabilizador de transesterificación.

La determinación del caudal volumétrico de fusión (MVR) se realizó según la norma ISO 1133 (a una temperatura de prueba de 300 ºC, masa 1,2 kg, norma DIN EN ISO 1133-1:2012-03) con el aparato Zwick 4106 de la empresa Zwick Roell.

La determinación de las viscosidades de fusión se realizó según la norma ISO 11443 (disposición de cono-placa).

2. Composiciones

Tabla 1

		V1	**B1**	**B2**	**B3**
A-1	% en peso	68,00	68,00	68,00	68,00
A-2	% en peso	7,00	6,20	6,00	5,80
B-1	% en peso	25,00	25,00	25,00	25,00
C	% en peso	-	0,80	1,00	1,20
viscosidad de fusión a 320 ºC					
eta 50	Pa·s	473	480	338	307
eta 100	Pa·s	360	407	213	212
eta 200	Pa·s	280	327	141	149
eta 500	Pa·s	190	206		103
eta 1000	Pa·s	150	135		85
eta 1500	Pa·s	129	102		74
eta 5000	Pa·s	76			
viscosidad de fusión a 340 ºC					
eta 50	Pa·s	284	185	126	151
eta 100	Pa·s	220	158	89	83
eta 200	Pa·s	166	126	61	60
eta 500	Pa·s	113	84		44
eta 1000	Pa·s	94	63		35
eta 1500	Pa·s	84	51		32
eta 5000	Pa·s				

(continuación)

		V1	B1	B2	B3
viscosidad de fusión a 360 ºC					
eta 50	Pa·s	205			
eta 100	Pa·s	153			
eta 200	Pa·s	110			
eta 500	Pa·s	78			
eta 1000	Pa·s				
eta 1500	Pa·s				
eta 5000	Pa·s				

Los valores de las viscosidades de fusión en la tabla 1 están indicados en cada caso con respecto a las velocidades de cizallamiento en [1/s]. Las celdas libres significan según esto que las composiciones eran capaces de fluir de modo que ya no pudo realizarse ninguna determinación de la viscosidad de fusión.

La tabla 1 muestra que las composiciones, a las que se añadió en el sentido de la invención éster de diglicerol, sorprendentemente muestran una clara mejora de la viscosidad de fusión, medida a distintas temperaturas de medición con distintas velocidades de cizallamiento. Con adición de éster de diglicerol suficientemente alta muestran las composiciones, incluso por encima de todo el intervalo de cizallamiento a distintas temperaturas de medición, en cada caso viscosidades de fusión claramente reducidas, lo que significa una capacidad de flujo mejorada.

Tabla 2

		V2	B4	B5	B6
A-1	% en peso	73,00	73,00	73,00	73,00
A-2	% en peso	7,00	6,79	6,69	6,59
B-2	% en peso	20,00	20,00	20,00	20,00
C	% en peso	-	0,20	0,30	0,40
D	% en peso	-	0,01	0,01	0,01
viscosidad de fusión a 320 ºC					
eta 50	Pa·s	467	390	405	394
eta 100	Pa·s	357	301	305	290
eta 200	Pa·s	267	232	231	226
eta 500	Pa·s	190	168	167	161
eta 1000	Pa·s	149	135	133	127
eta 1500	Pa·s	129	115	114	110
eta 5000	Pa·s	77	69	69	68
viscosidad de fusión a 340 ºC					
eta 50	Pa·s	314	260	254	237
eta 100	Pa·s	241	198	193	183

(continuación)

		V2	B4	B5	B6
eta 200	Pa·s	183	154	148	141
eta 500	Pa·s	130	111	104	99
eta 1000	Pa·s	101	88	82	77
eta 1500	Pa·s	88	76	72	68
eta 5000	Pa·s	55	49	47	45
viscosidad de fusión a 360 ºC					
eta 50	Pa·s	260	198	171	167
eta 100	Pa·s	180	151	132	129
eta 200	Pa·s	141	113	101	98
eta 500	Pa·s	105	80	70	69
eta 1000	Pa·s	84	62	56	54
eta 1500	Pa·s	70	54	49	47
eta 5000	Pa·s	42	36	33	32
MVR	ml/10 min	0,7	1,1	1,2	1,4
IMVR20'	ml/10 min	0,7	1,1	1,0	1,1
Delta MVR/IMVR20'		0,0	0	-0,2	-0,3

En la tabla 2 se muestra que ya bajas cantidades de éster de diglicerol tienen una influencia visible sobre el caudal volumétrico de fusión MVR de composiciones de policarbonato que contienen grafito. Dado que los contenidos en grafito de las composiciones B4 a B6 son relativamente altos, son los caudales volumétricos de fusión además relativamente bajos. Las viscosidades de fusión, medidas a distintas temperaturas de medición con distintas velocidades de cizallamiento, se han mejorado con cantidad creciente del éster de diglicerol.

