



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0911355-0 B1



(22) Data do Depósito: 17/04/2009

(45) Data de Concessão: 30/07/2019

(54) Título: COMPOSIÇÕES DE POLICARBONATO COM TENACIDADE MODIFICADA E COM ELEVADA RESISTÊNCIA A HIDRÓLISE E UMA COR NATURAL CLARA, SEU USO, E CORPOS MOLDADOS

(51) Int.Cl.: C08L 69/00; C08K 5/00; C08K 5/13; C08K 5/49; C08L 51/00; (...).

(52) CPC: C08L 69/00; C08K 5/005; C08K 5/13; C08K 5/49; C08L 51/00; (...).

(30) Prioridade Unionista: 24/04/2008 DE 10 2008 020 437.4.

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

(72) Inventor(es): EVGENY AVTOMONOV; ANDREAS SEIDEL; THOMAS ECKEL; ECKHARD WENZ.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009002811 de 17/04/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/129962 de 29/10/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 22/10/2010

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES DE POLICARBONATO COM TENACIDADE MODIFICADA E COM ELEVADA RESISTÊNCIA A HIDRÓLISE E UMA COR NATURAL CLARA. A presente invenção refere-se a composições 5 de policarbonato termoplásticas contendo A) um policarbonato aromático e/ou poliéstercarbo-nato aromático, B) um polímero de enxerto obtêniável por coprecipitação de uma mistura de pelo menos duas dispersões de polímero de enxerto B.1 e B.2, caracterizado pelo fato de que a preparação do polímero de enxerto - componente B.1 ocorre sob emprego de pelo menos um sistema redox como iniciador e que a preparação do polímero de enxerto-componente B.2 sob emprego de pelo menos um composto de persulfato como iniciador, e C) opcionalmente (co)polímeros de vinila e/ou tereftalato de polialquíleno, D) opcionalmente agente retardante de chama contendo fósforo, E) pelo menos um antioxidante fenólico F) opcionalmente coestabilizadores (sinergistas) contendo fósforo ou enxôfre neutros e G) opcionalmente aditivos, que se distinguem por uma combinação ótima de uma boa resistência a hidrólise e uma cor natural clara, e ao emprego das composições de policarbonato para preparação de corpos moldados e o próprio corpo moldado.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
"COMPOSIÇÕES DE POLICARBONATO COM TENACIDADE MODIFICADA E COM ELEVADA RESISTÊNCIA A HIDRÓLISE E UMA COR NATURAL CLARA, SEU USO, E CORPOS MOLDADOS".

[001] A presente invenção se refere a composições de policarbonato termoplásticas (massas de moldagem) com tenacidade modificada preparadas e trabalhadas especialmente com um polímero de enxerto, a um processo para a sua produção e a peças moldadas preparadas a partir delas.

[002] Massas de moldagem termoplásticas de policarbonatos e polímeros ABS são conhecidas há muito tempo. O DE-A 1 170 141, por exemplo, descreve massas de moldagem prontamente processáveis de policarbonatos e polímeros de enxerto de misturas de monômeros de acrilonitrilo e um hidrocarboneto aromático vinílico em polibutadieno.

[003] No DE-A 1 810 993, é enfatizada a resistência térmica melhorada de policarbonato em mistura com polímeros de enxerto ABS ou copolímeros à base de α-metilestireno.

[004] O objeto dos DE-A 22 59 565 e DE-A 23 29 548 é a resistência térmica aperfeiçoada de massas de moldagem PC/ABS, sendo que em ambas as publicações são empregados polímeros de enxerto de um tamanho particular como constituintes do componente ABS. O EP-A 0 704 488 divulga massas de moldagem termoplásticas com um diâmetro de partículas de 0,20 a 0,35 µm.

[005] O DE-A 28 18 679 ensina que misturas de PC/ABS exibem tenacidades particularmente altas a baixas temperaturas quando o polímero ABS contém dois copolímeros de enxerto com diferentes graus de enxerto.

[006] Composições de policarbonato contendo polímeros de enxerto como modificadores de tenacidade podem, além disso, depen-

dendo da pureza e aditivação do modificador de tenacidade, por exemplo ABS (terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno), apresentar diferentes estabilidades perante hidrólise e cargas térmicas. Assim, B. S. Patty, L. Novak e H. Phan (em "Thermal and hydrolytic stability of polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene based blends", Society of Automotive Engineers, (Special Publication) SP (2005), SP-1960 (Advances in Plastic Components, Processos e Technologies), 145-151) descrevem composições de policarbonato que exibem uma estabilidade hidrolítica e estabilidade térmica significativamente melhor, com massa de ABS como modificador, do que no caso de emulsão de ABS como modificador. Assim o comportamento diferente de composições de policarbonato/massa de ABS, comparado com composições de policarbonato/emulsões de ABS, é atribuído aqui ao fato de que o processo de preparação da emulsão de ABS, perante massas de ABS, necessita de um teor maior de diversos produtos químicos como coadjuvantes, tais como, por exemplo, emulsificantes, aperfeiçoadores de escoamento, estabilizantes, sais etc., sendo que, nesses produtos químicos também estão contidos alguns que podem levar à decomposição do policarbonato. Uma outra vantagem de composições de policarbonato/massa de ABS é uma cor natural particularmente clara, que provoca um efeito particularmente vantajoso na coloração dos corpos moldados que consistem nessas composições.

[007] Certas composições de policarbonato contendo polímeros de enxerto em emulsão como um modificador de tenacidade apresentam algumas vantagens técnicas perante composições de policarbonato contendo massa de ABS, por exemplo tendo em vista a superfície de acabamento (grau de brilho), de modo que é vantajoso para algumas aplicações usar polímeros de enxerto em emulsão. Caso seja exigida uma elevada estabilidade a hidrólise, então devem ser feitas altas exigências aos polímeros de enxerto em emulsão empregados,

por exemplo, em relação à sua pureza, ao processo de elaboração na sua preparação e a uma desistência de determinados coadjuvantes na sua preparação.

[008] Por exemplo, a partir do EP-A 0 900 827 são conhecidas composições de policarbonato com tenacidade modificada compreendendo polímeros de enxerto em emulsão contendo uma estabilidade térmica aperfeiçoada, que são substancialmente livres de componentes que decompõem o policarbonato. Para obter um polímero de enxerto em emulsão essencialmente livre de componentes que decompõem o policarbonato, tais componentes devem ser omitidos inteiramente em cada etapa do processo de emulsão, ou os polímeros de enxerto em emulsão produzidos devem ser completamente liberados desses componentes por meio de um processo de elaboração apropriado, como por exemplo por lavagem após coagulação da emulsão de enxerto. Em particular, deve-se evitar o uso de substâncias coadjuvantes contendo carboxilato (por exemplo, emulsificantes, soluções tampão etc.), já que esses decompõem policarbonato. As composições de policarbonato conhecidas do EP-A 0 900 827 contêm polímeros de enxerto em emulsão do tipo MBS e ABS, que foram preparados com emprego de emulsificantes contendo sulfato e/ou contendo sulfonato. Esses emulsificantes levam frequentemente a descolorações indesejadas das massas de moldagem.

[009] Da WO-A nº 99/01489 são conhecidos polímeros de enxerto em emulsão do tipo ABS que são preparados com emprego de uma ampla variedade de emulsificantes. Entre outros, para sua preparação são mencionados como possíveis emulsificantes os emulsificantes contendo carboxilato usuais. Esse pedido de patente ensina também como podem ser preparadas massas de moldagem ABS particularmente claras, com as quais o processamento e o teor de acrilonitrilo no polímero de enxerto e no componente da matriz (resina SAN) de-

semelhantem um papel particularmente importante. Depreende-se do WO-A 99/01489 sobretudo que as composições contendo emulsão ABS tendem particularmente ao amarelamento até a coloração amarronzada. Este amarelamento ou coloração amarronzada são caracterizados por um índice de amarelamento (Yellowness Index) maior do que 30, até bem acima de 50. Assim, o índice de amarelamento depende de diversos fatores, entre eles do teor de borracha e teor de acrilonitrilo do ABS, de aditivos na polimerização de emulsão e do processamento e opcionalmente da purificação do polímero de enxerto, assim como das condições de processamento das massas de moldagem e condições na preparação de corpos moldados. O amarelamento ou tingimento de marrom são favorecidos devido às altas temperaturas que ocorrem, por exemplo, durante o processamento por moldagem por injeção ou na misturação com aditivos durante a compostagem em um extrusor.

[0010] O WO-A 2004/050765 nos ensina sobre a preparação de composições com tenacidade modificada com combinação otimizada de propriedades de superfícies de boa qualidade (em particular, com um número muito baixo de locais de falha, as denominadas “pontas” (“olho de peixe”), bom comportamento de escoamento e boa resistência a fissuras por tensão (comportamento ESC). Para solução dessa tarefa foram preparados polímeros de enxerto coprecipitados, preparados de acordo com o processo de polimerização por emulsão, no qual pelo menos um polímero de enxerto é preparado por meio de uma iniciação redox, com pelo menos um outro polímero de enxerto, preparado por meio de um iniciador de persulfato inorgânico em uma etapa de látex (isto é, como dispersão polimérica) e depois coprecipitado e depois compostado por fusão com os termoplásticos ou uma mistura de termoplásticos, incluindo policarbonatos, poliéster carbonatos, poliamidas e polioximetileno. O aperfeiçoamento da estabilidade a

hidrólise e o aperfeiçoamento da cor natural das composições preparadas, particularmente daquelas composições que contêm policarbonato, poliésteres carbonatos e poliésteres, não são comunicadas pelo ensinamento do WO-A 2004/050765.

[0011] A tarefa da presente invenção é a preparação de composições de policarbonato com tenacidade modificada, que se distinguem por uma boa resistência a hidrólise e por uma cor natural clara. Em particular, foi objetivo da presente invenção, preparar composições de policarbonato com tenacidade modificada que se distinguem por uma combinação ótima de uma boa resistência a hidrólise e uma cor natural clara, com manutenção das boas propriedades do agente contra chamas (avaliação de V-0 para espessura de parede de 1,5 mm).

[0012] Verificou-se então surpreendentemente que composições ou massas de moldagem contendo

[0013] A) um policarbonato e/ou poliéster carbonato aromáticos,

[0014] B) um copolímero de enxerto obtenível por coprecipitação de uma mistura de pelo menos duas dispersões de polímeros de enxerto, caracterizado pelo fato de que a preparação do componente B.1 do polímero de enxerto ocorre com emprego de pelo menos um sistema redox como iniciador, e que a preparação do componente de polímero de enxerto B.2 ocorre com emprego de pelo menos um composto de persulfato como iniciador,

[0015] C) opcionalmente (co)polímero vinílico e/ou tereftalato de polialquíleno,

[0016] D) opcionalmente retardante de chama contendo fósforo,

[0017] E) pelo menos um antioxidante fenólico,

[0018] F) opcionalmente coestabilizantes (sinérgicos) neutros contendo fósforo ou enxofre e

[0019] G) opcionalmente aditivos

solucionam o objeto da invenção.

