

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0620009-5 A2**

(22) Data de Depósito: 06/12/2006
(43) Data da Publicação: 25/10/2011
(RPI 2129)



(51) *Int.Cl.:*
C08K 9/04
C08L 69/00

(54) **Título:** MASSAS DE MOLDAR DE
POLICARBONATO

(30) **Prioridade Unionista:** 17/12/2005 DE 10 2005 060 463.3

(73) **Titular(es):** BAYER MATERIALSCIENCE AG

(72) **Inventor(es):** Arno Nennemann, Dieter Wittmann, Eckhard
Wenz, Thomas Eckel, Uwe Peucker, Vera Buchholz

(74) **Procurador(es):** Dannemann ,Siemens, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2006011694 de
06/12/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/068384de
21/06/2007

(57) **Resumo:** MASSAS DE MOLDAR DE POLICARBONATO. A presente invenção refere-se a composições de polycarbonato contendo silicatos laminares, os quais são modificados por meio de um processo de fusão livre de solvente com polímeros orgânicos, bem como um processo para sua produção. As massas de moldar resultantes possuem uma melhor estabilidade térmica e uma máxima velocidade de decomposição mais baixa em caso de incêndio.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**MASSAS DE MOLDAR DE POLICARBONATO**".

A presente invenção refere-se a composições de policarbonato com uma melhor estabilidade térmica e uma menor velocidade máxima de decomposição em caso de incêndio.

Composições PC/ABS (policarbonato/acrilnitrila/butadieno/ estireno) com estabilidade térmica elevada são relatados por Wang e outros. Aqui, são usadas montmorilonitas de alquilamônio, que se distribuem preferivelmente na fase ABS (Wang, S., Hu, Y., Wang, Z., Yong, T., Chen, Z., & Fan, W.,
10 Synthesis and Characterization of polycarbonate/ABS/montmorillonite nanocomposites, Polymer Degradation and Stability, 80, nº 1, (2003) 157-61).

Sabe-se de Stretz e outros e Yoon e outros, que os modificadores de alquilamônio usuais, tal como bis(2-hidroxietil)metilamônio de estearina, bem como impurezas contidas (por exemplo, íons de ferro), decompõem
15 a matriz de policarbonato e aumentam, por exemplo, a velocidade de liberação de calor (determinada por meio de calorimetria de Cone) (Stretz, H. A., Koo, J. H., Dimas, V. M. & Zhang, Y., Flame retardant properties of polycarbonate/montmorillonite clay nanocomposite blends, Polymer Preprints, 42, nº 2, (2001) 50; Yoon, P. J., Hunter, D. L., & Paul, D. R., Polycarbonate nanocomposites: Part 2. Degradation and color formation, Polymer, 44, nº 18,
20 (2003) 5341-54).

O efeito sinérgico de montmorilonitas de alquilamônio para as propriedades de proteção contra chamas é conhecido de Wang e outros para massas de moldar ABS (Wang, S., Hu, Y., Zong, R., Tang, Y., Chen, Z., &
25 Fan, W., Preparation and characterization of flame retardant ABS/montmorillonite nanocomposite. Applied Clay Science, 25, nº 1-2, (2004) 49-55). Wang e outros obtêm melhores propriedades de proteção contra chamas para peças moldadas de ABS em combinação com óxido de antimônio e óxido de dicabromodifenila. A taxa de liberação de calor (calorimetria de Cone)
30 foi reduzida em presença da montmorilonita de alquilamônio e encontrado um período mais longo até a inflamação, isto é, o LOI (Limiting oxygen index) era mais alto e o comportamento em caso de incêndio das amostras

foi avaliado no teste UL94 V com a classificação V-0.

O efeito sinérgico para as propriedades de proteção contra
chamas de montmorilonitas de alquilamônio para composições PC/ABS é
conhecido da WO 99/43747 A1 e ensina, que o tempo até a inflação de
5 composições PC/ABS é prolongado através da adição da montmorilonita de
alquilamônio Clayton HY.

A desvantagem das montmorilonitas modificadas por alquilamônio
são o processo de modificação dispendioso e oneroso do silicato laminar.
Silicatos laminares modificados dessa maneira, também agem desvan-
10 tajosamente sobre as propriedades físicas de composições de polycarbonato,
pois os modificadores básicos do silicato laminar degradam o polímero e
com isso, levam a uma redução do peso molecular do polímero, bem como à
turvação e descoloração. No processo publicado, trabalha-se com silicatos
laminares não modificados.

15 Da US 2005/137287 A1 são conhecidas composições de polycarbonato,
as quais contêm silicatos laminares, que são modificados com
um copolímero por bloco de 2-(dimetilamino)-estireno-etilmetacrilato com um
grupo de topo amônio quaternário. As massas de moldar de polycarbonato
resultantes são transparentes e não mostram nenhuma descoloração.

20 Da WO 99/07790 A1 e de Fischer e outros (Fischer, H. R., Gielgens,
L. H., & Koster, T.P.M., Nanocomposites from polymers and layered
mineral, Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 519, 1998, 117-123), são conhecidos
materiais nanocompósitos, os quais consistem em copolímeros por blocos ou
de enxerto e um silicato laminar, em que o copolímero porta uma unidade
25 estrutural, que é compatível com o silicato laminar, bem como uma outra
unidade, que é compatível com a matriz do polímero. Os materiais compósitos
descritos são preparados em um primeiro estágio misturando silicato laminar
com copolímero à temperatura elevada e em um estágio seguinte através
da extrusão na matriz do polímero almejado. Alternativamente, pode
30 ser acrescentado também um solvente. Dessa maneira, obtém-se uma
melhora da resistência do material modificado à tração. Não são descritas
composições de PC/ABS e processos de modificação dos silicatos laminares

através do processo aquoso.

As desvantagens da modificação por meio de copolímeros por blocos são o processo de modificação dispendioso e oneroso, bem como a necessidade de um estágio de processo adicional para a síntese do copolí-
5 mero por bloco.

O objeto que serve de base à invenção, consiste em disponibilizar massas de moldar de policarbonato com uma alta estabilidade térmica, uma baixa velocidade de decomposição máxima após inflamação, bem como uma baixa densidade do gás de combustão.

10 Surpreendentemente, foi verificado, que através da utilização de silicatos laminares, os quais são modificados por meio de um processo de fusão livre de solventes com polímeros orgânicos, a estabilidade térmica das massas de moldar contendo policarbonato aumenta e a velocidade máxima de decomposição em caso de incêndio diminui. As composições de acordo
15 com a invenção, destacam-se pelo fato, de que não são utilizados sais de amônio quaternários de cadeia longa como estabilizadores e impedida uma degradação do peso molecular do policarbonato, o que resulta também em um alto nível de propriedades mecânicas das massas de moldar de acordo com a invenção.

20 O objeto da presente invenção, por conseguinte, são composições ou massas de moldar termoplásticas contendo

- A) um policarbonato e/ou poliestercarbonato aromático,
- B) eventualmente um modificador de impacto,
- C) eventualmente um homo- e/ou copolímero termoplástico
- 25 D) um composto laminar, o qual é modificado por meio de um processo de fusão livre de solvente com polímeros orgânicos e
- E) eventualmente um composto de fósforo.

Preferivelmente, as composições de acordo com a invenção contêm

- 30 A) 30 até 99,9 partes em peso, preferivelmente 40 até 90 partes em peso, de policarbonato e/ou poliestercarbonato aromático,
- B) 0 até 60 partes em peso, preferivelmente 1 até 40 partes em

peso, de modo particularmente preferido, 2 até 15 partes em peso, de um polímero de enxerto modificado por borracha,

C) 0 até 30 partes em peso, preferivelmente 0 até 25 partes em peso, de homo- e/ou copolímeros,

5 D) 0,1 até 40 partes em peso, preferivelmente 1 até 25 partes em peso, de modo particularmente preferido, 2 até 10 partes em peso, de um composto laminar, o qual é modificado por meio de um processo de fusão livre de solvente com polímeros orgânicos e

E) 0 até 30 partes em peso, preferivelmente 1 até 20 partes em peso, especialmente 4 até 15 partes em peso, de composto de fósforo.

Todos os dados de peso no presente pedido são normalizados de maneira tal, que a soma das partes em peso dos componentes A + B + C + D + E na composição é normalizada para 100.

Os componentes das composições de policarbonato apropriados de acordo com a invenção, são esclarecidos, por exemplo, abaixo.

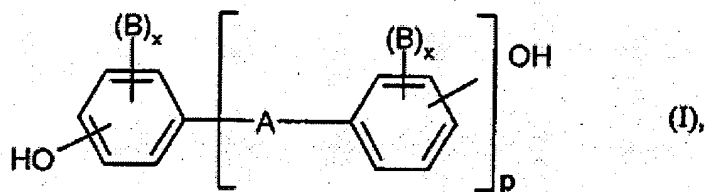
Componente A

Policarbonatos aromáticos e/ou poliestercarbonatos aromáticos de acordo com o componente A adequados de acordo com a invenção, são conhecidos da literatura ou podem ser preparados por processos conhecidos da literatura (para a preparação de policarbonatos aromáticos, vide, por exemplo, Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 e DE-AS 1.495.626, DE-A 2.232.877, DE-A 2.703.376, DE-A 2.714.544, DE-A 3.000.610 e DE-A 3.832.396; para a preparação de poliestercarbonatos aromáticos, por exemplo, DE-A 3.077.934.).

