



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 304 151**

51 Int. Cl.:
C08K 5/521 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04023687 .9**
86 Fecha de presentación : **17.12.1999**
87 Número de publicación de la solicitud: **1493776**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **05.01.2005**

54 Título: **Composición de resina de policarbonato.**

30 Prioridad: **24.12.1998 JP 10-366465**
14.12.1999 US 460625

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.09.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.09.2008

73 Titular/es: **GENERAL ELECTRIC COMPANY**
1 River Road
Schenectady, New York 12345, US

72 Inventor/es: **Fujiguchi, Tomohide;**
Choate, Kim;
Sawano, Yuzuru;
Saito, Akihiro y
Itoi, Hideyuki

74 Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

ES 2 304 151 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 304 151 T3

DESCRIPCIÓN

Composición de resina de policarbonato.

5 Antecedentes de la invención

La presente solicitud es una solicitud estadounidense no provisional basada en, y que reivindica prioridad de, la solicitud japonesa número HEI 10-366465, que se incorpora al presente documento como referencia.

10 La presente invención se refiere a una composición de resina de policarbonato.

Las resinas de policarbonato (PC), o aleaciones poliméricas producidas combinando una de éstas con una resina de estireno, tal como una resina ABS (copolímero de acrilonitrilo/butadieno/estireno), se utilizan ampliamente en piezas eléctricas y electrónicas, fotocopiadoras, impresoras, faxes, ordenadores personales, ordenadores portátiles y otros equipos de automatización de oficinas de este tipo, teléfonos portátiles y otros equipos de comunicación de este tipo, etcétera.

En los últimos años, se ha necesitado que los productos sean cada vez más pequeños y ligeros en estas aplicaciones, y se han intentado novedosos métodos de moldeo en un esfuerzo por cumplir estas necesidades. También hay una creciente necesidad de resinas que puedan moldearse para dar artículos más finos y puedan moldearse de manera más precisa, y de que estas resinas tengan una mejor resistencia a la llama y otras propiedades de este tipo.

La adición de fibras de vidrio, talco, fibras de carbono y otros agentes de refuerzo de este tipo de manera que se mejore la rigidez y estabilidad dimensional ha sido una práctica común en el pasado en un esfuerzo para proporcionar un moldeo más fino y más preciso.

La fabricación y el uso de estas resinas han aumentado vertiginosamente en el sudeste asiático en los últimos años. En estas zonas, habitualmente se usan productos y se almacenan en un entorno de alta humedad, y la degradación de las propiedades físicas debido a la baja resistencia a la humedad de la resina en un producto es a menudo causa de preocupación. Por tanto es esencial que se mejore la resistencia a la humedad de las resinas usadas en los productos anteriormente mencionados.

Generalmente no se considera que una resina de policarbonato (PC) o una aleación polimérica que comprende una combinación de una resina de policarbonato y una resina de estireno tenga una alta resistencia a la humedad. Esto es particularmente cierto con una composición de resina resistente a la llama o con una composición de resina que se ha reforzado con un agente de refuerzo tal como fibras de carbono.

El presente solicitante ya ha inventado una composición de resina de policarbonato que tiene una excelente resistencia a la humedad y buena resistencia a la llama, y en la solicitud de patente japonesa 10-216487 y el documento WO 99/11713 ha solicitado una patente para una composición de resina de policarbonato que contiene (A) de 1 a 99 partes en peso de una resina de policarbonato que tiene un peso molecular promedio en viscosidad de 10.000 a 100.000 y (B) de 1 a 99 partes en peso de (B-i) un copolímero cuyos componentes estructurales son (a) un componente de monómero de vinilo aromático, (b) un componente de monómero de cianuro de vinilo, y (c) un polímero similar a caucho y/o (B-2) un copolímero cuyos componentes estructurales son (a) un componente de monómero de vinilo aromático y (b) un componente de monómero de cianuro de vinilo, en la que el peso molecular promedio en peso del (B-2) anteriormente mencionado es de desde 30.000 hasta 200.000, y en la que el contenido en metal alcalino en cada caso no es superior a 1 ppm, y en la que se añade (C) un compuesto de éster fosfórico en una cantidad de 0 a 40 partes en peso por 100 partes en peso combinadas de los componentes (A) y (B) anteriormente mencionados.

El documento JP-A-10158498 divulga combinaciones de policarbonato y resina ABS que tienen buena moldeabilidad y resistencia al alabeo que comprenden (A) el 30-80% de policarbonato, (B) el 3-20% de un poliéster saturado y (C) el 3-50% de resina ABS y (D) 1-30 partes por 100 partes de resina (phr) de un retardante de la llama de halógeno y/o fósforo y 1-30 partes por 100 partes de resina de cargas de fibras.