- [0020] São preferidos compostos que contêm
- [0021] A) 10 até 99 partes em peso, de preferência 40 a 95 partes em peso, particularmente de preferência 50 a 85 partes em peso, de policarbonato aromático e/ou poliéster carbonato aromático,
- [0022] B) 1 até 50 partes em peso, de preferência 4 a 30 partes em peso, particularmente de preferência 12 a 25 partes em peso de um polímero de enxerto obtenível por coprecipitação de uma mistura de pelo menos duas dispersões de polímero de enxerto B.1 e B.2, caracterizado pelo fato de que a preparação do componente de polímero de enxerto B.1 ocorre com emprego de pelo menos um sistema redox como iniciador e que a preparação de componente de polímero de enxerto B.2 ocorre com emprego de pelo menos um composto de persulfato como iniciador,
- [0023] C) 0 até 40 partes em peso, de preferência 1 até 30 partes em peso, particularmente de preferência 3 a 25 partes em peso, de (co)polímero vinílico e/ou tereftalato de polialquíleno,
- [0024] D) 0 até 50 partes em peso, de preferência 2 até 30 partes em peso, particularmente de preferência 10 até 20 partes em peso, à base de cada caso na soma das partes em peso de componentes A+B+C, de retardante de chama contendo fósforo,
- [0025] E) 0,005 a 1 partes em peso, de preferência 0,01 a 0,5 partes em peso, particularmente de preferência 0,02 a 0,3 partes em peso, à base de cada caso na soma das partes em peso de componentes A+B+C, de pelo menos um antioxidante fenólico,
- [0026] F) 0 a 4 partes em peso, de preferência 0,01 a 2 partes em peso, particularmente de preferência 0,05 a 0,5 partes em peso, à base de cada caso na soma das partes em peso de componentes A+B+C, de coestabilizantes neutros contendo fósforo ou enxofre (também referidos abaixo como sinérgicos), e
- [0027] G) 0 a 50 partes em peso, de preferência 0,5 a 25 partes

em peso, à base de cada caso na soma dos componentes A+B+C, de aditivos,

[0028] sendo que todos os dados referentes a partes em peso no presente pedido de patente são padronizados de tal forma que a soma das partes em peso de todos os componentes A+B+C na composição soma 100.

[0029] Esses constituintes e outros componentes que podem ser empregados nas composições de acordo com a invenção são explicados abaixo por meio de exemplos.

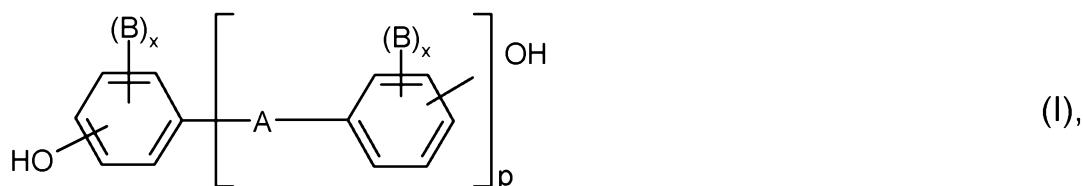
Componente A

[0030] Polycarbonatos aromáticos e/ou poliéster carbonatos aromáticos de acordo com o componente A que são apropriados de acordo com a invenção são conhecidos da literatura ou podem ser preparados por processos conhecidos da literatura (para a preparação de polycarbonatos aromáticos, vide por exemplo, por exemplo Schnell, "Chemistry e Physics de Polycarbonatos", Interscience Publishers, 1964, assim como 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, DE-A 3 832 396; para a preparação de poliéster carbonatos aromáticos, vide por exemplo, DE-A 3 077 934).

[0031] A preparação de polycarbonatos aromáticos ocorre, por exemplo, por reação de difenóis com haletos de ácidos carboxílicos, de preferência fosgênio, e/ou com dihaletos de ácidos dicarboxílicos aromáticos, de preferência dihaletos de ácidos benzeno dicarboxílicos, pelo processo de superfícies limites interfases, com o emprego opcional de terminadores de cadeia, por exemplo, monofenóis, e com o emprego opcional de agentes ramificadores trifuncionais ou mais do que trifuncionais, por exemplo, trifenóis ou tetrafenóis. É igualmente possível uma preparação deles por meio de um processo de polimerização por fusão por reação de difenóis com, por exemplo, carbonato de dife-

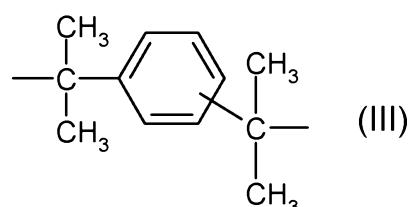
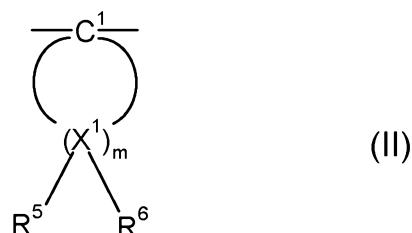
nila.

[0032] Difenóis para a preparação de policarbonatos aromáticos e/ou poliéster carbonatos aromáticos são de preferência aqueles de fórmula (I)



[0033] em que

[0034] A representa uma ligação simples, C₁ a C₅ alquíleno, C₂ a C₅ alquilideno, C₅ a C₆ cicloalquilideno, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆ a C₁₂ arileno, nos quais outros anéis aromáticos opcionalmente contendo hetero átomos podem ser condensados, ou um radical de fórmulas (II) ou (III)



[0035] B representa em cada caso C₁ a C₁₂ alquila, de preferência metila, halogênio, de preferência cloro e/ou bromo

[0036] x representa em cada caso independentemente um do outro 0, 1 ou 2,

[0037] p representa 1 ou 0, e

[0038] R⁵ e R⁶ podem ser selecionados individualmente para cada X¹ e são, independentemente um do outro, hidrogênio ou C₁ a C₆ alquila, de preferência hidrogênio, metila ou etila,

[0039] X¹ representa carbono e

[0040] m representa um número inteiro de 4 a 7, de preferência 4 ou 5, com a condição de que R⁵ e R⁶ são simultaneamente alquila em pelo menos um átomo X¹.

[0041] Difenóis preferidos são hidroquinona, resorcinol, di-hidroxidifenóis, bis(hidroxifenil)-C₁-C₅-alcanos, bis(hidroxifenil))-C₅-C₆-cicloalcanos, bis(hidroxifenil) éteres, bis(hidroxifenil) sulfóxidos, bis(hidroxifenil) cetonas, bis(hidroxifenil) sulfonas e α,α-bis(hidroxifenil) di-isopropilbenzenos assim como os seus derivados bromados no anel e/ou clorados no anel.

[0042] Difenóis particularmente preferidos são 4,4'-di-hidroxidifenila, bisfenol A, 2,4-bis(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclo-hexano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4,4'-di-hidroxidifenil sulfeto, 4,4'-di-hidroxidifenil sulfona e os seus derivados dibromados e 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. 2,2-Bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A) é particularmente preferido.

[0043] Os difenóis podem ser empregados individualmente ou como quaisquer misturas. Os difenóis são conhecidos da literatura ou são obtêveis por processos conhecidos da literatura.

[0044] Para a preparação de policarbonatos aromáticos, termoplásticos, agentes terminadores de cadeia apropriados 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 o DE-A 2 842 005 ou monoalquilfenol ou dialquilfenóis com um total de 8 a 20 átomos de carbono nos substituintes alquila, tais como 3,5-di-terc-butilfenol, p-isooctilfenol, p-terc-octilfenol, p-dodecilfenol e 2-(3,5-dimetilheptil)fenol e 4-(3,5-dimetilheptil)fenol. A quantidade de termi-

nadores de cadeia a ser empregada está geralmente entre 0,5 mols % e 10 mols %, baseado no total de mols de difenóis empregados em cada caso.

[0045] Os policarbonatos aromáticos termoplásticos apresentam média ponderal de pesos moleculares médios (M_w , medidos, por exemplo, por GPC, ultracentrifugação ou medição de espalhamento de luz) de 10.000 a 200.000 g/mol, de preferência 15.000 a 80.000 g/mol, particularmente de preferência 24.000 a 32.000 g/mol.

[0046] Os policarbonatos termoplásticos aromáticos podem ser ramificados de uma maneira conhecida, e de preferência pelo emprego de 0,05 a 2,0 mols %, baseado na soma de difenóis usados, de compostos trifuncionais ou mais do que trifuncionais, por exemplo aqueles com três ou mais grupos fenólicos.

[0047] São apropriados tanto homopolícarbonatos como também copolícarbonatos. Para preparação de copolícarbonatos de acordo com o componente A de acordo com a invenção, também pode-se empregar de 1 a 25 % em peso, de preferência 2,5 a 25 % em peso, baseado na quantidade total a ser empregada de difenóis, de polidiorganosiloxanas com grupos terminais hidroxiarilóxi. Esse são conhecidos (US 3,419,634) e podem ser preparáveis segundo processos conhecidos da literatura. A preparação de copolícarbonatos contendo polidiorganosiloxanas é descrita no DE-A 3 334 782.

[0048] Policarbonatos preferidos são além dos homopolícarbonatos de bisfenol A, os copolícarbonatos de bisfenol A com até 15 mols %, baseado no total de mols de difenóis, os outros difenóis mencionados como preferidos ou particularmente preferidos, especialmente 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano.

[0049] Dihaletos de ácidos dicarboxílicos aromáticos para preparação de poliéstercarbonatos aromáticos são, de preferência, os diclorretos diácidos do ácido isoftálico, ácido tereftálico, difeniléter-4,4'-áci-

do dicarboxílico e do ácido naftaleno-2,6- dicarboxílico.

[0050] São particularmente preferidas as misturas dos dicloreto diácidos do ácido isoftálico e ácido tereftálico em uma proporção de entre 1:20 e 20:1.

[0051] Na preparação de poliéstercarbonatos, um haleto de ácido carboxílico, de preferência fosgênio, é adicionalmente coempregado como um derivado ácido bifuncional.

[0052] Como terminadores de cadeia para a preparação dos poliéstercarbonatos aromáticos apropriados, além dos monofenóis já mencionados, temos ainda seus ésteres de ácido clorocarboxílico assim como os cloretos ácidos de ácidos monocarboxílicos aromáticos, que podem ser opcionalmente substituídos por grupos C₁ a C₂₂ alquila ou átomos por átomos de halogênio, assim como por cloretos de ácido C₂ a C₂₂ monocarboxílicos alifáticos.

[0053] A quantidade de terminadores de cadeia importa respectivamente em 0,1 até 10 mols %, baseado no caso dos interruptores de cadeia fenólicos em mols de difenol e no caso de terminadores de cadeia de cloreto de ácido monocarboxílico em mols de dicloreto de ácido dicarboxílico.