25 A preparação de policarbonatos aromáticos é efetuada, por exemplo, através da reação de difenóis com halogenetos de ácido carbônico, preferivelmente fosgênio e/ou com dihalogenetos de ácido dicarboxílico aromáticos, preferivelmente dihalogenetos de ácido benzenodicarboxílico, pelo processo tensoativo de fases, eventualmente com o uso de ramificados
30 res trifuncionais ou mais do que trifuncionais, por exemplo, trifenóis ou tetrafenóis. Do mesmo modo, é possível uma preparação através de um processo de polimerização em fusão através da reação de difenóis com, por exem-

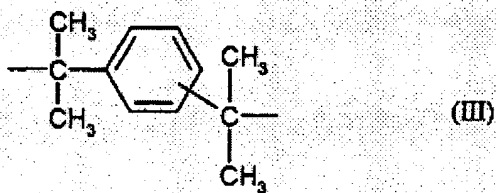
plo, difenilcarbonato.

Difenóis para a preparação dos policarbonatos aromáticos e/ou poliestercarbonatos aromáticos são preferivelmente aqueles da fórmula (I)



em que

- 5 A representa uma ligação simples, C₁ até C₅-alquilenos, C₂ até C₅-alquilideno, C₅ até C₆-cicloalquilideno, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆ até C₁₂-arileno, ao qual podem ser condensados outros anéis aromáticos eventualmente contendo heteroátomos, ou um radical da fórmula (II) ou (III)



- 10 B representa em cada caso C₁ até C₁₂-alquila, preferivelmente metila, halogênio, preferivelmente cloro e/ou bromo,
 x em cada caso independente um do outro, representa 0, 1 ou 2,
 p é 1 ou 0 e
 R⁵ e R⁶ podem ser selecionados individualmente para cada X¹,
 15 independentes uns dos outros, são hidrogênio ou C₁ até C₆-alquila, preferivelmente hidrogênio, metila ou etila,
 X¹ representa carbono e
 m representa um número inteiro de 4 até 7, preferivelmente 4 ou 5, com a condição, de que em pelo menos um átomo X¹, R⁵ e R⁶ são simul-

taneamente alquila.

Difenóis preferidos são hidroquinona, resorcinol, dihidroxidifenóis, bis-(hidroxifenil)-C₁-C₅-alcanos, bis-(hidroxifenil)-C₅-C₆-cicloalcanos, bis-(hidroxifenil)-éter, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas e α,α -bis-(hidroxifenil)-diisopropil-benzenos, bem como seus derivados núcleo-bromados e/ou núcleo-clorados.

Difenóis particularmente preferidos são 4,4'-dihidroxidifenila, bisfenol-A, 2,4-bis(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4,4'-dihidroxidifenilsulfeto, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona, bem como seus derivados tetrabromados ou clorados, tais como, por exemplo, 2,2-bis(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano ou 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano. O 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol-A) é especialmente preferido.

Os difenóis podem ser usados individualmente ou como misturas desejadas. Os difenóis são conhecidos da literatura ou podem ser obtidos por processos conhecidos da literatura.

Interruptores de cadeia adequados para a preparação dos polícarbonatos aromáticos, termoplásticos são, por exemplo, fenol, p-clorofenol, p-terc.-butilfenol ou 2,4,6-tribromofenol, mas também alquilfenóis de cadeia longa, tais como 4-[2-(2,4,4-trimetilpentil)]-fenol, 4-(1,3-tetrametilbutil)-fenol de acordo com a DE-A 2.842.005 ou monoalquilfenol ou dialquilfenóis com um total de 8 até 20 átomos de carbono nos substituintes alquila, tais como 3,5-di-terc.-butilfenol, p-iso-octilfenol, p-terc.-octilfenol, p-dodecilfenol e 2-(3,5-dimetil-heptil)-fenol e 4-(3,5-dimetil-heptil)-fenol. A quantidade de interruptores de cadeia a serem usados importa geralmente entre 0,5 % em mol e 10 % em mol, em relação à soma molar dos difenóis aplicados em cada caso.

Os polícarbonatos aromáticos, termoplásticos têm pesos moleculares de peso médio (M_w , medidos, por exemplo, através de ultracentrifugação ou medição de luz difusa) de 10,000 até 200,000 g/mol, preferivelmente 15,000 até 80,000 g/mol, de modo particularmente preferido, 24,000

até 32,000 g/mol.

Os polycarbonatos aromáticos, termoplásticos podem ser ramificados de maneira conhecida e em geral, preferivelmente através da incorporação de 0,05 até 2,0 % em mol, em relação à soma dos difenóis usados, de compostos trifuncionais ou mais do que trifuncionais, por exemplo, aqueles com três e mais grupos fenólicos.

Tanto os homopolycarbonatos quanto também os copolycarbonatos são adequados. Para a preparação dos copolycarbonatos de acordo com a invenção, de acordo com o componente A também podem ser usados até 25 % em peso, preferivelmente 2,5 até 25 % em peso, em relação à quantidade total dos difenóis a serem aplicados, de polidiorganossiloxanos com grupos terminais hidroxiarilóxi. Esses são conhecidos (US 3.419.634) e podem ser preparados por processos conhecidos da literatura. A preparação de copolycarbonatos contendo polidiorganossiloxano é descrita na DE-A 3.334.782.

Polycarbonatos preferidos são, além dos homopolycarbonatos de bisfenol-A, os copolycarbonatos de bisfenol-A com até 15 % em mol, em relação às somas molares de difenóis, de outros difenóis mencionados como sendo preferidos ou particularmente preferidos, especialmente 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.

Dihalogenetos de ácido dicarboxílico aromáticos para a preparação de poliestercarbonatos aromáticos são preferivelmente os dicloretos de diácido do ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difenil-éter-4,4'-dicarboxílico e ácido naftalen-2,6-dicarboxílico.

Misturas dos dicloretos de diácidos do ácido isoftálico e do ácido tereftálico na proporção entre 1:20 e 20:1 são particularmente preferidas.

Na produção de poliestercarbonatos utiliza-se adicionalmente um halogeneto de ácido carbônico, preferivelmente fosgênio, como derivado de ácido bifuncional.

Como interruptores de cadeia para a produção dos poliestercarbonatos aromáticos, tomam-se em consideração, além dos monofenóis já mencionados, ainda seus ésteres de ácido clorocarbônico, bem como os

cloretos de ácidos de ácidos monocarboxílicos aromáticos, que podem ser eventualmente substituídos por grupos C_1 até C_{22} -alquila ou por átomos de halogênio, bem como cloretos de ácido C_2 até C_{22} -monocarboxílicos alifáticos.

- 5 A quantidade de interruptores de cadeia importa, em cada caso, em 0,1 até 10 % em mol, em relação, no caso dos interruptores de cadeia fenólicos, ao mol de difenol e no caso de interruptores de cadeia de cloreto de ácido monocarboxílico, ao mol de dicloreto de ácido dicarboxílico.

- Os poliestercarbonatos aromáticos podem conter também ácidos
10 hidroxicarboxílicos aromáticos incorporados.

Os poliestercarbonatos aromáticos podem ser tanto lineares, quanto também ramificados de maneira conhecida (para este fim vide a DE-A 2.940.024 e DE-A 3.007.934).

- Como agentes de ramificação podem ser utilizados, por exem-
15 plo, cloretos de ácido carboxílico tri- ou polifuncionais, tais como tricloreto de ácido trimesínico, tricloreto de ácido cianúrico, tetracloreto de ácido 3,3'-4,4'-benzofenon-tetracarboxílico, tetracloreto de ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico ou tetracloreto de ácido piromelítico, em quantida-
des de 0,01 até 1,0 % em mol (em relação aos dicloretos de ácido dicarboxí-
20 lico usados) ou fenóis tri- ou polifuncionais, tais como floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hept-2-eno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benzeno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis[4,4-bis(4-hidróxi-
fenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, tetra-(4-
25 hidroxifenil)-metano, 2,6-bis(2-hidróxi-5-metil-benzil)-4-metil-fenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxifenil-isopropil]-
fenóxi)-metano, 1,4-bis[4,4'-dihidroxitri-fenil)-metil]-benzeno, em quantidades de 0,01 até 1,0 % em mol, em relação aos difenóis usados. Agentes de rami-
ficação fenólicos podem ser previamente introduzidos com os difenóis, agen-
30 tes de ramificação de ácidos clorídricos podem ser introduzidos junto com os ácidos clorídricos.

A fração de unidades estruturais de carbonato pode variar à von-

tade nos poliestercarbonatos aromáticos, termoplásticos. Preferivelmente, a fração de grupos carbonato importa até 100 % em mol, especialmente em até 80 % em mol, de modo particularmente preferido, em até 50 % em mol, em relação à soma de grupos éster e grupos carbonato. Tanto a fração de éster, quanto também a de carbonato dos poliestercarbonatos aromáticos, pode estar presente no policondensado na forma de blocos ou estatisticamente distribuída.