El documento EP-A-0829517 divulga una composición de resina retardante de la llama que comprende (A) una resina de policarbonato cuyo peso molecular promedio en viscosidad es de 16.000-29.000, (B) una resina de poli(tereftalato de alquilen), (C) un copolímero que contiene un polímero de caucho y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en monómeros de vinilo aromático, monómeros de cianuro de vinilo, ácido acrílico, ésteres acrílicos, ácido metacrílico, ésteres metacrílicos y monómeros de tipo maleimida como componentes, (D) un retardante de la llama de tipo fósforo orgánico, (E) una resina de tipo fluorocarbono y (F) un compuesto epoxídico que no contiene halógenos; en la que se contienen 1-10 partes en peso de (C), 2-10 partes en peso de (D), 0,05-2 partes en peso de (E) y 0,01-10 partes en peso de (F) por 100 partes en peso de una resina cuya razón en peso de (A)/(B) es de 75/25-90/10.

Los documentos JP-A-08239565 y JP-A-11241010 dan a conocer composiciones retardantes de la llama libres de bromo que comprenden (A) el 70-95% de policarbonato, (B) el 5-30% de polímeros de estireno, (C) el 2-15% ésteres de fosfato, (D) el 0-5% de copolímeros de injerto de caucho de tipo núcleo/envuelta y (E) 3-25 partes de talco.

ES 2 304 151 T3

El documento JP-A-10147701 divulga composiciones retardantes de la llama que comprenden (A) 40-95 partes de un policarbonato, (B) 5-60 partes de un caucho con injerto de monómeros de estireno y acrilonitrilo, (C) 5-20 phr de un éster fosfato, (D) 0,1-10 phr de copolímero de injerto de polisiloxano y (E) 5-50 phr de talco.

- 5 El documento JP-A-09310011 divulga composiciones retardantes de la llama que comprenden (A) policarbonato, (B) ABS y/o SAN y (C) 1-30 phr de fosfato y (D) 0,1-15 phr de sílice anhídrica ultrafina.

10 El documento JP-A-07196873 divulga composiciones retardantes de la llama que comprenden (A) 100 partes de un policarbonato que contiene resorcinol, (B) 0,5-40 partes de un copolímero que contiene monómeros de vinilo aromático y cianuros de vinilo, y polímeros elastoméricos, (C) 0,5-40 partes de un copolímero de injerto de polisiloxano y (D) 1-30 phr de un fosfato.

15 El documento EP-A-0758003 divulga una composición de resina de policarbonato que tiene un aspecto en superficie mejorado y un módulo elevado que comprende (A) 99-40 partes en peso de una composición de PC y (B) 1-60 partes en peso de una carga inorgánica, así como (C) 1-30 partes en peso de un compuesto de éster del ácido fosfórico con respecto a un total de 100 partes en peso de los componentes (A) y (B).

Problemas que se pretende que resuelva la invención

- 20 La presente invención proporciona una composición de resina de policarbonato que tiene una resistencia superior a la humedad, buena resistencia a la llama y resistencia mecánica notablemente superior.

Medios usados para resolver los problemas anteriormente mencionados

- 25 Los inventores llegaron a la presente invención como resultado de diversas investigaciones dirigidas a resolver los problemas anteriores.

Específicamente, la presente invención es (1) una composición de resina que contiene:

- 30 (A) de 1 a 99 partes en peso de una resina de policarbonato que tiene un peso molecular promedio en viscosidad de 10.000 a 100.000 y

(B) de 1 a 99 partes en peso de una resina de estireno,

- 35 y que también contiene:

(C) un compuesto de éster fosfórico con un índice de acidez de 1 o menor, en una cantidad de 1 a 40 partes en peso por 100 partes en peso combinadas de (A) + (B), y

- 40 (D) un agente de refuerzo en una cantidad de 1 a 100 partes en peso por 100 partes en peso combinadas de (A) + (B) + (C).

45 Como resultado de la investigación minuciosa dirigida a potenciar adicionalmente la resistencia al impacto de la composición de resina (1) anteriormente mencionada sin reducir su resistencia a la llama, los inventores perfeccionaron la presente invención de los siguientes aspectos preferidos al descubrir que los problemas anteriormente mencionados también pueden resolverse añadiendo una cantidad específica del siguiente (E) copolímero de injerto a base de caucho compuesto a la composición de resina (1) anteriormente mencionada.

Ejemplos de aspectos preferidos incluyen los siguientes.