[0054] Os poliéstercarbonatos aromáticos podem também conter ácidos hidróxicarboxílicos aromáticos incorporados.

[0055] Os poliéstercarbonatos aromáticos tanto podem ser lineares, como também ramificados em uma maneira conhecida (vide para tanto o DE-A 02 940 024 e o DE-A 3 007 934).

[0056] Como agente de reticulação, podem ser empregados, por exemplo, cloretos de ácido carboxílico trifuncionais ou polifuncionais, tais como tricloreto de ácido trimesínico, tricloreto de ácido cianúrico, tetracloreto de ácido 3,3'-benzofenona-tetracarboxílico, tetracloreto de ácido 4,4'-benzofenona-tetracarboxílico, tetracloreto de ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico ou tetracloreto de ácido piromelítico, em

quantidades de 0,01 a 1,0 mols % (baseado nos dicloretos de ácido dicarboxílico usados) ou fenóis trifuncionais ou polifuncionais, tais como floroglucinol, 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-hidroxifenil)ciclohexil]propano, 2,4-bis(4-hidroxifenilisopropil)fenol, tetra-(4-hidroxifenil)metano, 2,6-bis(2-hidroxi-5-metilbenzil)-4-metil-fenol, 2-(4-hidróxifenil)-2-(2,4-di-hidroxifenil)propano, tetra-(4-[4-hidroxifenilisopropil]fenóxi)metano, 1,4-bis[4,4'-di-hidroxitrifenil]metil]benzeno, em quantidades de 0,01 a 1,0 mols %, baseado nos difenóis usados. Agentes ramificadores fenólicos podem ser inicialmente carregados com os difenóis, e agentes ramificadores cloreto ácido podem ser adicionados juntamente com os dicloretos ácidos.

[0057] Nos poliéstercarbonatos termoplásticos aromáticos, a proporção de unidades estruturais carbonato pode variar à vontade. De preferência, a proporção de grupos carbonato é de até 100 mols %, particularmente até 80 mols %, particularmente preferido até 50 mols %, relativo à soma de grupos éster e grupos carbonato. Tanto a proporção de éster como também a proporção de carbonato dos poliéstercarbonatos aromáticos pode estar presente na forma de blocos ou distribuído estatisticamente no policondensado.

[0058] A viscosidade relativa da solução (η_{rel}) do policarbonato e poliéstercarbonato aromáticos está na faixa de 1,18 a 1,4, de preferência 1,20 a 1,32 (medido em soluções de 0,5 g de policarbonato ou poliéster carbonato em 100 mL de solução de cloreto de metileno a 25°C).

[0059] Os policarbonatos aromáticos, termoplásticos, e poliéster carbonatos podem ser empregados individualmente ou em quaisquer

misturas.

Componente B

[0060] O componente B é um polímero de enxerto obtêniável por coprecipitação de uma mistura de pelo menos duas dispersões de polímero de enxerto B.1 e B.2, em que B.1 e B.2 são cada qual uma dispersão polimérica em água de

[0061] i) 15 a 60 % em peso, de preferência 25 a 60 % em peso, particularmente preferentemente 30 a 50 % em peso, de pelo menos um monômero vinílico em

[0062] ii) 85 a 40 % em peso, de preferência 75 a 40 % em peso, particularmente preferido 70 a 50 % em peso, de uma ou mais estruturas principais com temperaturas de transição vítreas <10°C, de preferência <0°C, particularmente preferido <-20°C.

[0063] A estrutura principal do polímero de enxerto obtêniável por meio de coprecipitação apresenta, em geral, um tamanho médio de partículas (valor de precipitação (valor d_{50}) de 0,05 a 5 µm, de preferência de 0,1 a 0,5 µm, particularmente preferido de 0,2 a 0,4 µm.

[0064] Monômeros i) são de preferência misturas de

[0065] i1) 50 a 99 partes em peso de vinil aromáticos e/ou vinil aromáticos substituídos no núcleo (tais como, por exemplo, estireno, α-metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) e/ou (C_1-C_8) alquil ésteres de ácido (met)acrílico (tais como, por exemplo, metacrilato de metila, metacrilato de etila) e

[0066] i2) 1 a 50 partes em peso de cianeto de vinila (nitrilos insaturados, tais como acrilonitrilo e metacrilonitrilo) e/ou alquil ésteres de ácido (C_1-C_8) (met)acrílico (tais como, por exemplo, 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 maleico e N-fenilmaleimida).

[0067] Monômeros preferidos i1) são selecionados a partir de pelo

menos um dos monômeros estireno, α-metilestireno e metacrilato de metila, de preferência monômeros i2) são selecionados a partir de pelo menos um dos monômeros acrilonitrilo, anidrido maleico e metacrilato de metila.

[0068] Monômeros particularmente preferidos são i1) estireno e i2) acrilonitrilo.

[0069] Cadeias principais de polímeros de enxerto B.1 e B.2 apropriadas ii) são por exemplo borrachas de dieno, borrachas EP(D)M, também aquelas à base de etileno/propileno e opcionalmente monômeros dieno, além de borrachas de acrilato, de poliuretano, de silicone, de cloropreno e de etileno-acetato de vinila.

[0070] Cadeias principais de enxerto preferidas ii) são as borrachas de dieno. Por borrachas de dieno no sentido da presente invenção são compreendidas borrachas de dieno (por exemplo, à base de butadieno, isopreno etc) ou misturas de borrachas de dieno ou copolímeros de borrachas de dieno ou suas misturas com outros monômeros copolimerizáveis (por exemplo de acordo com i1) e i2)), de preferência copolímeros de butadieno-estireno de preferência com até 30 % em peso de estireno, com a condição de que a temperatura de transição vítreia do componente ii) < 10°C, de preferência <0°C, particularmente preferido <-20°C.

[0071] Borracha de polibutadieno pura é particularmente preferida.

[0072] Borrachas de acrilato apropriadas de acordo com ii) dos polímeros B. 1 e B.2 são de preferência polímeros de alquilésteres de ácido acrílico, opcionalmente com até 40 % em peso, à base de ii), de outros monômeros etilenicamente insaturados, polimerizáveis. Pertençem aos ésteres de ácido acrílico polimerizáveis preferidos os C₁-C₈ alquil ésteres, por exemplo, metila, etila, butila, n-octila e 2-etylhexil ésteres; haloalquil ésteres, de preferência halo-C₁-C₈-alquil ésteres, tais como, acrilato de cloroetila, e misturas desses monômeros.

[0073] Para reticulação, podem ser copolimerizáveis monômeros com mais do que uma dupla ligação polimerizável. Exemplos preferidos para monômeros reticuláveis são ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados com 3 a 8 átomos insaturados e alcoóis monohídricos insaturados com 3 a 12 C átomos, ou polióis saturados com 2 a 4 grupos OH e 2 a 20 átomos de C, tais como por exemplo, dimetacrilato de etileno glicol, metacrilato de alila; compostos heterocíclicos poliinsaturados, tais como por exemplo, cianurato de trivinila e cianurato de trialila; e compostos de vinila polifuncionais tais como divinilbenzenos e trivinilbenzenos; mas também, fosfato de trialila e ftalato de dialila.

[0074] Monômeros reticulados preferidos são metacrilato de alila, dimetacrilato de etilenoglicol, ftalato de dialila e compostos heterocíclicos, que apresentam pelo menos 3 grupos etilenicamente insaturados.

[0075] Monômeros de reticulação particularmente preferidos são os monômeros cíclicos de cianurato de trialila, isocianurato de trialila, triacriiloilhexa-hidro-s-triazina, trialil benzenos. A quantidade de monômeros de reticulação é de preferência de 0,02 a 5, particularmente de 0,05 a 2 % em peso, à base da cadeia principal de enxerto ii).

[0076] No caso de monômeros reticulados cíclicos com pelo menos três grupos etilenicamente insaturados é vantajoso limitar a quantidade a abaixo de 1 % em peso da cadeia principal de enxerto ii).

[0077] “Outros” monômeros etilenicamente insaturados polimerizáveis preferidos, que além dos ésteres de ácido acrílico podem servir opcionalmente para a preparação da cadeia principal de enxerto ii), são por exemplo acrilonitrilo, estireno, α-metilestireno, acrilamidas, vínílico-C₁-C₆-alquil éteres, metacrilato de metila e butadieno. Borrachas de acrilato preferidas como cadeia principal de enxerto ii) são polímeros de emulsão que apresentam um teor de gel de pelo menos 60% em peso.

[0078] Outras cadeias principais de enxerto apropriadas de acordo com ii) são borrachas de silicone com locais enxerto-ativos conforme descritos nos DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 e DE-OS 3 631 539.

[0079] O teor de gel da cadeia principal de enxerto ii) é determinado a 25°C em um solvente apropriado (por exemplo, tolueno) (M. Hoffmann, H. Krömer R. Kuhn, Polymeranalytik I e II, editora Georg Thieme, Stuttgart 1977).

[0080] A média ponderada do tamanho médio das partículas d_{50} é o diâmetro acima e abaixo do qual estão 50 % em peso das partículas. Ele pode ser determinado por meio de medição por ultracentrifugação (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796).

[0081] Polímeros particularmente preferidos B.1 e B.2 são por exemplo polímeros ABS (de preferência preparados por polimerização por emulsão) conforme descrito por exemplo em DE-A 2 035 390 (=US-A 3,644,574) ou em DE-A 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) ou em Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, vol. 19 (1980), páginas 280 em diante. O teor de gel da cadeia principal de enxerto ii) é geralmente de pelo menos 30 % em peso, de preferência pelo menos 40 % em peso (medida em tolueno).

[0082] São preferidos os polímeros de enxerto com uma estrutura núcleo-casca.

[0083] Os copolímeros de enxerto B.1 e B.2 são geralmente preparados por polimerização de radical livre, e de preferência por polimerização por emulsão.

[0084] Assim, o polímero de enxerto B.1 a ser usado de acordo com a invenção, é preparado por iniciação redox.

[0085] Sistemas iniciadores redox que são apropriados de acordo com a invenção consistem em regra de agentes de oxidação orgânicos

e um agente de redução, sendo que no meio de reação adicionalmente podem estar presentes íons metálicos pesados; de preferência trabalha-se sem íons de metal pesado.

[0086] Agentes de oxidação orgânicos que são apropriados de acordo com a invenção são, por exemplo, e de preferência, peróxido de di-terc-butila, hidroperóxido de cumeno, percarbonato de diciclohexila, hidroperóxido de terc-butila, hidroperóxido de p-mentano ou suas misturas; hidroperóxido de cumeno e hidroperóxido de terc-butila são particularmente preferidos. Ao invés do agente orgânico de oxidação, também é possível empregar H₂O₂ como agente de oxidação no sistema iniciador redox.