Tabla 3

Formulación		**V3**	**B7**	**B8**	**B9**	**V4**	**B10**	**B11**	**B12**
A-1	% en peso	63,00	63,00	63,00	63,00	58,00	58,00	58,00	58,00
A-2	% en peso	7,00	6,20	5,50	5,20	7,00	6,20	5,50	5,20
B-1	% en peso	30,00	30,00	30,00	30,00	35,00	35,00	35,00	35,00
C	% en peso	-	0,80	1,50	1,80	-	0,80	1,50	1,80
Tg	ºC	143,9	137,7	132,3	129,5	144,4	139,3	131,3	130,0
viscosidad de fusión a 320 ºC									
eta 50	Pa·s	1404	912	575	339	1622	758	562	589
eta 100	Pa·s	1000	603	407	316	851	479	400	447
eta 200	Pa·s	667	376	251	267	565	324	270	316
eta 500	Pa·s	358	218	150	178	339	222	182	195

(continuación)

eta 1000	Pa·s	225	155	83	120	249	151	123	126
eta 1500	Pa·s	175	117	64	98	198	124	101	96
eta 5000	Pa·s	96	68		52	111	72	59	52
viscosidad de fusión a 340 ºC									
eta 50	Pa·s	912	776	351		646	491	302	417
eta 100	Pa·s	652	468	214		428	316	229	275
eta 200	Pa·s	438	282	148		324	200	168	170
eta 500	Pa·s	248	159	83		202	126	112	87
eta 1000	Pa·s	165	102	61		155	85	81	50
eta 1500	Pa·s	126	74	46		131	72	68	37
eta 5000	Pa·s	69	40			80	43	34	
viscosidad de fusión a 360 ºC									
eta 50	Pa·s	597	463			380	339	204	309
eta 100	Pa·s	442	246			282	219	151	195
eta 200	Pa·s	305	130			224	141	112	117
eta 500	Pa·s	169	60			173	87		63
eta 1000	Pa·s	114	36			126	65		
eta 1500	Pa·s	93	30			107	51		
eta 5000	Pa·s	50	15			59 31			

En la tabla 3 se muestra que los ésteres de diglicerol tienen una clara influencia sobre las viscosidades de fusión de composiciones de policarbonato que contienen grafito.

Los ejemplos B7 a B9 y B10 a B12 muestran viscosidades de fusión claramente reducidas en comparación con V3 o bien V4, incluso con contenido en grafito más alto. Las celdas libres significan en este caso que las composiciones eran capaces de fluir de modo que ya no pudo realizarse la determinación de la viscosidad de fusión.

Las temperaturas de transición vítrea (Tg) permanecen en un alto intervalo (T_g > 125 ºC).

Tabla 4

Formulación		**V5**	**B13**	**B14**	**V6**	**B15**	**B16**
A-1	% en peso	68,00	68,00	68,00	58,00	58,00	58,00
A-2	% en peso	6,99	6,19	5,49	6,99	6,19	5,49
B-2	% en peso	25,00	25,00	25,00	35,00	35,00	35,00
C	% en peso	-	0,80	1,50	-	0,80	1,50
D	% en peso	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Tg	ºC	144,8	138,0	131,7	145,1	138,1	130,5

(continuación)

Formulación		V5	B13	B14	V6	B15	B16
viscosidad de fusión a 320 ºC							
eta 50	Pa·s	533	435	182	702	435	253
eta 100	Pa·s	393	274	140	562	323	181
eta 200	Pa·s	305	207	109	432	235	137
eta 500	Pa·s	220	140	80	319	159	93
eta 1000	Pa·s	171	105	63	253	123	74
eta 1500	Pa·s	146	92	55	218	109	62
eta 5000	Pa·s	86	58	37	116	68	37
viscosidad de fusión a 340 ºC							
eta 50	Pa·s	393	253	120	674	302	240
eta 100	Pa·s	302	175	85	512	224	154
eta 200	Pa·s	232	126	67	379	174	98
eta 500	Pa·s	164	86	46	253	117	60
eta 1000	Pa·s	124	65	36	190	84	44
eta 1500	Pa·s	109	55	32	159	73	40
eta 5000	Pa·s	66	38	21	90	47	25
viscosidad de fusión a 360 ºC							
eta 50	Pa·s	351	219	101	491	245	230
eta 100	Pa·s	239	147	76	358	186	129
eta 200	Pa·s	175	98	56	274	144	81
eta 500	Pa·s	122	66	37	187	98	52
eta 1000	Pa·s	94	51	26	145	74	37
eta 1500	Pa·s	80	42	22	122	60	32
eta 5000	Pa·s	49	27	14	71	37	20

En la tabla 4 se muestra que los ésteres de diglicerol tienen una clara influencia sobre las viscosidades de fusión de composiciones de policarbonato que contienen grafito.