A viscosidade de solução relativa (η_{rel}) dos policarbonatos e poliestercarbonatos aromáticos encontra-se na faixa de 1,18 até 1,4, preferivelmente 1,20 até 1,32 (medida em soluções de 0,5 g de policarbonato ou poliestercarbonato em 100 ml de solução de cloreto de metileno a 25°C).

Os policarbonatos e poliestercarbonatos aromáticos, termoplásticos podem ser usados individualmente ou na mistura desejada.

Componente B

O componente B abrange um ou mais polímeros de enxerto de B.1 5 até 95 % em peso, preferivelmente 30 até 90 % em peso, de pelo um monômero de vinila para

B.2 95 até 5, preferivelmente 70 até 10 % em peso, de uma ou mais bases de enxerto com temperaturas de transição vítrea de < 10°C, preferivelmente < 0°C, de modo particularmente preferido < -20°C.

A base de enxerto B2. tem geralmente um tamanho médio de partículas (valor d_{50}) de 0,05 até 10 μm , preferivelmente 0,1 até 5 μm , de modo particularmente preferido, 0,2 até 1 μm .

Monômeros B.1 são preferivelmente misturas de

B.1.1 50 até 99 partes em peso, de compostos aromáticos de vinila e/ou compostos aromáticos de vinila núcleo-substituídos (tais como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) e/ou éster $\text{C}_1\text{-C}_8$ -alquílico de ácido metacrílico, tais como metacrilato de metila, metacrilato de etila), e

B.1.2 1 até 50 partes em peso, de cianetos de vinila (nitrilas insaturadas, tais como acrilnitrila e metacrilnitrila) e/ou éster ($\text{C}_1\text{-C}_8$)-alquílico de ácido (met)acrílico, tais como metacrilato de metila, acrilato de n-butila,

acrilato de t-butila e/ou derivados (tais como anidridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados, por exemplo, anidrido de ácido maléico e N-fenil-maleinimida.

Monômeros B.1.1 preferidos são selecionados a partir de pelo menos um dos monômeros estireno, α -metilestireno e metacrilato de metila, monômeros B.1.2 preferidos são selecionados a partir de pelo menos um dos monômeros acrilnitrila, anidrido de ácido maléico e metacrilato de metila. Monômeros particularmente preferidos são B.1.1 estireno e B.1.2 acrilnitrila.

Bases de enxerto B.2 adequadas para os polímeros de enxerto B são, por exemplo, borrachas de dieno, borrachas EP(D)M, isto é, aquelas à base de etileno/propileno e eventualmente dieno, borrachas de acrilato, poliuretano, silicone, cloropreno e etileno/acetato de vinila.

Bases de enxerto B.2 preferidas são borrachas de dieno, por exemplo, à base de butadieno e isopreno ou misturas de borrachas de dieno ou copolímeros de borrachas de dieno ou suas misturas com monômeros copolimerizáveis (por exemplo, de acordo com B.1.1 e B.1.2), com a condição, de que a temperatura de transição vítrea do componente B.2 se encontra abaixo de $< 10^{\circ}\text{C}$, preferivelmente $< 0^{\circ}\text{C}$, de modo particularmente preferido, $< -10^{\circ}\text{C}$. A borracha de polibutadieno pura é particularmente preferida.

Polímeros B particularmente preferidos são, por exemplo, polímeros ABS (ABS de emulsão, massa e suspensão), tais como são descritos, por exemplo, na DE-OS 2.035.390 (= US-PS 3.644.574) ou na DE-OS 2.248.242 (= GB-PS 1.409.275) ou em Ullmanns, Enzyklopädie der Technischen Chemie, volume 19 (1980), página 280 e seguintes. A proporção de gel da base de enxerto B.2 importa em pelo menos 30 % em peso, preferivelmente em pelo 40 % em peso (medida em tolueno).

Os copolímeros de enxerto B são produzidos através de polimerização radical, por exemplo, através de polimerização por emulsão, suspensão, solução ou massa, preferivelmente através de polimerização de emulsão ou massa.

Borrachas de enxerto particularmente adequadas são também polímeros ABS, que são produzidas no processo de polimerização de emul-

são através de iniciação redox com um sistema iniciador de hidroperóxido orgânico e ácido ascórbico, de acordo com a US-P 4.937.285.

Visto que na reação de enxerto os monômeros de enxerto, como se sabe, não são obrigatoriamente integralmente enxertados sobre a base de enxerto, entendem-se, de acordo com a invenção, por polímeros de enxerto B também aqueles produtos, que são obtidos através da (co)polimerização dos monômeros de enxerto na presença da base de enxerto e são obtidos juntos durante o processamento.

Borrachas de acrilato adequadas de acordo com B.2 dos polímeros B, são preferivelmente polímeros de ésteres alquílicos de ácido acrílico, eventualmente com até 40 % em peso, em relação a B2, de outros monômeros polimerizáveis, etilenicamente insaturados. Nos ésteres de ácido acrílico polimerizáveis preferíveis, incluem-se ésteres C₁ até C₈-alquílicos, por exemplo, éster metílico, etílico, butílico, n-octílico e 2-etil-hexílico; ésteres halogenoalquílicos, preferivelmente éster halogeno-C₁-C₈-alquílico, tal como acrilato de cloroetila, bem como misturas desses monômeros.

Para a reticulação, podem ser copolimerizados monômeros com mais do que uma ligação dupla polimerizável. Exemplos preferidos de monômeros reticuladores são ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados com 3 a 8 átomos de carbono e álcoois monovalentes insaturados com 3 a 12 átomos de carbono ou polióis saturados com 2 a 4 grupos OH e 2 a 20 átomos de carbono, tais como dimetacrilato de etilenoglicol, metacrilato de alila; compostos heterocíclicos multi insaturados, tais como trivinil- e trialilcianurato; compostos de vinila polifuncionais, tais como di- e trivinilbenzenos; mas também trialilfosfato e dialilftalato. Monômeros reticuladores preferidos são metacrilato de alila, dimetacrilato de etilenoglicol, dialilftalato e compostos heterocíclicos, que apresentam pelo menos três grupos etilenicamente insaturados. Monômeros reticuladores particularmente preferidos são os monômeros cíclicos trialilcianurato, trialilisocianurato, triacriloil-hexahidro-s-triazina, trialilbenzenos. A quantidade dos monômeros reticuladores importa preferivelmente em 0,02 até 5, especialmente 0,05 até 2 % em peso, em relação à base de enxerto B.2. No caso dos monômeros reticuladores cícli-

cos com pelo menos três grupos etilenicamente insaturados, é vantajoso limitar a quantidade para menos de 1 % em peso, da base de enxerto B.2.

"Outros" monômeros polimerizáveis, etilenicamente insaturados preferidos, que além dos ésteres de ácido acrílico, podem servir eventualmente para a preparação da base de enxerto B2, são, por exemplo, acrilnitrila, estireno, α -metilestireno, acrilamidas, éter vinil- C_1 - C_6 -alquílico, metacrilato de metila, butadieno. Borrachas de acrilato preferidas como base de enxerto B.2 são polímeros de emulsão, apresentam uma proporção de gel de pelo menos 60 % em peso.

Outras bases de enxerto de acordo com B.2 adequadas são borrachas de silicone com pontos ativos para o enxerto, tais como são descritas nas DE-OS 3.704.657, DE-OS 3.704.655, DE-OS 3.631.540 e DE-OS 3.631.539.

A proporção de gel da base de enxerto B.2 é determinada em um solvente adequado a 25°C (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I e II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

O tamanho médio de partículas d_{50} é o diâmetro, acima e abaixo do qual encontram-se em cada caso 50 % em peso, das partículas. Este pode ser determinado por meio de medição de ultracentrifugação (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. e Z. Polymere 250 (1972), 782-1796).

Os polímeros de enxerto podem ser usados na composição de acordo com a invenção, em uma quantidade de 0,5 até 60, preferivelmente 1 até 40 e da maneira mais preferida possível, de 2 até 25 partes em peso. Misturas de diversos polímeros de enxerto também podem estar presentes.

25 Componente C

O componente C abrange um ou mais (co)polímeros de vinila termoplásticos C.1 e/ou tereftalatos de polialquileno C.2.

Polímeros de pelo menos um monômero do grupo dos compostos arôma de vinila, cianetos de vinila (nitrilas insaturadas), ésteres (C_1 - C_8)-alquílicos de ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados, bem como derivados (tais como anidridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados são adequados como (co)polímeros de vinila C.1. (Co)polímeros especial-

mente adequados são os de

5 C.1.1 50 até 99, preferivelmente 60 até 80 partes em peso, de compostos aromáticos de vinila e/ou compostos aromáticos de vinila núcleo-substituídos, tais como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) e/ou ésteres (C₁-C₈)-alquílicos de ácido metacrílico, tais como metacrilato de metila, metacrilato de etila) e

10 C.1.2 1 até 50, preferivelmente 20 até 40 partes em peso, de cianetos de vinila (nitrilas insaturadas), tais como acrilnitrila e metacrilnitrila e/ou ésteres (C₁-C₈)-alquílicos de ácido (met)acrílico, tais como metacrilato de metila, acrilato de n-butila, acrilato de t-butila e/ou ácidos carboxílicos insaturados e/ou derivados, tais como anidridos e imidas, ácidos carboxílicos insaturados, por exemplo, anidrido de ácido maléico e N-fenilmaleinimida).