[0087] Agentes de redução empregáveis de acordo com a invenção são de preferência compostos solúveis em água com eficácia redutora, de preferência selecionados do grupo dos sais de ácido sulfínico, sais do ácido sulfuroso, ditionita de sódio, sulfito de sódio, hiposulfito de sódio, hidrogenosulfito de sódio, ácido ascórbico assim como seus sais, Rongalit® C (formaldeído sulfoxilato de sódio), monohidróacetonas e di-hidroxiacetonas, açúcares (por exemplo glucose ou dextrose). Em princípio também é possível o emprego de, por exemplo, sais de ferro(II) como, por exemplo, sulfato de ferro (II), sais de estanho (II) como por exemplo cloreto de estanho (II), sais de titânio (III) tais como sulfato de titânio (III), entretanto, de preferência nenhum sal metálico deste tipo é empregado.

[0088] Agentes de redução particularmente preferidos são destrose, ácido ascórbico (sais) ou sulfoxilato de sódio formaldeído (Rongalit® C).

[0089] O polímero de enxerto B.2 a ser usado de acordo com a invenção é preparado por iniciação com persulfato.

[0090] Compostos de persulfato apropriados de acordo com a invenção são peroxodissulfato de amônio, peroxodissulfato de potássio,

peroxodissulfato de sódio ou suas misturas.

Preparação de polímeros de enxerto B.1 e B.2 coprecipitados

[0091] A preparação dos polímeros de enxerto a serem usados de acordo com a invenção é realizada por mistura de pelo menos um polímero de enxerto B.2, preparado com o emprego de pelo menos um composto de persulfato como iniciador, na forma de látex, com pelo menos um polímero de enxerto B.1 preparado empregando pelo menos um sistema redox como iniciador, mistura homogênea dos látices e processamento do produto de mistura de polímeros de enxerto resultante com o emprego de processos conhecidos.

[0092] Exemplos de processos de elaboração apropriados são, por exemplo, a precipitação da mistura de dispersão de polímeros de enxerto pela ação de soluções aquosas de eletrólitos, como por exemplo, soluções de sais (por exemplo, sulfato de magnésio, cloreto de cálcio, cloreto de sódio), soluções de ácidos (por exemplo, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido acético) ou suas misturas, precipitação por ação do frio (coagulação por congelamento) ou por obtenção direta do produto da co-precipitação da mistura de dispersão (o látex) por secagem por borrifo.

[0093] No caso da precipitação da mistura de polímero de enxerto normalmente juntam-se uma etapa de lavagem (de preferência com água) e uma etapa de secagem (por exemplo, em um secador de leito fluidizado ou um secador flash).

[0094] O valor do pH do componente B apresenta em geral um valor de 3 até 9, de preferência de 4 até 8, e particularmente preferido de 5 até 7. Para determinação do valor do pH do componente B esse é enlameado em água destilada recente para formar uma suspensão 10% (% em peso).

[0095] Os polímeros de enxerto B.1 e B.2 podem ser coprecipitados em quaisquer proporções de mistura. De preferência a proporção

em peso de B.1:B.2 é de preferência de 95:5 a 5:95, particularmente preferido de 90:10 a 25:75 e mais particularmente preferido de 85:15 a 50:50.

[0096] Em um processo de elaboração alternativo, após a precipitação a mistura de polímero de enxerto úmida é misturada com um fundido de resina termoplástica (componente C) em um reator amassador após a precipitação. Detalhes desse processo de elaboração são descritos na EP-A nº 867 463. As composições da mistura de polímero de enxerto e resina termoplástica de acordo com o componente C podem ser empregadas para preparação das massas de moldagem de acordo com a invenção. O polímero de enxerto B coprecipitado situa-se aqui, de preferência, na forma dispersa, em uma matriz de (co)polímero de vinila C.1 (em particular copolímero de estireno/acrilonitrilo). Assim a proporção em peso de B:C.1 aqui é de 90:10 a 10:90, de preferência 80:20 a 30:70, e particularmente preferido de 70:30 a 40:60.

[0097] Em princípio também, é possível misturar uns com os outros o policarbonato ou componente de poliéstercarbonato A, os componentes de polímero de enxerto obtidos por (co)precipitação de B.1 e B.2, e os componentes do (co)polímero de vinila C.1' e/ou os componentes de tereftalato de polialquíleno C.2, assim como opcionalmente aditivos, em uma etapa de compostagem formando agregados de compostagem, e posteriormente misturá-los da maneira convencional e elaborá-los. Além disso, também é possível misturar o componente B e C separadamente com os outros componentes e aditivos e processá-los posteriormente.

Componente C

[0098] O componente C compreende um ou mais (co)polímeros termoplásticos vinílicos C.1 e/ou tereftalato de polialquilenos C.2.

[0099] São apropriados como (co)polímeros de vinila C.1 os polí-

meros de pelo menos um monômero do grupo dos vinil aromáticos, cianetos de vinila (nitrilos insaturados), (C_1-C_8) alquil ésteres de ácidos (met)acrílicos, ácidos carboxílicos insaturados assim como derivados (como anidridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados. Em particular são apropriados (co)polímeros de,

[00100] C.1.1 50 a 99, de preferência 60 a 80 partes em peso de vinil aromáticos e/ou vinil aromáticos núcleo substituídos, tais como estireno, α -metilestireno, p -metilestireno, p -cloroestireno) e/ou (C_1-C_8) alquil ésteres de ácido (met)acrílico, tais como metacrilato de metila, metacrilato de etila), e

[00101] C.1.2 1 a 50, de preferência 20 a 40 partes em peso de cianetos de vinila (nitrilos insaturados) tais como acrilonitrilos e metacrilonitrilos e/ou (C_1-C_8) alquil ésteres de ácido (met)acrílico, tais como metacrilato de metila, acrilatos de n -butila, acrilatos de t -butila, e/ou ácidos carboxílicos insaturados, tais como ácido maleico, e/ou derivados, tais como anidridos e imidas, de ácidos carboxílicos insaturados, por exemplo anidrido maleico e N-fenilmaleimida).

[00102] Os (co)polímeros vinílicos C.1 são resinosos, termoplásticos e livres de borracha. Particularmente preferido é o copolímero de estireno C.1.1 e acrilonitrilo C.1.2.

[00103] Os (co)polímeros de acordo com C.1 são conhecidos e podem ser preparados por polimerização por radicais, em particular por polimerização por emulsão, por suspensão, por solução ou por massa. Os (co)polímeros possuem, de preferência, pesos moleculares médios M_w (média ponderal, determinado por espalhamento de luz ou sedimentação) entre 15.000 e 200.000.

[00104] Os tereftalatos de polialquíleno do componente C.2 são produtos de reação dos ácidos dicarboxílicos aromáticos ou seus derivados passíveis de reação, tais como dimetilésteres ou anidridos, e dióis alifáticos, cicloalifáticos ou aralifáticos, assim como misturas des-

ses produtos de reação.

[00105] Tereftalatos de polialquilenos preferidos contêm pelo menos 80 % em peso, de preferência pelo menos 90 % em peso, baseado no componente ácido dicarboxílico, de radicais de ácido tereftálico e pelo menos 80% em peso, de preferência pelo menos 90 mols %, baseado no componente diol, de radicais etilenoglicol e/ou butanodiol - 1,4.

[00106] Os tereftalatos de polialquileno preferidos podem conter além dos radicais ácido tereftálico até 20 mols %, de preferência até 10 mols %, de radicais diferentes de ácidos dicarboxílicos aromáticos ou cicloalifáticos com 8 a 14 átomos de C ou ácidos dicarboxílicos alifáticos com 4 a 12 átomos de C, tais como por exemplo, grupos de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azeláico, ácido ciclo-hexano diacético.

[00107] Os tereftalatos de polialquileno preferidos podem conter, além dos radicais etilenoglicol, a saber radicais 1,4-butanodiol, um etileno glicol ou radicais 1,4-butanodiol, até 20 mols %, de preferência até 10 mols % de outros dióis alifáticos com 3 a 12 átomos de C ou dióis cicloalifáticos com 6 a 21 átomos de C, por exemplo radicais 1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-propanodiol, neopentil glicol, 1,5-pantanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclo-hexanodimetanol, 3-etil-2,4-pantanodiol, 2-metil-2,4-pantanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pantanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2,5-hexanodiol, 1,4-di-(β -hidroxietóxi)benzeno, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil) propano, 2,4-di-hidróxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis(4- β -hidroxietóxifenil) propano e 2,2-bis(4-hidroxipropoxifenil)propano (DE-A 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

[00108] Os tereftalatos de polialquileno podem ser ramificados por incorporação de quantidades relativamente pequenas de alcoóis tri-

hídricos ou tetra-hídricos ou ácidos carboxílicos tribásicos ou tetrabásicos, por exemplo, de acordo com o DE-A 1 900 270 e a US-PS 3,692,744. Exemplos de agentes de ramificação preferidos são ácido trimesínico, ácido trimelítico, trimetiloletano e trimetilolpropano e pentaeritritol.

[00109] São particularmente preferidos os tereftalatos de polialquíleno, que foram preparados individualmente a partir de ácido tereftálico e seus derivados passíveis de reação (por exemplo, seus dialquilésteres) e etilenoglicol e/ou 1,4-butanodiol, e misturas desses tereftalatos de polialquíleno.

[00110] Misturas de tereftalato de polialquíleno contêm de 1 a 50 % em peso, de preferência 1 a 30 % em peso, de tereftalato de polietileno e 50 a 99 % em peso, de preferência 70 a 99 % em peso, de tereftalato de polibutileno.

[00111] Os tereftalatos de polialquíleno de preferência usados geralmente possuem uma viscosidade limite de 0,4 a 1,5 dl/g, de preferência 0,5 a 1,2 dl/g, medido em fenol/o-diclorobenzeno (1:1 partes em peso) a 25°C em um viscosímetro de Ubbelohde.

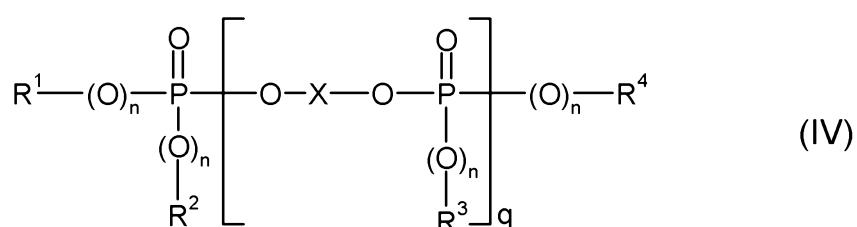
[00112] Os tereftalatos de polialquíleno podem ser preparados por métodos conhecidos (vide, por exemplo, Manual dos Plásticos [Kunststoff-Handbuch], volume VIII, páginas 695 em diante, editora Carl-Hanser, Munique 1973).