Los ejemplos B15, B16, B17 y B18 muestran viscosidades de fusión claramente reducidas en comparación con V5 o bien V6. Las temperaturas de transición vítrea permanecen en un alto intervalo (Tg> 125 ºC).

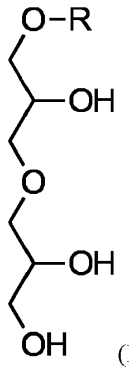
REIVINDICACIONES

1. Composición de policarbonato que contiene

A) del 20 % en peso al 94,8 % en peso de policarbonato aromático,
B) del 5 % al 40 % en peso de grafito y
C) del 0,2 % en peso al 3,0 % en peso de éster de diglicerol.

2. Composición de policarbonato según la reivindicación 1, que contiene del 0,2 % al 1,2 % en peso de éster de diglicerol.

3. Composición de policarbonato según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** como éster de diglicerol está contenido un éster de fórmula (I)



(I)

con R = COC_nH_{2n+1} y/o R = COR',
en el que n es un número entero y R' es un resto alquilo ramificado o un resto alquenilo ramificado o no ramificado y C_nH_{2n+1} es un resto alquilo lineal alifático y saturado.

4. Composición de policarbonato según la reivindicación 3, **caracterizada porque** es R = COC_nH_{2n+1}, en el que n es un número entero de 6-24, preferentemente de 8 a 18, más preferentemente de 10 a 16, de manera especialmente preferente 12.

5. Composición de policarbonato según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el éster de diglicerol es éster monolaurílico de diglicerol, eventualmente en mezcla con otros ésteres de diglicerol.

6. Composición de policarbonato según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el grafito es un grafito expandido, dado el caso en mezcla con otro grafito.

7. Composición de policarbonato según una de las reivindicaciones 1 a 6, que está constituida por

A) del 74,0 % en peso al 85,0 % en peso de policarbonato aromático,
B) del 5 % al 25 % en peso de grafito,
C) del 0,2 % al 1,2 % en peso de éster de diglicerol,
D) opcionalmente hasta el 1,0 % en peso de estabilizador térmico y/o de estabilizador de transesterificación y/o
E) opcionalmente hasta el 10,0 % en peso de otro aditivo o varios aditivos adicionales del grupo de los agentes ignífugos, agentes anti-goteo, antioxidantes, de los pigmentos inorgánicos, negro de carbón y/o colorantes así como de las cargas inorgánicas dióxido de titanio, silicatos, talco, sulfato de bario y/o agentes de desmoldeo.

8. Composición de policarbonato según una de las reivindicaciones 1 a 6, que está constituida por

A) del 74,0 % en peso al 79,6 % en peso de policarbonato aromático,
B) del 20 % al 25 % en peso de grafito,
C) del 0,2 % al 1,2 % en peso de éster de diglicerol,
D) opcionalmente hasta el 1,0 % en peso de estabilizador térmico y/o de estabilizador de transesterificación y/o
E) opcionalmente hasta el 10,0 % en peso de otro aditivo o varios aditivos adicionales del grupo de los agentes ignífugos, agentes anti-goteo, antioxidantes, de los pigmentos inorgánicos, negro de carbón y/o colorantes así como de las cargas inorgánicas dióxido de titanio, silicatos, talco, sulfato de bario y/o agentes de desmoldeo.

9. Composición de policarbonato según la reivindicación 7, en la que la cantidad del éster de diglicerol asciende a del 0,8 % al 1,2 % en peso.

10. Uso al menos de un éster de diglicerol para el aumento del caudal volumétrico de fusión, determinado según la norma DIN EN ISO 1133 (DIN EN ISO 1133-1:2012-03) a una temperatura de prueba de 300 ºC y una masa de 1,2 kg, de una composición de policarbonato térmicamente conductora, que contiene grafito.

11. Uso según la reivindicación 10, **caracterizado porque** la viscosidad de fusión, determinada según la norma ISO 11443, de las composiciones de policarbonato se reduce mediante el éster de diglicerol.