15 Os (co)polímeros de vinila C.1 são resinosos, termoplásticos e livres de borracha. O copolímero de C.1.1 estireno e C.1.2 acrilnitrila é particularmente preferido.

Os (co)polímeros de acordo com C.1 são conhecidos e podem ser produzidos através de polimerização radical, especialmente através de polímeros de emulsão, suspensão, solução ou massa. Os (co)polímeros possuem preferivelmente pesos moleculares médios Mw (média de peso, 20 determinada através de dispersão de luz ou sedimentação) entre 15,000 e 200,000.

25 Os tereftalatos de polialquileno do componente C.2 são produtos de reação de ácidos dicarboxílicos aromáticos ou seus derivados capazes de reação, tais como ésteres dimetílicos ou anidridos e dióis alifáticos, cicloalifáticos ou aralifáticos, bem como misturas desses produtos de reação.

30 Tereftalatos de polialquileno preferíveis contêm pelo menos 80 % em peso, preferivelmente pelo menos 90 % em peso, em relação ao componente de ácido dicarboxílico, de radicais de ácido tereftálico e pelo menos 80 % em peso, preferivelmente pelo menos 90 % em mol, em relação ao componente diol, de radicais de etilenoglicol e/ou butanodiol-1,4- e/ou propanodiol-1,3.

Os tereftalatos de polialquileno preferíveis podem conter, além

dos radicais de ácido tereftálico, até 20 % em mol, preferivelmente até 10 % em mol, de radicais de outros ácidos dicarboxílicos aromáticos ou cicloalifáticos com 8 até 14 átomos de carbono ou ácidos dicarboxílicos alifáticos com 4 até 12 átomos de carbono, tais como, por exemplo, radicais de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftalen-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azeláico, ácido ciclohexanodiacético.

Os tereftalatos de polialquileno preferíveis podem conter, além de radicais de etilenoglicol ou butanodiol-1,4, até 20 % em mol, preferivelmente até 10 % em mol, de outros dióis alifáticos com 3 até 12 átomos de carbono ou dióis cicloalifáticos com 6 até 21 átomos de carbono, por exemplo, radicais de propanodiol-1,3, 2-etilpropanodiol-1,3, neopentilglicol, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, ciclohexano-dimetanol-1,4, 3-etilpentanodiol-2,4, 2-metilpentanodiol-2,4, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3, 2-etil-hexanodiol-1,3, 2,2-dietilpropanodiol-1,3, hexanodiol-2,5, 1,4-di-(β -hidroxietóxi)-benzeno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano 2,4-dihidróxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis-(4- β hidroxipropóxi-fenil)-propano e 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (DE-A 2.407.674, 2.407.776, 2.715.932).

Os tereftalatos de polialquileno podem ser ramificados através da incorporação de quantidades relativamente pequenas de álcoois tri- ou tetravalentes ou ácidos carboxílicos tri- ou tetrabásicos, por exemplo, de acordo com a DE-A 1.900.270 e US-PS 3.692.744. Exemplos de agentes de ramificação preferidos são ácido trimesínico, ácido trimelítico, trimetiloletano e trimetilolpropano e pentaeritritol.

Particularmente, preferem-se tereftalatos de polialquileno, que foram produzidos unicamente a partir de ácido tereftálico e seus derivados capazes de reação (por exemplo, seus ésteres dialquílicos) e etilenoglicol e/ou butanodiol-1,4 e misturas desses tereftalatos de polialquileno.

Misturas de tereftalatos de polialquileno contêm 1 até 50 % em peso, preferivelmente 1 até 30 % em peso, de tereftalato de polietileno e 50 até 99 % em peso, preferivelmente 70 até 99 % em peso, de tereftalato de polibutileno.

Em geral, os tereftalatos de polialquileno preferivelmente usados possuem uma viscosidade limite de 0,4 até 1,5 dl/g, preferivelmente 0,5 até 1,2 dl/g, medida em fenol/o-diclorobenzeno (1:1 partes em peso) a 25°C no viscosímetro de Ubbelohde.

- 5 Os tereftalatos de polialquileno podem ser produzidos por métodos conhecidos (vide, por exemplo, Kunststoff-Handbuch, volume VIII, página 695 e seguintes, Carl-Hanser-Verlag, Munique 1973).

- Os (co)polímeros de vinila ou tereftalatos de polialquileno podem estar contidos em quantidades de 0 até 45, preferivelmente 1 até 30 e de modo particularmente preferido, de 2 até 25 partes em peso, na composição de acordo com a invenção.
- 10

Componente D

- O componente D abrange compostos laminares, os quais são modificados por meio de um processo de fusão livre de solvente com polímeros orgânicos.
- 15

- Compostos laminares no sentido de acordo com a invenção, são preferivelmente compostos laminares, que são nanoscálidos em uma dimensão, isto é, são menores do que nm. Essa dimensão é designada a seguir como "espessura média" do composto laminar. Preferivelmente, utilizam-se aqueles compostos laminares, que apresentam uma espessura média de 0,3 até 10 nm, de modo particularmente preferido, de 0,5 até 10 nm, de modo especialmente preferido de 0,7 até 2 nm. Essas lâminas apresentam um diâmetro de 5 até 1000 nm, preferivelmente de 10 até 2000 nm, de modo particularmente preferido, de 10 até 1000 nm. As capacidades de trocar cátions dos compostos laminares aniônicos, não modificados, encontram-se entre 10 e 260 meq/100 g. Contraíons (isto é, cátions) dos compostos laminares não modificados podem ser íons de cálcio, magnésio, potássio, sódio, lítio, preferivelmente íons de sódio ou lítio. Esses cátions podem originar-se, por exemplo, ou de fontes naturais (geológicas), estar contidos nos minerais comerciais ou visadamente introduzidos através de troca de íons, tal como descrito por Lagaly (Lagaly, G., Reaktionen der Tonminerale. In Tonminerale und Tone, Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1993). As dimensões dos compos-
- 20
- 25
- 30

tos laminares (isto é, diâmetros ou as espessuras médias das lâminas do composto laminar) podem ser determinadas através de imagens TEM e medições XRD. A determinação da capacidade de troca de cátions pode ser efetuada, por exemplo, segundo L. P. Meier e G. Kahn (Clays & Clay Minerals, 1999, 47, 3, página 386 - 388).

Como compostos laminares utilizam-se para esse fim, compostos laminares sintéticos, como também de origem natural. Preferivelmente, utilizam-se compostos laminares do tipo mineral montmorilonita, hectorita, bem como os silicatos laminares ou argilas alevardita, amesita, beidelita, fluorhectorita, fluorvermiculita, mica, haloisita, hectorita, illita, montmorilonita, muscovita, nontronita, paligorskita, saponita, sepiolita, esmectita, estevensita, talco, vermiculita, tipos de talcos sintéticos e os silicatos de metais alcalinos magemita, magadiita, keniaita, makatita, silinaita, grumantita, revdita bem como suas formas hidratadas e os respectivos ácidos silícicos cristalinos ou outros compostos laminares inorgânicos, tais como hidrotalcitas, hidróxidos duplos e heteropoliácidos.

Como compostos laminares utilizam-se de modo particularmente preferido os compostos laminares contendo silicato. Especialmente são preferidos compostos laminares contendo silicato do tipo mineral montmorilonita, tal como contido na bentonita como componente principal, bem como a hectorita utilizada, que apresenta uma capacidade de troca de cátions entre 10 e 260 meq/100 g, uma espessura média de 0,3 até 10 nm, de modo particularmente preferido, de 0,5 até 10 nm, de modo especialmente preferido, de 0,7 até 2 nm e um diâmetro das camadas de 5 até 10000 nm, preferivelmente de 10 até 2000 nm, de modo particularmente preferido, de 10 até 1000 nm.

De acordo com a invenção, o composto laminar é modificado por meio de um processo de fusão livre de solvente com pelo menos um polímero orgânico: neste caso,

(1) em um primeiro estágio, o composto laminar é misturado com um polímero orgânico ou com uma mistura de polímeros orgânicos,

(2) em um segundo estágio, a mistura é aquecida a uma tempe-

ratura acima da temperatura de fusão do polímero utilizado ou da mistura de polímeros utilizada, preferivelmente sob constante mistura, por exemplo, por meio de um amassador interno ou de um extrusor e

- (3) eventualmente em um terceiro estágio, a mistura de (ii) é resfriada à temperatura ambiente e o composto laminar modificado é obtido na forma de um sólido.

Alternativamente, a mistura aquecida, que resulta do estágio (ii), pode ser introduzida como tal na composição de policarbonato de acordo com a invenção, por exemplo, através de um extrusor lateral.

- Para essa modificação, utilizam-se preferivelmente óxidos de polialquileno como polímeros orgânicos. Preferivelmente, esses óxidos de polialquileno apresentam um peso molecular de média numérica de 106 até 20000 g/mol, de modo particularmente preferido, de 200 até 10000 g/mol, sendo que também podem ser utilizadas misturas de diversos óxidos de polialquileno. Como óxidos de polialquileno utilizam-se preferivelmente óxidos de polietileno e copolímeros de óxido de polietileno-óxido de propileno. De modo particularmente preferível, utilizam-se óxidos de polietileno lineares de modo muito particularmente preferido, éteres de poli-(etilenoglicol)-monometílicos.