Componente D

[00113] Retardantes de chama contendo fósforo (componente D) no sentido de acordo com a invenção são de preferência selecionados dos grupos dos monômeros e oligômeros do éster de ácido fosfórico e ésteres de ácido fosfônico, fosfonataminas e fosfazenos, sendo que também podem ser empregadas misturas de diversos componentes selecionados de um ou diversos desses grupos como agente retardante de chamas. Também podem ser empregados aqui outros compos-

tos de fósforo livres de halogênio não especialmente mencionados aqui, individualmente ou em qualquer combinação com outros compostos de fósforo livres de halogênio.

[00114] Ésteres de ácido fosfórico ou de ácido fosfônico monoméricos e oligoméricos preferidos são compostos de fósforo da Fórmula Geral (IV)



[00115] em que

[00116] R¹, R², R³ e R⁴, independentemente um do outro, representam cada qual opcionalmente C₁ a C₈ alquila halogenada, opcionalmente respectivamente substituídos por alquila, de preferência C₁ a C₄ alquila, e/ou halogênio, de preferência cloro ou bromo, C₅ a C₆ cicloalquila substituídos, C₆ a C₂₀ arila ou C₇ a C₁₂ aralquila,

[00117] n independentemente um do outro representa 0 ou 1,

[00118] q representa 0 a 30 e

[00119] X representa um radical aromático mononuclear ou polinuclear com 6 a 30 C átomos, ou um grupo alifático, linear ou ramificado com 2 a 30 átomos de C, que podem ser substituídos por OH e que podem conter até 8 outras ligações éter.

[00120] De preferência R¹, R², R³ e R⁴, independentemente um do outro, representam C₁ a C₄ alquila, fenila, naftila ou fenil-C₁-C₄-alquila. Os grupos aromáticos R¹, R², R³ e R⁴ podem, por sua vez, ser substituídos por grupos halogênio e/ou grupos alquila, de preferência, cloro, bromo e/ou C₁-C₄ alquila. Radicais arila

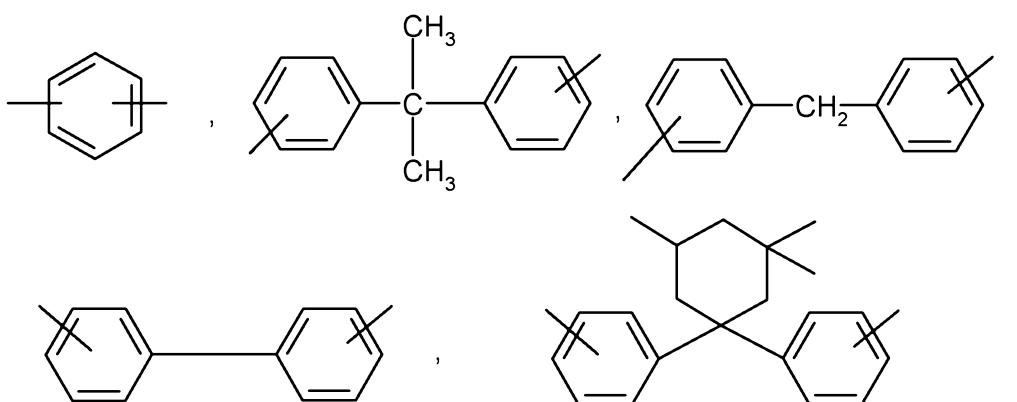
[00121] particularmente preferidos são: cresila, fenila, xilenila, propifenila ou butilfenila e seus derivados bromados e clorados correspondentes.

[00122] X na fórmula (IV) representa de preferência um radical mononuclear ou polinuclear aromático com 6 a 30 átomos de C. Este é de preferência derivado de difenóis da fórmula (I).

[00123] n na fórmula (IV), independentemente um do outro, pode ser 0 ou 1; n de preferência é igual a 1.

[00124] q representa um valor de 0 a 30, de preferência 0,3 a 20, particularmente preferido de 0,5 a 10, em particular 0,5 a 6, muito particularmente preferido 1,1 a 1,6.

[00125] X representa de preferência particularmente

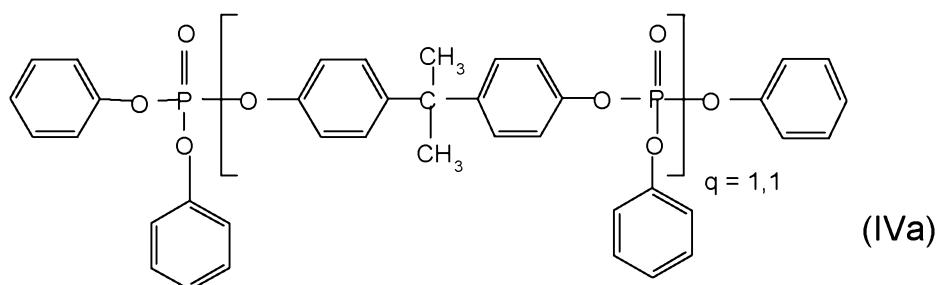


[00126] ou seus derivados clorados ou bromados; X deriva-se particularmente de resorcinol, hidroquinona, bisfenol A ou difenilfenol. X é particularmente, de preferência, derivado de bisfenol A.

[00127] Como componente D de acordo com a invenção também podem ser empregadas misturas de diferentes fosfatos.

[00128] Compostos de fósforo de fórmula (IV) são em particular fosfato de tributila, fosfato de trifenila, fosfato de tricresila, fosfato de difenilcresila, fosfato de difeniloctila, fosfato de difenil-2-etilcresila, fosfato de tri(isopropilfenila), oligofosfato ligado em ponte com resorcinol e oligofosfato ligado em ponte com bisfenol A. O uso de ésteres de ácido fosfórico oligoméricos de fórmula (IV), que são derivados de bisfenol A, é particularmente preferido.

[00129] Mais preferido ainda como componente D é o composto de fósforo de acordo com a fórmula (IVa) à base de bisfenol A.



[00130] Os compostos de fósforo de acordo com a componente D são conhecidos (comparar, por exemplo, com a EP-A nº 0 363 608, EP-A nº 0 640 655) ou podem ser preparados de maneira análoga segundo processos conhecidos ((por exemplo, Enciclopédia da Química Técnica de Ullmann [Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie], vol. 18, páginas 301 em diante 1979; Houben-Weyl, Processos de Química Orgânica [Methoden der organischen Chemie], volume 12/1, página 43; Beilstein volume 6, página 177)).

[00131] Quando misturas de diversos compostos de fósforo são empregadas e no caso de compostos de fósforo oligoméricos, o valor indicado de q trata-se do valor médio de q. O valor médio de q pode ser determinado quando, por meio de um processo apropriado ((GC) cromatografia a gás, (HPLC) cromatografia líquida de alta pressão, (GPC) cromatografia por permeação em gel) a composição do composto de fósforo (distribuição do peso molecular) é determinada e são calculados os valores médios para q.

[00132] Além disso, fosfonato aminas e fosfazenos, como eles são descritos nos WO 00/00541 e WO 01/18105, podem ser empregados como retardante de chamas.

[00133] O retardante de chamas pode ser usado individualmente ou em qualquer mistura com outros agentes retardantes de chama.

Componente E

[00134] Antioxidantes fenólicos apropriados são pelo menos um composto selecionado do grupo que consiste de fenóis estericamente impedidos, hidroquinonas e análogos de hidroquinona, compostos

substituídos assim como antioxidantes à base de tocoferóis e seus derivados.

[00135] Os fenóis estericamente impedidos podem ser mononucleares ou polinucleares. Os fenóis estericamente impedidos podem, além disso, ser substituídos e também estar ligados em ponte via substituintes. Esses incluem tanto compostos monoméricos como também compostos oligoméricos, que podem ser construídos a partir de diversas estruturas básicas fenólicas.

[00136] Como antioxidantes fenólicos são empregados de preferência um ou mais compostos selecionados do grupo que consiste em 2,6-di-terc-butilfenol, 2,6-di-terc-butilcresol (também conhecidos, por exemplo, como BHT, Ionol 330), tetrakis[metileno-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxicinamato)]metano (Irganox® 1010), 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-terc-butilfenol) (Cyanox® 2246), ácido benzenopropanoico-3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidróxi-,1,1'-(tiodi-2,1-etanodi-il) éster (Irganox® 1035), 1,1,3-tri(3-terc-butil-4-hidroxi-6-metilfenil)butano (Topanol® CA), octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato (Irganox® 1076), 4,4'-butilideno bis(6-terc-butil-3-metilfenol) (pó Santowhite®), 1,3,5-tris(2,6-dimetil-4-terc-butil-3-hidroxibenzil) isocianurato (Cyanox® 1790), 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzil)-s-triazina-2,4,6(1H, 3H,5H)-triona (Goodrite® 3114), 1,3,5-tris[2-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi]etil]-s-triazina-2,4,6(1H,3H,5H)-triona (Goodrite® 3125), 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilmetil)-2,4,6-trimetilbenzeno (Ethanox® 330, Irganox® 1330), 4,4'-tiobis[2-terc-butil-5-metilfenol] (Santonox® R), 2,2'-metilenobis(6-ciclo-hexil-4-metilfenol) (Vulkanox® ZKF).

[00137] Em um modo particularmente preferido de execução, octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato é usado como componente E.

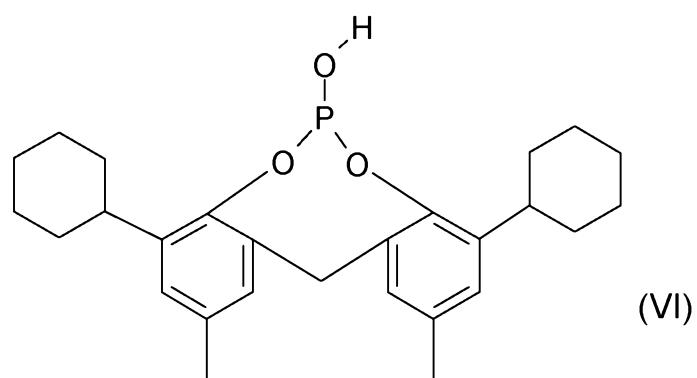
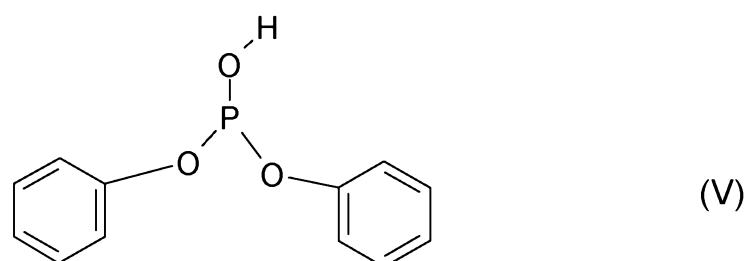
Componente F:

[00138] Os coestabilizantes contendo fósforo ou enxôfre empregáveis de acordo com a invenção tratam-se, em particular, de compostos que não contêm nem grupos funcionais básicos nem ácidos.