- 50 (2) La composición de resina facilitada en (1) anterior, que contiene además (E) un copolímero de injerto a base de caucho compuesto producido injertando un monómero de vinilo en un caucho compuesto que contiene un poliorganosiloxano y un poli((met)acrilato de alquilo), en una cantidad de 0 a 20 partes en peso por 100 partes en peso combinadas de (A) + (B) + (C).

- 55 (3) La composición de resina facilitada en (2) anterior, que contiene (E) en una cantidad de 1 a 10 partes en peso.

- (4) La composición de resina facilitada en cualquiera de (1) a (3) anteriores, en la que la cantidad de metal alcalino contenida en (B) es de 1 ppm en peso o menor.

- 60 (5) La composición de resina facilitada en cualquiera de (1) a (3) anteriores, en la que la cantidad de metal alcalino contenida en (B) es de 0,5 ppm en peso o menor.

- (6) La composición de resina facilitada en cualquiera de (1) a (3) anteriores, en la que la cantidad de metal alcalino contenida en (B) es de 0,1 ppm en peso o menor.

- 65 (7) La composición de resina facilitada en cualquiera de (1) a (6) anteriores, en la que el metal alcalino contenido en (B) es sodio y/o potasio.

ES 2 304 151 T3

(8) La composición de resina facilitada en cualquiera de (1) a (7) anteriores, en la que (B) es uno o más tipos de resina seleccionadas del grupo que consiste en HIPS (poliestireno de alto impacto), resina ABS (copolímero de acrilonitrilo/butadieno/estireno), resina AES (copolímero de acrilonitrilo/etileno/propileno/estireno), resina ACS (copolímero de acrilonitrilo/polietileno clorado/estireno) y resina AAS (copolímero de acrilonitrilo/elastómero acrílico/estireno).

(9) La composición de resina facilitada en cualquiera de (1) a (8) anteriores, en la que el peso molecular promedio en viscosidad de (A) es de 10.000 a 40.000.

(10) La composición de resina facilitada en cualquiera de (1) a (9) anteriores, en la que (C) está contenido en una cantidad de 3 a 30 partes en peso.

(11) La composición de resina facilitada en cualquiera de (1) a (9) anteriores, en la que (C) está contenido en una cantidad de 5 a 20 partes en peso.

(12) La composición de resina facilitada en cualquiera de (1) a (11) anteriores, que contiene además

(F) un estabilizador a base de compuesto epoxidico en una cantidad de 0,01 a 10 partes en peso por 100 partes en peso combinadas de (A) + (B).

(13) La composición de resina facilitada en (12) anterior, en la que (F) está contenido en una cantidad de 0,1 a 0,5 partes en peso.

(14) La composición de resina facilitada en (12) o (13) anteriores, en la que el estabilizador a base de compuesto epoxidico (F) es carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexano.

(15) La composición de resina facilitada en cualquiera de (1) a (14) anteriores, en la que la resina de policarbonato (A) se fabrica mediante polimerización en fundido.

(16) La composición de resina facilitada en cualquiera de (1) a (15) anteriores, en la que el agente de refuerzo (D) es al menos un tipo de agente seleccionado del grupo que consiste en talco, fibras de vidrio, fibras de carbono, copos de vidrio, vidrio molido, wolastonita, titanato de potasio, carbonato de calcio, sulfato de bario y mica.

(17) La composición de resina facilitada en cualquiera de (1) a (16) anteriores, que contiene además (G) de 0,01 a 3 partes en peso de una poliolefina fluorada.

Descripción detallada de la invención

La resina de policarbonato (A) usada en la presente invención es un policarbonato aromático preparado mediante un procedimiento en fundido o procedimiento de fosgeno conocido. Se describen resinas de policarbonato tales como esta, por ejemplo, en las solicitudes de patente japonesa abiertas a consulta por el público 63-215763 y 2-124.934. Ejemplos del difenol usado como material de partida incluyen 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (conocido como bisfenol A); 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano; 1,1-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)ciclohexano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)decano; 1,4-bis(4-hidroxifenil)propano; 1,1-(hidroxifenil)ciclododecano; 1,1-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)ciclododecano; 4,4-dihidroxidifenil éter; 4,4-tiodifenol; 4,4-dihidroxi-3,3-diclorodifenil éter y 4,4-dihidroxi-2,5-dihidroxifenil éter. Ejemplos de sustancias precursoras usadas para introducir el carbonato incluyen fosgeno y carbonato de difenilo.