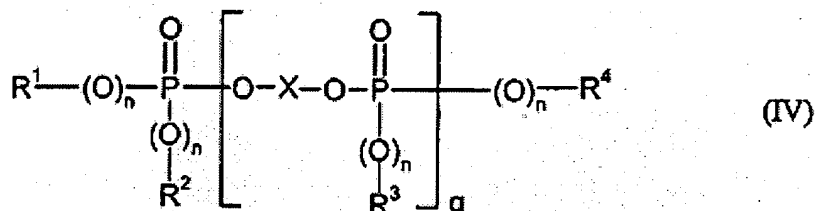
- Outros oligômeros ou polímeros adequados ainda podem ser eventualmente também acrescentados no estágio (i). Para esse fim, utiliza-se preferivelmente policarbonato (componente A) e/ou metacrilato de polimetila (PMMA).

Componente E

- Agentes de proteção contra chamas fosforados no sentido de acordo com a invenção, são preferivelmente selecionados dos grupos dos ésteres de ácido fosfórico e fosfônico mono- e oligômeros, fosfonataminas e fosfazenos, podendo ser utilizadas também misturas de vários componentes selecionados de um ou vários desses grupos como agentes de proteção contra chamas. Outros compostos de fósforo livres de halogênio não especialmente mencionados aqui também podem ser utilizados individualmente ou em combinação desejada com outros compostos de fósforo livres de halo-

gênio.

Ésteres de ácido fosfórico ou fosfônico mono- e oligômeros preferidos são compostos de fósforo da fórmula geral (IV)



na qual

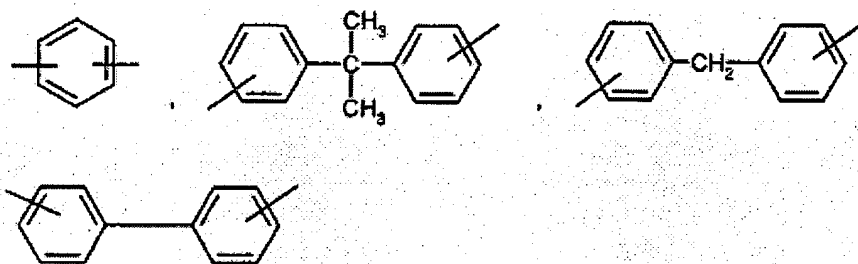
- 5 R^1 , R^2 , R^3 e R^4 independentes uns dos outros, representam C_1 até C_8 -alquila em cada caso eventualmente halogenada, C_5 até C_6 -cicloalquila, C_6 até C_{20} -arila ou C_7 até C_{12} -aralquila em cada caso eventualmente substituída por alquila, preferivelmente por C_1 até C_4 -alquila e/ou halogênio, preferivelmente cloro, bromo,
- 10 n independente um do outro, representa 0 ou 1
 q representa 0 até 30 e
 X representa um radical aromático mono- ou polinuclear com 6 até 30 átomos de carbono ou um radical alifático linear ou ramificado com 2 até 30 átomos de carbono, que pode ser substituído por OH e conter até 8
- 15 ligações éter.
- Preferivelmente, R^1 , R^2 , R^3 e R^4 , independentes uns dos outros, representam C_1 até C_4 -alquila, fenila, naftila ou fenil- C_1 - C_4 -alquila. Os grupos aromáticos R^1 , R^2 , R^3 e R^4 , por seu lado, podem ser substituídos com grupos halogênio e/ou alquila, preferivelmente cloro, bromo e/ou C_1 até C_4 -alquila.
- 20 Radicais arila particularmente preferidos são cresila, fenila, xilenila, propilfenila ou butilfenila, bem como os derivados bromados e clorados correspondentes.

X na fórmula (IV) representa preferivelmente um radical aromático mono- ou polinuclear com 6 até 30 átomos de carbono. Este deriva-se preferivelmente de difenóis da fórmula (I).

n na fórmula (IV) pode, independente um do outro, ser 0 ou 1, preferivelmente n é 1.

q representa valores de 0 até 30. Aplicando-se misturas de diferentes componentes da fórmula (IV), é possível utilizar misturas preferivelmente com valores q de média numérica de 0,3 até 20, de modo particularmente preferido, 0,5 a 10, especialmente 0,5 até 6.

5 X representa de modo particularmente preferido



ou seus derivados clorados ou bromados, X deriva-se especialmente de resorcinol, hidroquinona, bisfenol A ou difenilfenol. De modo particularmente preferido, X deriva-se de bisfenol A.

O uso de ésteres de ácido fosfórico oligoméricos da fórmula (IV),
 10 que se derivam de bisfenol A, é particularmente vantajoso, pois as composições providas com esse composto de fósforo apresentam uma estabilidade à ruptura por tensão e à hidrólise particularmente alta bem como uma tendência particularmente pequena à formação de depósito no processamento de moldagem por injeção. Além disso, obtém-se uma estabilidade dimensio-
 15 nal em presença de calor particularmente alta com esses agentes de proteção contra chamas.

De acordo com a invenção, o componente E pode ser um monofosfato ($q = 0$), oligofosfato ($q = 1-30$) ou uma mistura de mono e oligofosfatos.

20 Compostos de monofósforo da fórmula (IV) são especialmente tributilfosfato, tris-(2-cloroetil)-fosfato, tris-(2,3-dibromopropil)-fosfato, trifenilfosfato, tricresilfosfato, difenilcresilfosfato, difeniloctilfosfato, difenil-2-etilcresilfosfato, tri-(isopropilfenil)-fosfato, arilfosfatos substituídos por halogênio, éster dimetílico de ácido metilfosfônico, éster difenílico de ácido metil-
 25 fosfônico, éster dietílico de ácido fenilfosfônico, óxido de trifenilfosfina ou óxido de tricresilfosfina.

Os compostos de fósforo de acordo com o componente E fórmula (IV) são conhecidos (compare, por exemplo, EP-A 363.608, EP-A 640.655) ou podem ser preparados por métodos conhecidos de maneira análoga (por exemplo, Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, volume 18, página 301 e seguintes 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volume 12/1, página 43; Beilstein volume 6, página 177).

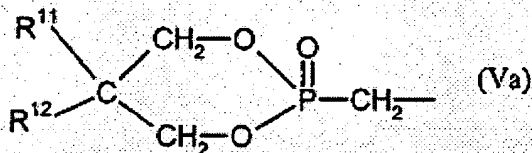
Os valores q médios podem ser determinados, determinando a composição da mistura de fosfato (distribuição do peso molecular) por meio de um método adequado (cromatografia gasosa (GC), high pressure liquid chromatography (HPLC), cromatografia de permeação de gel (GPC) e calculando daí os valores médios para q.

Fosfonataminas são preferivelmente compostos da fórmula (V)

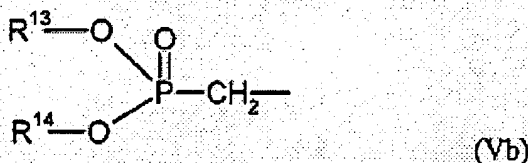


na qual

15 A representa um radical da fórmula (Va)



ou (Vb)



R^{11} e R^{12} independentes uns dos outros, representam C_1 - C_{10} -alquila não substituída ou substituída ou C_6 até C_{10} -arila não substituída ou substituída,

20 R^{13} e R^{14} independentes uns dos outros, representam C_1 até C_{10} -alquila não substituída ou substituída ou C_6 até C_{10} -arila não substituída ou substituída,

R^{13} e R^{14} juntos, representam C_3 até C_{10} -alquileno não substituí-

do ou substituído,

y representa os valores numéricos 0, 1 ou 2 e

B¹ independente, representa hidrogênio, C₂ até C₈-alquila eventualmente halogenada, C₆ até C₁₀-arila não substituída ou substituída,

- 5 B¹ preferivelmente independente, representa hidrogênio, representa etila, n- ou isopropila, que podem ser substituídas por halogênio, C₆ até C₁₀-arila não substituída ou substituída por C₁ até C₄-alquila e/ou halogênio, especialmente fenila ou naftila.

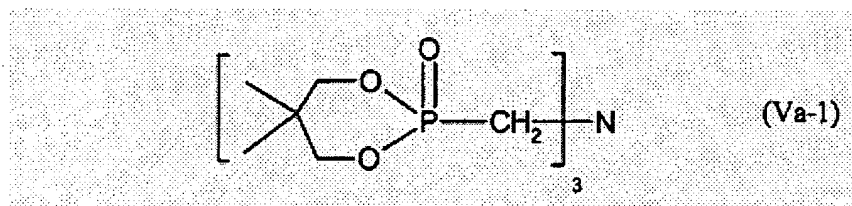
- 10 Alquila em R¹¹ R¹², R¹³ e R¹⁴ representa, independente, preferivelmente metila, etila, n-propila, isopropila, n-, iso-, sec. ou terc.-butila, pentila ou hexila.