[00139] De preferência como sinérgicos neutros contendo fósforo e enxôfre são empregados um ou mais compostos selecionados do grupo que consiste em tris(nonilfenil) fosfito (TNPP), tris(2,4-terc-butilfenil) fosfito (Irgafos® 168), pentaeritritol bis-(estearilfosfito) (Weston® 618), pentaeritritol bis(2,6-di-terc-butilfenol fosfito) (Ultranox® 626), tetracis(2,4-di-terc-butilfenil) [1,1'-bifenil]-4,4'-di-ilbisfosfonito (Sandostab® P-EPQ, Irgafos P-EPQ), dialquil tiodipropionatos, tais como, por exemplo, dilauril tiodipropionato (DLTDP), distearil tiodipropionato (DSTDP).

[00140] Em um modo de execução particularmente preferido, Irgafos® 168 é usado como componente F.

[00141] **Não apropriados** são os estabilizadores (isto é, como componente E) e sinérgicos (isto é, como componentes F) que contêm grupos funcionais básicos ou ácidos, por exemplo, dialquil fosfitos, diaril fosfitos (tais como por exemplo, difenil fosfitos de acordo com a fórmula (V) ou 2,2'-metilenobis(6-ciclo-hexil-4-metilfenil) fosfitos de acordo com a fórmula (VI)).



Componente G

[00142] A composição pode conter outros aditivos comerciais de acordo com o componente G, tais como sinérgicos retardantes de chama, polímeros de enxerto modificados por borracha diferentes do componente B, agentes antigotejamento (por exemplo, compostos das classes de substâncias das poliolefinas fluoradas como, por exemplo, politetrafluoretileno, do silicone assim como fibras de aramida), agentes de deslizamento e agentes de desenformamento (por exemplo, tetraestearato de pentaeritritol), agentes de nucleação, antiestáticos (por exemplo, fuligem condutora, fibras de carbono, nanotubos de carbono assim como antiestáticos orgânicos, tais como polialquileno éter, sulfonatos de alquila ou polímeros contendo poliamida), ácidos, preenchedores e agentes de reforço (por exemplo, fibras de vidro ou fibras de carbono, mica, caulim, talco, CaCO₃ e flocos de vidro) bem como corantes e pigmentos.

[00143] Os polímeros de enxerto diferentes do componente B são preparados por polimerização radical, por exemplo, por polimerização, por emulsão, polimerização por suspensão, polimerização por solução ou polimerização de massa. São preferidos os polímeros de enxerto diferentes do componente B que são preparados por polimerização, por solução ou polimerização de massa.

[00144] Poliolefinas fluoradas são conhecidas e descritas, por exemplo, na EP-A 0 640 655. Elas são comercializadas, por exemplo, sob a marca Teflon® 30N da DuPont.

[00145] As poliolefinas fluoradas tanto podem ser empregadas na forma pura como também na forma de uma mistura coagulada de emulsões das poliolefinas fluoradas com emulsões dos polímeros de enxerto de acordo com o componente B ou com uma emulsão de um (co)polímero à base de monômeros vinílicos, em particular em estireno/acrilonitrilo ou à base de metacrilato de metila, sendo que a poliole-

fina fluorada é misturada como emulsão, com uma emulsão do polímero de enxerto ou do copolímero, e em seguida é coagulada.

[00146] Além disso, as poliolefinas fluoradas podem ser usadas como pré-composto com o polímero de enxerto componente B ou um copolímero, de preferência à base de monômero vinílico. As poliolefinas fluoradas são misturadas como pó, com um pó ou grânulos do polímero de enxerto ou copolímero, e são compostadas no fundido em geral a temperaturas de 200 até 330°C para formar a gregados usuais, tais como amassadores internos, extrusores, ou extrusores de parafuso duplo.

[00147] As poliolefinas fluoradas também podem ser usadas na forma de uma batelada mestra, que é preparada por polimerização por emulsão de pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado na presença de uma dispersão aquosa da poliolefina fluorada. Componentes monoméricos preferidos são estireno, acrilonitrilo, metacrilato de metila e suas misturas. O polímero é empregado após precipitação ácida e subsequentemente secagem, como pó passível de escoramento.

[00148] Os coagulados, pré-compostos ou bateladas mestras geralmente possuem teores sólidos de poliolefinas fluoradas de 5 a 95 % em peso, de preferência de 7 a 80 % em peso.

[00149] As poliolefinas fluoradas são usadas, de preferência, em concentrações de 0 a 2 % em peso, particularmente de 0,1 a 0,5 % em peso, baseado na soma das partes em peso dos componentes A+B+C, sendo que esses dados quantitativos no emprego de um coagulado, pré-compostos ou bateladas mestras referem-se à poliolefina fluorada pura.

Preparação das massas de moldagem e corpos modados

[00150] As composições de acordo com a invenção são preparadas misturando-se os respectivos constituintes de maneira conhecida, e

realizando-se a compostagem de fundido e a extrusão de fundido por duplo hélice a temperaturas de 200°C a 300°C em equipamentos convencionais, tais como, misturadores internos, extrusores e extrusores de parafuso duplo.

[00151] A mistura dos constituintes individuais pode ocorrer de maneira conhecida tanto sucessivamente como também simultaneamente, e tanto a cerca de 20°C (temperatura ambiente) quanto a uma temperatura mais elevada.

[00152] As massas de moldagem de acordo com a invenção podem ser usadas para a produção de peças moldadas de qualquer tipo. Essas podem ser produzidas por injeção por moldagem, extrusão e moldagem por processo de insuflamento. Uma outra forma de processamento é a produção de moldes por estampagem de laminados ou filmes previamente produzidos e processo de injeção de filme (IMD).

[00153] Exemplos desse tipo de peças moldadas são filmes, perfis, partes da carcaça de qualquer tipo, por exemplo, para aparelhos eletrodomésticos, tais como espremedores de suco, máquinas de café, liquidificadores; para máquinas de escritório tais como monitores, impressoras, copiadoras, peças internas e extenas para automóveis; painéis, pipas, canais de instalação elétrica, janelas, portas e outros perfis para o setor da construção civil (construção de interiores e empregos externos) assim como partes elétricas, tais como, interruptores, conexões e tomadas.

[00154] Em particular, as massas de moldagem de acordo com a invenção também podem ser usadas, por exemplo, para a produção dos seguintes moldes.

[00155] Partes constituintes para interiores de veículos sobre trilhos, navios, aviões, ônibus, e outros veículos automotores, partes externas de carrocerias no âmbito dos automóveis, carcaças de pequenos eletrodomésticos contendo transformadores, carcaças para equi-

pamentos de processamento de informação e transmissão de dados, carcaças e capas para equipamentos medicinais, aparelhos de massagem e carcaças dos mesmos, veículos de brinquedo para crianças, elementos para parede planos, carcaças para aparelhos de segurança, recipientes para o transporte com isolamento térmico, equipamento para manter ou carregar pequenos animais, partes moldadas para equipamentos sanitários e de banheiro, grade de cobertura para aberturas de ar, peças moldadas para carcaças de jardim e para aparelhos, carcaças para equipamento de jardinagem.

[00156] Os exemplos que se seguem servem para maior esclarecimento da invenção.

[00157] São objetos da invenção, portanto, também um processo para a preparação das composições e seu uso para a produção de partes moldadas e as próprias partes moldadas.

Exemplos

Componente A

[00158] Policarbonato linear à base de bisfenol A com uma média ponderada de peso molecular \bar{M}_w de 27.500 g/mol (determinada por GPC em CH_2Cl_2 a 25°C).

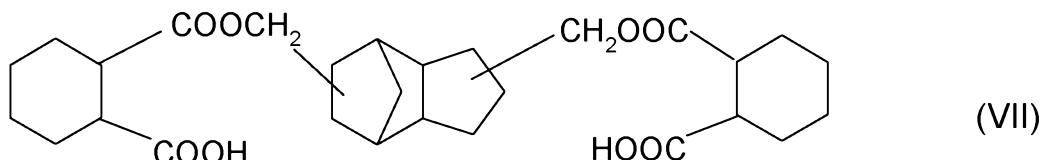
Componente B

[00159] Todos os dados de partes em peso nos exemplos seguintes com relação a polímeros de enxerto são padronizados de tal forma que, para cada polímero de enxerto dado abaixo, a soma das partes em peso da cadeia principal (polibutadieno) e as partes em peso dos monômeros de enxerto (estireno e acrilonitrilo) somam 100 partes em peso. As quantidades de água, emulsificantes, iniciadores e outros agentes auxiliares são baseadas nessa soma das partes em peso da cadeia principal e dos monômeros de enxerto (= 100 partes em peso).

Preparação da cadeia principal de borracha B2.3:

[00160] Em uma primeira etapa, os látces de polibutadieno B2.1 e

B2.2 são preparados cada qual separadamente por polimerização por emulsão de radicais livres de butadieno na presença do sal de sódio de um emulsificante TCD conforme descrito em EP-A 394 779 (exemplo 1) (ver fórmula simplificada (VII)).



[00161] A preparação dos látces de polibutadieno B2.1 e B2.2 é efetuada por métodos conhecidos por uma pessoa especialista na técnica de tal forma que eles apresentam cada qual uma certa média ponderada de tamanho de partícula d_{50} :

[00162] B2.1: $d_{50} = 290$ nm

[00163] B2.2: $d_{50} = 400$ nm

[00164] O teor de sólidos dos látces B2.1 e B2.2 é 45 % em peso em cada caso.

[00165] Em uma segunda etapa esses látces de polibutadieno B2.1 e B2.2 são misturados junto a uma proporção em peso de 1:1 (baseado no polímero sólido). A cadeia principal de borracha de polibutadieno resultante B2.3 apresenta uma distribuição bimodal de tamanho de partículas com uma média ponderal de tamanho de partículas $d_{50} = 345$ nm. O teor de sólidos da cadeia principal de borracha de polibutadieno B2.3 é 45 % em peso.

Especificação geral (I) (iniciação redox):

Preparação de polímeros de enxerto de tipo B-I

[00166] 60 partes em peso de B2.3 (calculado como sólidos) são diluídas com água até um teor de sólidos de 20 % em peso. A mistura é então aquecida a 60°C e 0,3 partes em peso de hidroperóxido de terc-butila (dissolvido em 20 partes em peso de água) e 0,4 partes em peso de ascorbato de sódio (dissolvido em 20 partes em peso de água) são dosados simultaneamente dentro de 8 horas. Em um espa-

ço de tempo de 4 horas os seguintes componentes são então dosados simultaneamente, aumentando ao mesmo tempo também a temperatura de reação em degraus até 80°C dentro dessas 4 horas:

[00167] a) 40 partes em peso de uma mistura monomérica (proporção em peso de estireno para acrilonitrilo = 73:27)), e

[00168] b) 1,5 ou 2,2 partes em peso (calculados como substância sólida; a quantidade empregada em cada caso pode ser tomada dos seguintes componentes e tabelas) do sal de sódio de uma resina ácida desproporcionada (Dresinate® 731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen), dissolvida em água ajustada com NaOH para ser alcalina (pH = 10-12).