- 15 Alquila substituída em R¹¹ R¹², R¹³ e R¹⁴ representa, independente, preferivelmente C₁ até C₁₀-alquila substituída por halogênio, especialmente metila, etila, n-propila, isopropila, n-, iso-, sec. ou terc.-butila, pentila ou hexila substituída uma ou duas vezes.

C₆ até C₁₀-arila em R¹¹ R¹², R¹³ e R¹⁴ representa, independente, preferivelmente fenila, naftila ou binaftila, especialmente o-fenila, o-naftila, o-binaftila, que podem ser substituídas por halogênio (em geral, uma, duas ou três vezes).

- 20 R¹³ e R¹⁴ juntos com os átomos de oxigênio, aos quais estão diretamente ligados e com o átomo de fósforo, podem formar uma estrutura de anel.

Exemplarmente e preferivelmente são mencionados:
5,5,5',5',5',,5',-hexametiltris(1,3,2-dioxafosforinan-metan)amino-2,2',2',-
25 trióxido da fórmula (Va-1)

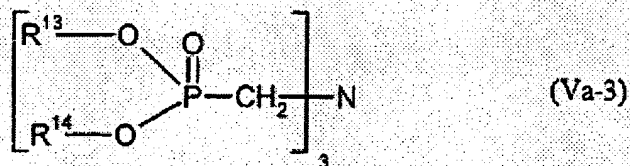
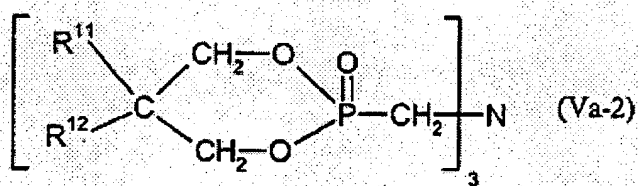


1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, N-butil-N[(5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)metil]-5,5-dimetil-, P,2-dióxido; 1,3,2-dioxafosforinan-2-metanamina, N-[[5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforinan-2-il)metil]-5,5-dimetil-N-

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

Além disso, são preferidos:

compostos da fórmula (Va-2) ou (Va-3)

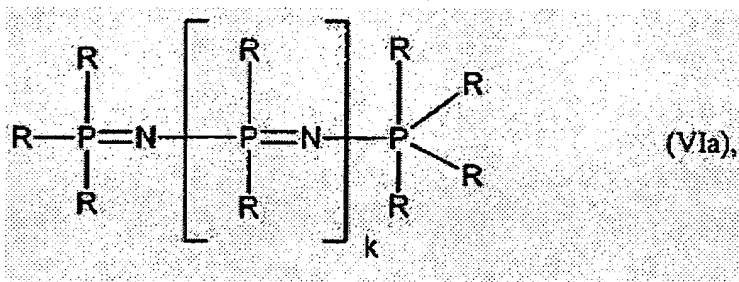


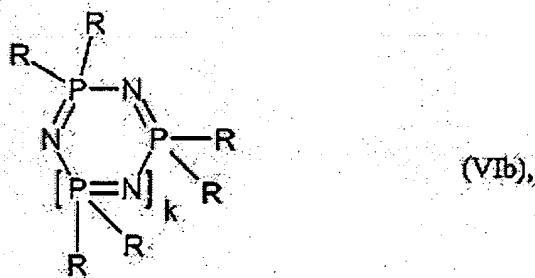
em que

R^{11} , R^{12} , R^{13} e R^{14} têm os significados mencionados acima.

- Compostos da fórmula (Va-2) e (Va-1) são particularmente preferidos. A produção das fosfonataminas é descrita, por exemplo, na US-PS 5.844.028.

Fosfazenos são compostos das fórmulas (VIa) e (VIb)





nas quais

R é em cada caso igual ou diferente e representa amino, C₁ até C₈-alquila ou C₁ até C₈-alcóxi em cada caso eventualmente halogenado, preferivelmente halogenado com flúor, C₅ até C₆-cicloalquila, C₆ até C₂₀-arila, preferivelmente fenila ou naftila, C₆ até C₂₀-arilóxi, preferivelmente fenóxi, naftilóxi ou C₇ até C₁₂-aralquila, fenil-C₁-C₄-alquila em cada caso eventualmente substituída por alquila, preferivelmente C₁ até C₄-alquila e/ou por halogênio, preferivelmente cloro e/ou bromo,

k representa 0 ou um número de 1 a 15, preferivelmente representa um número de 1 a 10.

Exemplos que podem ser mencionados são propoxifosfazeno, fenoxifosfazeno, metilfenoxifosfazeno, aminofosfazeno e fluoralquifosfazeno. O fenoxifosfazeno é preferido.

Os fosfazenos podem ser usados individualmente ou como mistura. O radical R pode ser sempre igual ou 2 ou mais radicais nas fórmulas (Ia) e (Ib) podem ser diferentes. Fosfazenos e sua preparação são descritos, por exemplo, na EP-A 728.811, DE-A 1.961.668 e WO 97/40092.

Os agentes de proteção contra chamas podem ser usados individualmente ou em mistura desejada entre si ou em mistura com outros agentes de proteção contra chamas. O agente de proteção contra chamas contendo fósforo pode ser usado em uma quantidade de 0,1 até 30, preferivelmente 1 até 25 e da maneira mais preferida possível, de 2 até 20 partes em peso, na composição de acordo com a invenção.

Componente F

Os agentes de proteção contra chamas correspondentes ao componente E são freqüentemente utilizados em combinação com os chamados agentes antigotejamento, que reduzem a tendência do material para

gotejamento ardente em caso de incêndio. Por exemplo, sejam mencionados aqui compostos das classes de substâncias das poliolefinas fluoradas, dos silicones, bem como das fibras de aramida. Esses podem ser aplicados também nas composições de acordo com a invenção. As poliolefinas fluoradas são preferivelmente utilizadas como agentes anti-gotejamento. Em geral, as poliolefinas fluoradas estão contidas na mistura em uma quantidade de 0,01 até 3, preferivelmente 0,05 até 1,5 partes em peso.

Poliolefinas fluoradas são conhecidas e descritas, por exemplo, na EP-A 0.640.655. Elas são vendidas sob a marca Teflon®, por exemplo, Teflon 30N da DuPont.

As poliolefinas fluoradas podem ser utilizadas tanto em forma pura, quanto também em forma de uma mistura coagulada de emulsões das poliolefinas fluoradas com emulsões dos polímeros de enxerto (componente B) ou com uma emulsão de um copolímero, preferivelmente à base de estireno/acrilnitrila, sendo que a poliolefina fluorada como emulsão é misturada com uma emulsão do polímero de enxerto o do copolímero e em seguida, é coagulada.

Além disso, as poliolefinas fluoradas podem ser utilizadas como pré-composto com o polímero de enxerto (componente B) ou com um copolímero, preferivelmente à base de estireno/acrilnitrila. As poliolefinas fluoradas são misturadas como pós com um pó ou granulado do polímero de enxerto ou copolímero e compostadas na massa em fusão, geralmente a temperaturas de 200 até 330°C em agregados usuais, tais como amassadoras internas, extrusores ou parafusos sem fim de eixo duplo.

As poliolefinas fluoradas podem ser utilizadas também na forma de uma mistura básica, que é preparada através de polimerização de emulsão de pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado na presença de uma dispersão aquosa da poliolefinas fluorada. Componentes monômeros preferidos são estireno, acrilnitrila e suas misturas. Após precipitação ácida e subsequente secagem, o polímero é aplicado como pó escoável.

Os coagulados, pré-compostos ou mistura básica possuem usualmente teores sólidos de poliolefina fluorada de 5 até 95 % em peso, prefe-

riavelmente de 7 até 60 % em peso.

Componente G

- Além disso, a composição pode conter outros aditivos polímeros usuais (componente G), tais como agentes de proteção contra chamas, des-
lizantes e agentes de desmoldagem, por exemplo, tetraestearato de pentaeritritol, agentes de nucleização, antiestáticos, estabilizadores, substâncias de enchimento e reforço (por exemplo, fibras de vidro ou carbono, mica, caulim, talco, CaCO_3 e escamas de vidro), bem como corantes e pigmentos.

Preparação das massas de moldar e artigos conformados

- 10 As massas de moldar termoplásticas de acordo com a invenção, são produzidas, em que os respectivos componentes são misturados de maneira conhecida e submetidos a compostagem por fusão e extrusão por fusão a temperaturas de 200°C a 300°C em agregados convencionais, tais como amassadoras internas, extrusores e parafusos sem fim de eixo duplo.

- 15 A mistura dos componentes individuais pode ser efetuada de maneira conhecida tanto sucessivamente, quanto também simultaneamente e em geral, tanto a cerca de 20°C (temperatura ambiente), quanto também à temperatura mais elevada.

Em uma forma de concretização preferida,

- 20 (i) em um primeiro estágio, o composto laminar é modificado por meio de um processo de fusão livre de solvente com polímeros orgânicos, preferivelmente com óxidos de polialquileno com um peso molecular de média numérica de 106 até 20000 g/mol, de modo particularmente preferido, de 200 até 10000 g/mol, sendo que misturas de diversos óxidos de polialquileno
25 também podem ser utilizadas,

(ii) em um segundo estágio, a mistura básica do composto laminar obtido em (i) é misturada com os componentes (A) e eventualmente outros componentes selecionados do grupo de (B), (C), (E), (F) e (G) de maneira conhecida e

- 30 (iii) em um terceiro estágio, a mistura de (ii) é compostada por fusão e extrusada por fusão a temperaturas de 200°C até 300°C em agregados usuais, tais como amassadoras internas, extrusores e parafusos sem fim

de eixo duplo,

sendo que a mistura básica do composto laminar resultante no primeiro estágio (i) pode ser isolada ou também processada diretamente como massa em fusão, preferivelmente com um extrusor lateral, para formar
5 a massa de moldagem no estágio (ii).

Em uma forma de concretização preferida, outros oligômeros ou polímeros selecionados do grupo consistindo em policarbonato (de acordo com o componente A) e metacrilato de polimetila (PMMA) são utilizados no primeiro estágio (i).

10 Devido a sua alta estabilidade térmica e suas boas propriedades mecânicas, as massas de moldar termoplásticas de acordo com a invenção, são adequadas para a produção de todos os tipos de artigos conformados, especialmente daqueles com altas exigências de velocidades máximas de liberação de calor.

15 As massas de moldar de acordo com a invenção, podem ser utilizadas para a produção de artigos conformados de qualquer espécie. Esses podem ser produzidos através de moldagem por injeção, extrusão e processo de moldagem por sopro. Uma outra forma de processamento é a produção de artigos conformados através de repuxamento profundo a partir de
20 placas ou filmes previamente produzidos.

Um outro objeto da presente invenção, por conseguinte, é também a utilização das massas de moldar de acordo com a invenção, para a produção de artigos conformados de qualquer espécie, preferivelmente dos mencionados acima, bem como os artigos conformados a partir das massas
25 de moldar de acordo com a invenção.

Exemplos desses artigos conformados são filmes, perfis, peças de carcaças de todos os tipos, por exemplo, para aparelhos domésticos, tais como espremedores de sucos, máquinas de café, misturadores; máquinas de escritório, tais como monitores, telas planas, computadores portáteis, im-
30 pressoras, copiadoras; placas, tubos, conduites de instalações elétricas, janelas, portas e outros perfis para o setor de construção (acabamento interno e aplicações externas), bem como componentes elétricos e eletrônicos, tais

como interruptores, conectores e tomadas de corrente, bem como peças de carrocerias ou peças de acabamento interno de veículos utilitários, especialmente para o setor automobilístico.

- As massas de moldar de acordo com a invenção, podem ser utilizadas, por exemplo, especialmente também para a produção dos seguintes artigos conformados ou peças moldadas: peças de acabamento interno de veículos ferroviários, navios, aviões, ônibus e outros veículos, carcaças de equipamentos elétricos contendo pequenos transformadores, carcaças para equipamentos para o processamento e transmissão de informações, carcaças e revestimentos de equipamentos médicos, equipamentos de massagem e carcaças para os mesmos, veículos de brinquedo para crianças, elementos de parede planos, carcaças para equipamentos de segurança, recipientes de transporte termicamente isolados, peças moldadas para acabamentos sanitários e de banho, grades de cobertura para aberturas de ventiladores e carcaças para equipamentos de jardinagem.

Os seguintes exemplos servem para o ulterior esclarecimento da invenção.

Exemplos

Componente A1

- 20 Policarbonato linear à base de bisfenol-A com uma viscosidade de solução relativa de 1,34 medida em cloreto de metileno a 25°C e em uma concentração de 0,5 g/100 ml.

Componente A2

- 25 Policarbonato linear à base de bisfenol-A com uma viscosidade de solução relativa de 1,20 medida em cloreto de metileno a 25°C e em uma concentração de 0,5 g/100 ml.

Componente B

- 30 Polímero ABS preparado através de polimerização de emulsão de 43 % em peso, em relação ao polímero ABS de uma mistura de 27 % em peso, de acrilnitrila e 73 % em peso, de estireno na presença de 57 % em peso, em relação ao polímero ABS, de uma borracha de polibutadieno reticulada em forma de partícula (diâmetro médio de partículas $d_{50} = 0,35 \mu\text{m}$).

Componente D1

- 5 Silicato laminar cationicamente modificado (modificado com cloreto de estearilbenzildimetilamônio) (Nanofil 9, peso específico de aproximadamente $1,8 \text{ g/cm}^3$, tamanho médio de partículas $8 \mu\text{m}$, tamanho das partículas primárias com inteira dispersão cerca de $100\text{-}500 \text{ nm} \times 1 \text{ nm}$, fabricante Fa. Süd-Chemie AG).

Componente D2:

Mistura básica de silicato laminar-policarbonato (de acordo com a invenção)

- 10 Para a produção da mistura básica de silicato laminar-policarbonato, as substâncias de aplicação enumeradas na tabela 1 são amassadas em um microextrusor de 10 ml (Fa. DSM) a 240°C por 5 minutos, evacuadas e resfriadas à temperatura ambiente.

Tabela 1

- 15 Preparação da mistura básica de silicato laminar-policarbonato

componente	peso inicial [g]
A2	4,4
D2-1	5,5
D2-2	0,8
D2-3	0,3
G3	$1,15 \cdot 10^{-3}$

Componente D2-1

- 20 Nanofil 757 (montmorilonita de sódio de alta pureza, pó, peso específico de aproximadamente $2,6 \text{ g/cm}^3$, tamanho médio de partículas $< 10 \mu\text{m}$, tamanho da partícula primária com completa dispersão aproximadamente $500 \text{ nm} \times 1 \text{ nm}$, fabricante Fa. Süd-Chemie AG). As dimensões foram determinadas por meio de fotografias TEM e medições XRD: espessura média da camada de 1 nm e diâmetro da camada de aproximadamente $300 - 1000 \text{ nm}$.

Componente D2-2

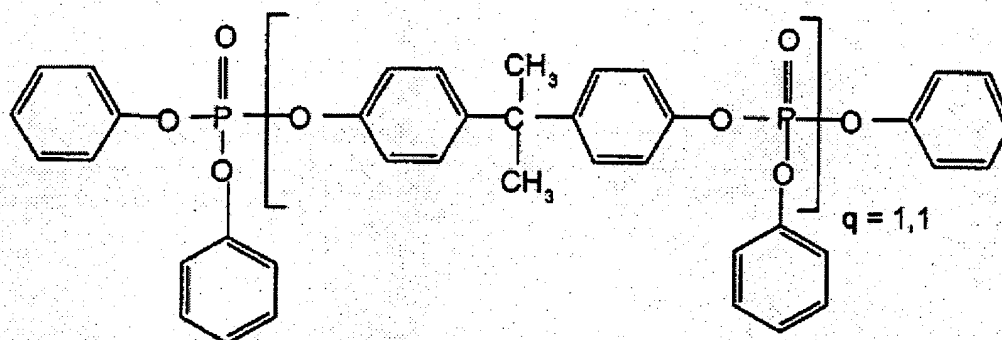
- 25 Éter poli-(etilenoglicol)-monometílico (peso molecular médio (média numérica) $M_n = 350 \text{ g/mol}$) Fa. Sigma-Aldrich Chemie).

Componente D2-3

Éter polietilenoglicol-monometilico (peso molecular médio (média numérica) Mn 2000) (Fa. Sigma-Aldrich Chemie).

Componente E

- 5 Oligofosfato à base de bisfenol A

Componente F

Pó de politetrafluoretileno, CFP 6000 N, DuPont.

Componente G1: Tetraestearato de pentaeritritol.

Componente G2: Estabilizador de fosfita

- 10 Componente G3: Fenolato de tetrafenilfosfônio

Preparação e teste das massas de moldar de acordo com a invenção

- As substâncias de aplicação enumeradas na tabela 2 são compostadas em um extrusor de eixo duplo (ZSK-25) (Fa. Werner und Pfleiderer) com um número de rotações de 225 rotações por minuto e uma passagem de 20 kg/h a uma temperatura da máquina de 260°C e granuladas. O tamanho total da preparação importa em cada caso em 8 kg. O exemplo 1 representa a comparação sem adição do silicato laminar, o exemplo 2 contém um silicato laminar cationicamente modificado obtível comercialmente como comparação e o exemplo 3 contém a mistura básica de silicato laminar-policarbonato descrita acima.
- 15
- 20

- Os granulados prontos são processados para corpos de prova correspondentes em uma máquina de moldagem por injeção (temperatura da massa 260°C, temperatura da ferramenta 80°C, velocidade frontal de escoamento 240 mm/s) e caracterizados de acordo com ISO 1133 (MVR), ISO 5660-1 (calorimetria de cone) e ASTM E 662 (densidade do gás de fumo) e
- 25

por meio de análise termogravimétrica (TGA).

A determinação da taxa de escoamento do volume da massa fundida (valor MVR), é efetuada de acordo com a ISO 1133 (260°C, 5 kg).

- 5 A determinação da medição da calorimetria de cone (50 kW/m², 60 mm de distância) é efetuada de acordo com ISO 5660-1.

A determinação da densidade do gás de fumo é efetuada de acordo com ASTM E 662 (com chama de ignição d = 3 mm).