[00169] A mistura de reação é deixada a 80°C por 2 horas (período pós-reação). Em seguida, 1 parte em peso de um antioxidante fenólico é adicionada e misturada.

[00170] A dispersão de polímero de enxerto resultante com um teor de sólidos de 32 % em peso é então processada (vide a especificação geral correspondente abaixo).

Especificação geral (II) (iniciação com persulfato):

Preparação de polímeros de enxerto do tipo B-II

[00171] 60 partes em peso B2.3 (calculado como sólidos) são diluídos com água até um teor de sólidos de 20 % em peso. A mistura é então aquecida a 60°C e 0,5 partes em peso de peroxodisulfato de potássio (dissolvido em 25 partes em peso de água) são adicionados.

[00172] Dentro de 6 horas os seguintes componentes são então dosados simultaneamente, ao mesmo tempo também aumentando a temperatura de reação em degraus até 80°C dentro dessas 6 horas:

[00173] a) 40 partes em peso de uma mistura monomérica (proporção em peso de estireno para acrilonitrilo = 73:27)),

[00174] b) 0,1 partes em peso de *terc*-dodecil mercaptano e

[00175] c) 1,0 ou 1,4 partes em peso (calculado como substância

sólida; a quantidade empregada em cada caso pode ser tomada dos seguintes componentes e tabelas) do sal de sódio de uma resina ácida desproporcionada (Dresinate® 731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen), dissolvida em água ajustada com NaOH para ser alcalina (pH = 10-12).

[00176] A mistura de reação é deixada a 80°C por 2 horas (período pós-reação). Em seguida, 1 parte em peso de um antioxidante fenólico é adicionada e misturada.

[00177] A dispersão de polímero de enxerto resultante com um teor de sólidos de 32 % em peso é então processada (vide a especificação geral correspondente abaixo).

Especificação geral para processamento de uma dispersão de polímero de enxerto preparada de acordo com a especificação geral (I) ou (II):

[00178] Nos exemplos seguintes, é especificado se as dispersões de polímero de enxerto preparadas de acordo com a especificação geral (I) ou (II) são processadas separadamente ou como uma coprecipitação.

[00179] a) Precipitação separada:

[00180] a respectiva dispersão de polímero de enxerto é adicionada a uma solução de precipitação (consistindo em 2 partes em peso de sulfato de magnésio, 1 parte em peso de ácido acético e 100 partes em peso de água) a 95°C, é filtrada e o pó resultante é secado a 70°C *in vacuo* até que um teor residual de umidade de < 0,5 % em peso seja atingido. O valor de pH da suspensão do pó enlameado com água recentemente destilada até formar uma suspensão 10% (% em peso) se situa entre 6 e 7.

[00181] b) Coprecipitação:

[00182] 75 partes em peso (à base de sólidos) da dispersão de polímero de enxerto B-I e 25 partes em peso (à base de sólidos) da dis-

persão de polímero de enxerto B-II são misturadas juntamente e então adicionadas a uma solução de precipitação (consistindo em 2 partes em peso de sulfato de magnésio, 1 parte em peso de ácido acético e 100 partes em peso de água) a 95°C, é filtrada e o pó resultante é seco a 70°C a vácuo até que um teor residual de umidade < 0,5 % em peso seja atingido. O valor de pH da suspensão do pó enlameado com água recentemente destilada até formar uma suspensão 10% (% em peso) se situa entre 6 e 7.

Componente B1(1)

[00183] Uma emulsão de polímero de enxerto ABS é preparada de acordo com a especificação geral (I) empregando 1,5 partes de Dresinate® 731, e é processada por meio de uma precipitação separada.

Componente B1(2)

[00184] Uma emulsão de polímero de enxerto ABS é preparada de acordo com a especificação geral (I) empregando 2,2 partes de Dresinate® 731, e é processada por meio de uma precipitação separada.

Componente B2(1)

[00185] Uma emulsão de polímero de enxerto ABS é preparada de acordo com a especificação geral (II) empregando 1,0 partes de Dresinate® 731, e é processada por meio de uma precipitação separada.

Componente B2(2)

[00186] Uma emulsão de polímero de enxerto ABS é preparada de acordo com a especificação geral (II) empregando 1,4 partes de Dresinate® 731, e é processada por meio de uma precipitação separada.

Componente B(1)

[00187] Uma emulsão de polímero de enxerto ABS é preparada por coprecipitação de

[00188] 75 partes em peso (à base de sólidos) da dispersão de polímero de enxerto B-I preparada de acordo com a especificação geral (I) empregando 1,5 partes de Dresinate® 731 e

[00189] 25 partes em peso (à base de sólidos) da dispersão de polímero de enxerto B-II preparada de acordo com a especificação geral (II) empregando 1,0 partes de Dresinate® 731.

Componente B(2)

[00190] Emulsão de polímero de enxerto ABS é preparada por coprecipitação de

[00191] 75 partes em peso (à base de sólidos) da dispersão de polímero de enxerto B-I preparada de acordo com a especificação geral (I) empregando 2,2 partes de Dresinate® 731 e

[00192] 25 partes em peso (à base de sólidos) da dispersão de polímero de enxerto B-II preparada de acordo com a especificação geral (II) empregando 1,4 partes de Dresinate® 731.

Componente C

[00193] C-1: copolímero de 75 % em peso de estireno e 25 % em peso de acrilonitrilo com uma média ponderada de peso molecular M_w de 130 kg/mol (determinada por GPC), preparado pelo processo de polimerização de massa.

[00194] C-2: copolímero de 72 % em peso de estireno e 28 % em peso de acrilonitrilo com uma média ponderada de peso molecular M_w de 100 kg/mol (determinada por GPC), preparado pelo processo de polimerização de massa.

Componente D

[00195] D-1: difenil difosfato de Bisfenol A, Reofos BAPP, Great Lakes

[00196] D-2: Trifenil fosfato, Disflamoll TP, Lanxess

Componente E

[00197] E-1: Octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato (um fenol impedido estericamente, Irganox® 1076, Ciba Spezialitätenchemie)

[00198] E-2: 2,2'-Metilenobis(6-ciclo-hexil-4-metilfenil) fosfito

(como estabilizante ácido de fosfato) (comparativo)

Componente F

[00199] **F-1:** Tris(2,4-di-terc-butilfenil) fosfato (Irgafos® 168, Ciba Spezialitätenchemie)

[00200] **F-2:** DLTDTP (dilauroil tioldipropionato) (ABCR)

Componente G

[00201] **G-1:** Pentaeritritol tetraestearato

[00202] **G-2:** Poli(tetrafluoroetileno) (PTFE, CFP 6000N, DuPont)

Preparação e teste das massas de moldagem

[00203] A mistura dos componentes empregados com os dispositivos convencionais de processamento ocorreu ou em um extrusor ZSK 25 de duplo parafuso ou em um misturador interno de 1,3. Os corpos moldados são preparados em uma máquina de moldagem por injeção, Arburg modelo 270E, a 240°C, 260°C ou a 300°C.

[00204] As composições das massas de moldagem preparadas podem ser tomadas das tabelas de 1 a 4 abaixo.

[00205] A avaliação da **cor inerente / cor natural** ocorreu por determinação do *índice de amarelamento* (YI) de placas de amostra de cor medindo 60 x 40 x 2 mm de acordo com o padrão ASTM E-313-96 (tipo de iluminação: C, observador: 2°, abertura de medição: *large area value*) de acordo com a equação $YI = (128X - 106Z)/Y$, com X, Y, Z = coordenadas de cor de acordo com a DIN 5033. Dependendo da temperatura na qual os corpos moldados foram preparados na máquina de moldagem por injeção, isto é indicado na tabela como YI/260°C ou YI/300°C.

[00206] Como uma medida da **resistência à hidrólise** das composições assim preparadas, emprega-se a variação do MVR, medido de acordo com ISO 1133 a 260°C (no caso de composições livres de retardante de chama) ou a 240°C (no caso de composições contendo retardante de chamas) com uma carga de 5 kg por um período de ar-

mazenamento de 7 dias dos grânulos a 95°C e 100% de umidade relativa ("Armazenamento FWL ") para composições de policarbonato sem retardante de chama e um período de armazenamento de 7 dias dos grânulos a 95°C e 100% de umidade relativa ("Armazenamento FWL ") para composições de policarbonato que contêm retardante de chamas. O aumento no valor MVR comparado com o valor MVR antes do armazenamento correspondente é calculado como $\Delta\text{MVR}(\text{hidr.})$, que é definido pela seguinte fórmula.

$$\Delta\text{MVR}(\text{hyd}) = \frac{\text{MVR}(\text{after FWL-storage}) - \text{MVR}(\text{before storage})}{\text{MVR}(\text{before storage})} \bullet 100\%$$

- [00207] em que (*after FWL-storage*) = (*após armazenamento FWL*)
- [00208] e (*before storage*) = (*antes do armazenamento*)
- [00209] A caracterização das propriedades do retardante de chama ocorre de acordo com a UL 94 V (medido em placas cujas dimensões são 127 x 12,7 x 1,5mm).

Tabela 1: propriedades de composições sem retardante de chama

Primeira série: preparação das massas de moldagem em um extrusor ZSK25 de duplo parafuso

Composição		1	2	3 (Cp.)	4 (Cp.)	5 (Cp.)	6 (Cp.)	7 (Cp.)	8 (Cp.)	9 (Cp.)	10 (Cp.)	11 (Cp.)	12 (Cp.)
A	% em peso	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58
B(1)	% em peso	18									18		
B(2)	% em peso		18									18	
B1(1)	% em peso			18		13,5			18				13,5
B1(2)	% em peso						18						
B2(1)	% em peso				18	4,5				18			
B2(2)	% em peso								18				4,5
C-1	% em peso	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
E-1	% em peso	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13					
E-2	% em peso								0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
F-1	% em peso	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09					
G-1	% em peso	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Propriedades													
ΔMVR(hidr.)	[%]	105	112	100	95	92	140	82	282	167	191	228	274
YI / 260°C		19	19	28	37	29	32	30	42	40	33	29	38
YI / 300°C		25	25	30	37	29	36	34	45	43	38	32	41

Tabela 2: propriedades das composições sem retardante de chama

Segunda série – Preparação das massas de moldagem em um misturador interno de 1,3 litros

Composição		13	14	15	16	17 (Cp.)
A	% em peso	58	58	58	58	58
B(2)	% em peso	18	18	18	18	18
C-1	% em peso	24	24	24	24	24
E-1	% em peso	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
E-2	% em peso					0,12
F-1	% em peso		0,09		0,09	
F-2	% em peso			0,09	0,09	
G-1	% em peso	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Propriedades						
ΔMVR (hidr.)	[%]	109	121	126	128	212
YI / 260°C		29	28	31	31	36
YI / 300°C		34	32	32	33	42

Tabela 3: propriedades das composições com retardante de chama

Preparação das massas de moldagem em um extrusor ZSK25 de parafuso duplo

Composição		18	19 (Cp.)
A	% em peso	80,3	80,3
B(2)	% em peso	12,5	12,5
C-1	% em peso	7,2	7,2
D-1	% em peso	12,8	12,8
D-2	% em peso	4,2	4,2
E-1	% em peso	0,02	
E-2	% em peso		0,12
F-1	% em peso	0,09	
G-1	% em peso	0,5	0,5
G-2	% em peso	0,5	0,5

Composição		18	19 (Cp.)
Propriedades			
$\Delta MVR(\text{hidr.})$	[%]	150	350
YI / 260°C		14	22
YI / 300°C		26	29

Tabela 4: propriedades das composições com retardante de chama

Preparação das massas de moldagem em um extrusor ZSK25 de parafuso duplo

Composição		20	21	22	23 (Cp.)
A	% em peso	79,0	79,0	79,0	79,0
B(2)	% em peso	13,4	13,4	13,4	13,4
C-1	% em peso	7,6	7,6	7,6	7,6
D-1	% em peso	17,1	17,1	17,1	17,1
E-1	% em peso	0,02	0,02	0,02	
E-2	% em peso				0,12
F-1	% em peso		0,09		
F-2	% em peso			0,12	
G-1	% em peso	0,5			0,5
G-2	% em peso	0,5			0,5
Propriedades					
$\Delta MVR(\text{hidr.})$	[%]	167	155	153	462
YI / 260°C		45	39	41	49
YI / 300°C		44	42	43	49
UL94V / 1,5 mm	Avaliação	V-0	V-0	V-0	V-0
Tempo de pós-queima	[sec]	10	11	11	13

[00210] A partir dos exemplos listados acima é evidente que as massas de moldagem de policarbonato com tenacidade modificada que contêm um polímero de enxerto (ABS) em emulsão de acordo com a invenção como um modificador de tenacidade apresentam uma cor natural adequada e uma boa resistência a hidrólise se elas são estabilizadas com um antioxidante fenólico (E-1) com opcionalmente adi-

ção de sinérgicos tais como fosfitos orgânicos neutros (F-1) ou tio compostos (F-2). O polímero de enxerto (ABS) em emulsão de acordo com a invenção consiste em dois componentes, um dos quais é polymerizado por meio de iniciação redox e a outra por meio de iniciação com persulfato inorgânico, sendo que os componentes foram misturados junto como látces no estágio do polímero de enxerto em dispersão e foram coprecipitados como uma mistura de látex.

[00211] Em detalhe, as composições 1 e 2 de acordo com a invenção mostram tanto boa resistência à hidrólise ($\Delta MVR(\text{hidr.}) = 105\% \text{ ou } 112\%$) quanto uma cor natural muito clara (YI de 19 após moldagem por injeção a 260°C de temperatura de fusão e 80°C de temperatura de ferramenta ou YI de 25 após moldagem por injeção a 300°C de temperatura de fusão e 80°C de temperatura de ferramenta). Por outro lado, embora as composições dos exemplos comparativos 3, 4, 6 e 7, os quais contêm como emulsão ABS um dos componentes individuais (isto é, B1(1), B1(2) ou B2(2)), e a composição do exemplo comparativo 5 (contém uma mistura de B1(1) e B2(1), esses componentes tendo sido misturados juntamente como pós e não no estágio de dispersões de polímero de enxerto, em contraste com a presente invenção) apresentam boa resistência contra hidrólise, entretanto eles apresentam uma cor natural significativamente pior (YI > 28 em cada caso; mesmo após moldagem por injeção a 260°C de temperatura de fusão e 80°C de temperatura de ferramenta).

[00212] Esses resultados discutidos acima também se refletem na segunda série de testes (tabela 2), onde além do mais por causa das condições de processamento mais severas resulte um nível de cor natural global mais pobre, o que pode ser explicado pelo tempo de residência mais longo da composição em um misturador interno do que em um extrusor. Portanto, os resultados mostrados na tabela 2 também mostram que as composições de acordo com a invenção são dis-

tinguidas por uma cor natural boa e ao mesmo tempo alta estabilidade contra hidrólise.

[00213] Todas as composições (exemplos comparativos) contendo um estabilizante de fosfato ácido E-2 apresentam tanto resistência contra hidrólise mais pobre quanto uma cor natural significativamente mais pobre do que as composições de acordo com a invenção, a qual em contraste contém um antioxidante fenólico neutro E-1 e opcionalmente como sinergista um fosfato orgânico neutro F-1 ou um tio composto F-2 (vide tabelas 3 e 4).

REIVINDICAÇÕES

1. Composições, caracterizadas pelo fato de que compreendem:

(A) 10 a 99 partes em peso de um policarbonato aromático ou poliéster carbonato aromático, ou policarbonato aromático e poliéster carbonato aromático

(B) 1 a 50 partes em peso de um polímero de enxerto obtêniável por co-precipitação de uma mistura de pelo menos duas dispersões de polímero B.1 e B.2, sendo que a preparação do componente de polímero de enxerto B.1 ocorre com o emprego de pelo menos um sistema redox como iniciador, e sendo que a preparação do componente de polímero de enxerto B.2 ocorre com o emprego de pelo menos um composto de persulfato como iniciador,

(C) 0 a 40 partes em peso de (co)polímero de vinila ou politereftalato de alquileno, ou (co)polímero de vinila e politereftalato de alquileno,

(D) 0 a 50 partes em peso, com base na soma dos componentes (A) + (B) + (C), de retardante de chama contendo fósforo,

(E) 0,005 a 1 parte em peso, com base na soma de componentes (A) + (B) + (C), de pelo menos um antioxidante fenólico, que não contém grupos funcionais básicos nem ácidos,

(F) 0,01 a 2 partes em peso, com base na soma de componentes (A) + (B) + (C), de co-estabilizadores (sinérgicos) neutros contendo fósforo ou contendo enxofre, mas que não contêm grupos funcionais básicos nem ácidos, e

(G) 0 a 50 partes em peso, com base na soma de componentes (A) + (B) + (C), de aditivos;

sendo que a soma das partes em peso de todos os componentes (A) + (B) + (C), na composição, soma 100.

2. Composições, de acordo com a reivindicação 1,

caracterizadas pelo fato de que contêm:

de 0,02 a 0,3 partes em peso de componente (E), e
de 0,05 a 0,5 partes em peso de componente (F) (com base em cada caso na soma das partes em peso de componentes (A) + (B) + (C)).

3. Composições, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizadas pelo fato de que o componente (B) é um polímero de enxerto preparado por co-precipitação de uma mistura de duas dispersões de polímero de enxerto B.1 e B.2, sendo que B.1 e B.2 são cada qual uma dispersão de polímero em água de:

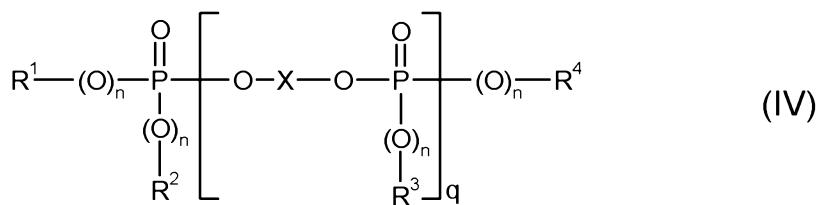
- (i) 15 a 60 % em peso de pelo menos um monômero vinílico em
- (ii) 85 a 40 % em peso de uma ou mais cadeias principais de enxerto com temperaturas de transição vítreas < 10 °C.

4. Composições, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizadas pelo fato de que o pH do componente B apresenta um valor de 3 a 9.

5. Composições, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizadas pelo fato de que a cadeia principal de componente B apresenta um tamanho médio de partícula (valor d_{50}) de 0,2 a 0,4 µm.

6. Composições, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizadas pelo fato de que contêm de 2 a 30 partes em peso (com base na soma das partes em peso de componentes (A) + (B) + (C)) de retardante de chama contendo fósforo, de acordo com o componente (D).

7. Composições, de acordo com a reivindicação 6, caracterizadas pelo fato de que contêm, como componente (D), compostos de fósforo monoméricos e oligoméricos de Fórmula Geral (IV)



na qual

R^1 , R^2 , R^3 e R^4 , independentemente um do outro, cada qual representa opcionalmente C_1 a C_8 alquila halogenada, ou opcionalmente em cada caso C_5 a C_6 cicloalquila, C_6 a C_{20} arila ou C_7 a C_{12} aralquila substituídas por alquila e/ou halogênio,

n independentemente um do outro, representa 0 ou 1,

q representa 0 a 30, e

X representa um grupo aromático mononuclear ou polinuclear com 6 a 30 átomos de C, ou um grupo alifático linear ou ramificado com 2 a 30 átomos de C, os quais podem ser substituídos por OH e podem conter até 8 ligações éter.

8. Composições, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizadas pelo fato de que o componente (E) é um ou mais compostos selecionados do grupo que consiste em:

2,6-di-terc-butylfenol, 2,6-di-terc-butylcresol.

tetracis[metileno-(3,5-di-terc-butyl-4-

hidroxicinamato)]metano,

2,2'-metilenobis(4-metil-6-terc-butilfenol),

ácido benzenopropanoico-3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidróxi-,
1,1'-(tiodi-2,1-etanodi-il) éster,

1,1,3-tri(3-terc-butil-4-hidróxi-6-metilfenil)butano,

octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato,

4,4'-butilidenobis(6-terc-butil-3-metilfenol),

1,3,5-tris(2,6-dimetil-4-terc-butil-3-hidroxibenzil)

isocianurato.

1,3,5-tris(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxibenzil)-s-triazina-

2,4,6(1H,3H,5H)-triona,

1,3,5-tris[2-[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi]etil]-s-triazina-2,4,6(1H,3H,5H)-triona,

1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilmetyl)-2,4,6-trimetilbenzeno,

4,4'-tiobis[2-terc-butil-5-metilfenol], e

2,2'-metilenobis(6-ciclo-hexil-4-metilfenol).

9. Composições, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizadas pelo fato de que o componente (F) é um ou mais compostos selecionados do grupo que consiste em:

tris(nonilfenil) fosfito,

tris(2,4-terc-butilfenil) fosfito,

pentaeritritol bis(estearil fosfito),

pentaeritritol bis(2,6-di-terc-butilfenol fosfito),

tetracis(2,4-di-terc-butilfenil)[1,1'-bifenil]-4,4'-di-ilbisfosfonito,

tiodipropionato de dilaurila e

tiodipropionato de diestearila.

10. Uso das composições, como definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que é para preparação de corpos moldados.

11. Corpos moldados, caracterizados pelo fato de que contêm uma composição, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 9.

12. Corpos moldados, de acordo com a reivindicação 11, caracterizados pelo fato de que são uma peça de um veículo motorizado, veículo sobre trilhos, avião ou embarcação, ou um filme, um perfil ou peças de construção de casas de qualquer tipo.