- 10 A realização da análise termogravimétrica (TGA) foi efetuada com uma TGA/SDTA 851e (Mettler-Toledo). Aproximadamente 10 mg das amostras foram pesadas e lavadas sob uma mistura gasosa de 20 % de oxigênio em hélio com uma passagem de 80 ml/min por 30 minutos a 25°C e em seguida, aquecidas a 800°C com uma taxa de aquecimento de 5K/min. Durante toda a medição, a mudança de peso foi continuamente acompanhada e as massas foram gravadas em um espectrômetro de massa.
- 15 A faixa de temperatura para a decomposição, que foi obtida da diminuição de peso percentual medida ou da taxa de perda de peso (em % min⁻¹) é indicada na tabela 2. O valor inicial corresponde ao início da decomposição, o valor final, ao término da decomposição.

Tabela 2

- 20 Composição e propriedades das massas de moldar

componente (% em peso)	1 (comparação)	2 (comparação)	3
A1	84,80	80,95	79,80
B	4,70	4,70	4,70
D1	-	3,85	-
D2	-	-	5,00
E	10,10	10,10	10,10
F	0,10	0,10	0,10
G1	0,20	0,20	0,20
G2	0,10	0,10	0,10
MVR 260oC/5 kg [cm ³ /10 min]	13,8	92,4	15,2
medição da calorimetria de cone, liberação de calor (máximo) [kW/m ²]	320,3	353,1	238,4

componente (% em peso)	1 (comparação)	2 (comparação)	3
valor MARHE	133,0	173,6	142,6
densidade do gás de fumo segundo ASTM E 662, Ds após 4 min.	419	707	357
TGA, temperatura de decomposição [oC]	320 - 625	320 - 635	340 - 675

Da tabela 2 é evidente, que através da adição da mistura básica de silicato laminar-policarbonato de acordo com a invenção (exemplo 3), a densidade do gás de fumo é reduzida de acordo com ASTM E 662, a velocidade máxima de liberação de calor (Heat Release, determinada por meio da calorimetria de cone) e, além disso, a temperatura de decomposição (análise termogravimétrica) é aumentada, sendo que a taxa de passagem de volume de fusão (valor MVR) permanece inalterada em comparação com a massa de moldar não enchida (exemplo comparativo 1) no âmbito da precisão da medição.

Além disso, é obtido um valor MARHE mais baixo (MARHE = Maximum Average Rate of Heat Emission; máxima emissão de calor média) em comparação com o uso de silicatos laminadores cationicamente modificados (exemplo comparativo 2). A massa de moldar de acordo com o exemplo comparativo 2 contendo silicato laminar cationicamente modificado forneceu um valor MVR nitidamente mais elevado em comparação com o exemplo comparativo 1 e exemplo 3 de acordo com a invenção, o que indica uma maior degradação do peso molecular da matriz de policarbonato.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição contendo
 - A) um polycarbonato e/ou poliestercarbonato aromático,
 - B) eventualmente um modificador de impacto,
 - 5 C) eventualmente um homo- e/ou copolímero termoplástico
 - D) um composto laminar, o qual é modificado por meio de um processo de fusão livre de solvente com polímeros orgânicos e
 - E) eventualmente um composto de fósforo.
2. Composição de acordo com a reivindicação 1 contendo
 - 10 A) 30 até 99,9 partes em peso, de polycarbonato e/ou poliestercarbonato aromático,
 - B) 0 até 60 partes em peso, de um polímero de enxerto modificado por borracha,
 - C) 0 até 30 partes em peso, de homo- e/ou copolímeros,
 - 15 D) 0,1 até 40 partes em peso, de um composto laminar, o qual é modificado por meio de um processo de fusão livre de solvente com polímeros orgânicos e
 - E) 0 até 30 partes em peso, de composto de fósforo,

em que a soma das partes em peso, dos componentes A, B, C, D e E é

20 normalizada para 100.
3. Composição de acordo com a reivindicação 1 contendo compostos laminares com uma espessura média de 0,3 até 10 nm.
4. Composição de acordo com a reivindicação 3 contendo como laminares, em que as camadas apresentam um diâmetro de 5 até 10000 nm.
- 25 5. Composição de acordo com uma das reivindicações 1 até 4 contendo um composto laminar, o qual é modificado por meio de um processo de fusão livre de solvente com óxido de polialquilenos com um peso molecular de média numérica de 106 até 20000 g/mol.
6. Composição de acordo com uma das reivindicações 1 até 4
- 30 contendo um composto laminar, o qual é modificado por meio de um processo de fusão livre de solvente com óxido de polialquilenos com um peso molecular de média numérica de 106 até 20000 g/mol e pelo menos um outro

polímero.

7. Composição de acordo com uma das reivindicações 1 até 6, em que, como componente B), é utilizado um polímero de enxerto modificado por borracha de

5 B.1 65 até 95 % em peso, em relação a B), de uma mistura de
 B.1.1 50 até 99 % em peso, em relação a B.1) de pelo menos um monômero selecionado do grupo dos compostos aromáticos de vinila e compostos aromáticos de vinila núcleo-substituídos e

 B.1.2 1 até 50 % em peso, em relação a B.1), de pelo menos um
 10 monômero selecionado do grupo dos cianetos de vinila, ésteres (C₁-C₈)-alquílicos de ácido (met)acrílico e derivados de ácidos carboxílicos insaturados para

 B.2 5 até 35 % em peso, em relação a B), de uma ou mais bases de enxerto com uma temperatura de transição vítrea < -10°C.

15 8. Composição de acordo com a reivindicação 7, em que os monômeros B.1.1) são estireno e os monômeros B.1.2) são acrilnitrila.

 9. Composição de acordo com a reivindicação 8, em que a base de enxerto B.2) contém borracha de dieno.

 10. Composição de acordo com uma das reivindicações prece-
 20 dentes contendo um(co)polímero de

 C.1 50 até 99 % em peso, em relação ao (co)polímero, de pelo menos um monômero selecionado do grupo dos compostos aromáticos de vinila, compostos aromáticos de vinila núcleo-substituídos e ésteres (C₁-C₈)-alquílicos de ácido (met)acrílico e

25 C.2 1 até 50 % em peso, em relação ao copolímero, de pelo menos um monômero selecionado dos cianetos de vinila, ésteres (C₁-C₈)-alquílicos de ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados e derivados de ácidos carboxílicos insaturados.

 11. Composição de acordo com uma das reivindicações 1 até
 30 11, em que, para a modificação do composto laminar por meio de um processo de fusão livre de solvente,

(1) em um primeiro estágio o composto laminar é misturado com

um polímero orgânico ou com uma mistura de polímeros orgânicos,

(2) em um segundo estágio a mistura é aquecida a uma temperatura acima da temperatura de fusão do polímero utilizado ou da mistura de polímero utilizada.

5 12. Composição de acordo com uma das reivindicações 1 até 11, em que o composto de fósforo de acordo com o componente E é um oligofosfato.

10 13. Composição de acordo com uma das reivindicações precedentes, contendo aditivos selecionados de pelo menos um do grupo dos agentes de proteção contra chamas, agentes antigotejamento, deslizantes e agentes de desmoldagem, agentes de nucleização, antiestáticos, estabilizadores, substâncias de enchimento e reforço, corantes e pigmentos.

15 14. Processo para a produção de massas de moldar termoplásticas a partir de composições como definidos em uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que

(i) em um primeiro estágio, o composto laminar é modificado por meio de um processo de fusão livre de solvente com óxidos de polialquileno com um peso molecular de média numérica de 106 até 20000 g/mol,

20 (ii) em um segundo estágio, a mistura básica de composto laminar obtida em (i) é misturada com os componentes (A) e eventualmente outros componentes selecionados do grupo de (B), (C), (E), (F) e (G) e

(iii) em um terceiro estágio, a mistura de (ii) é compostada por fusão e extrusada por fusão a temperaturas de 200°C até 300°C.

25 15. Utilização das composições como definidas em uma das reivindicações 1 até 13 para a produção de artigos conformados.

16. Artigos conformados, contendo uma composição como definida em uma das reivindicações 1 até 13.

30 17. Artigo conformado de acordo com a reivindicação 16, caracterizados pelo fato de que o artigo conformado é uma peça de um veículo, veículo ferroviário, avião ou veículo aquático ou uma carcaça de aparelhos elétricos contendo pequenos transformadores, carcaças para aparelhos para o processamento e transmissão de informações, carcaças e revestimentos

- de aparelhos médicos, equipamentos de massagem e carcaças para veículos de brinquedo para crianças, elementos de parede planos, carcaças para equipamentos de segurança, recipientes de transporte termicamente isolados, peças moldadas para acabamentos sanitários e de banho, grades de
- 5 cobertura para aberturas de ventiladores ou uma carcaça para equipamentos de jardinagem.

PI 0620009-5

RESUMO

Patente de Invenção: **"MASSAS DE MOLDAR DE POLICARBONATO".**

A presente invenção refere-se a composições de policarbonato contendo silicatos laminares, os quais são modificados por meio de um processo de fusão livre de solvente com polímeros orgânicos, bem como um
5 processo para sua produção. As massas de moldar resultantes possuem uma melhor estabilidade térmica e uma máxima velocidade de decomposição mais baixa em caso de incêndio.