El límite inferior para el peso molecular promedio en viscosidad (Mv) de la resina de policarbonato (A) en la presente invención es de 10.000, prefiriéndose 21.000 y siendo incluso mejor 22.000. El límite superior es de 100.000, prefiriéndose 40.000 desde un punto de vista práctico. Aquí, el peso molecular promedio en viscosidad (Mv) se determina midiendo la viscosidad intrínseca $[\eta]$ a 20°C en cloruro de metileno, y calculando el peso molecular promedio en viscosidad a partir de la fórmula de viscosidad de Mark-Houwink:

[Fórmula matemática 1]

$$[\eta] = K(Mv)^a$$

(en la que $K = 1,23 \times 10^{[illeg.]}$, y $a = 0,83$).

La resina de estireno (B) usada en la presente invención es un componente compuesto por (B-1) un copolímero de injerto que contiene estireno y/o (B-2) un polímero de estireno.

El copolímero de injerto que contiene estireno (B-1) se obtiene injertando (a) un componente de monómero de vinilo aromático, o, según se necesite, una mezcla de esto y (b) un componente de monómero de vinilo copolimerizable, a (c) un polímero similar a caucho.

ES 2 304 151 T3

Ejemplos del componente de monómero de vinilo aromático (a) incluyen estireno, α -metilestireno, o-, m- o p-metilestireno, vinilxileno, monocloroestireno, dicloroestireno, monobromoestireno, dibromoestireno, fluoroestireno, p-terc-butilestireno, etilestireno y vinilnaftaleno. Pueden usarse solos o en combinaciones de dos o más tipos. Se prefiere α -metilestireno.

5

Ejemplos del monómero de vinilo copolimerizable (b) incluyen acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico y otros ácidos carboxílicos α - y β -insaturados de ese tipo; (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilo, metacrilato de 2-etilhexilo y otros ésteres carboxílicos α - y β -insaturados de ese tipo; anhídrido maleico, anhídrido itacónico y otros anhídridos carboxílicos α - y β -insaturados de ese tipo; maleimida, N-metilmaleimida, N-etilmaleimida, N-fenilmaleimida, N-o-clorofenilmaleimida y otros compuestos de imida carboxílica α - y β -insaturados de ese tipo. Pueden usarse solos o en combinaciones de dos o más tipos. No hay limitaciones particulares sobre la razón en la composición de los mismos, que puede seleccionarse según venga dictado por la aplicación.

10

Ejemplos del polímero similar a caucho (c) incluyen cauchos de dieno tales como polibutadieno, poliisopreno, copolímeros al azar y de bloque de estireno y butadieno, versiones hidrogenadas de los copolímeros de bloque anteriores, copolímeros de acrilonitrilo/butadieno, y copolímeros de butadieno/isopreno; copolímeros al azar y de bloque de etileno y propileno; copolímeros de etileno y α -olefinas; copolímeros de etileno y un éster carboxílico insaturado, tales como etileno/metacrilato y etileno/acrilato de butilo; copolímeros de un éster acrílico y butadieno, tales como un copolímero de acrilato de butilo y butadieno u otro elastómero acrílico de ese tipo; copolímeros de etileno y un éster vinílico de un ácido graso, tales como etileno/acetato de vinilo; terpolímeros de etileno/propileno/dieno no conjugado, tales como un copolímero de etileno/propileno/hexadieno; copolímeros de butileno e isopreno; y polietileno clorado. Pueden usarse solos o como una combinación de dos o más tipos. Polímeros similares a caucho preferibles son terpolímeros de etileno/propileno/dieno no conjugado, cauchos de dieno y elastómeros acrílicos, siendo particularmente favorables polibutadieno y copolímeros de estireno y butadieno.

15

20

25

No hay limitaciones particulares restricciones sobre las razones en composición de (a), (b) y (c) anteriormente mencionados, que deben seleccionarse según venga dictado por la aplicación.

30

Es preferible que el polímero de injerto que contiene estireno (B-i) sea HIPS (poliestireno de alto impacto), una resina ABS (copolímero de acrilonitrilo/butadieno/estireno), una resina AES (copolímero de acrilonitrilo/etileno/propileno/estireno), una resina ACS (copolímero de acrilonitrilo/polietileno clorado/estireno) o una resina AAS (copolímero de acrilonitrilo/elastómero acrílico/estireno).

35

El copolímero de injerto que contiene estireno (B-2) se obtiene usando un método conocido de polimerización de (a) un componente de monómero de vinilo aromático, o, según se necesite, una mezcla de esto y (b) un compuesto de monómero de vinilo copolimerizable. (B-2) sirve para mejorar la moldeabilidad (fluidez) de la resina.

40

Pueden usarse las mismas sustancias que las enumeradas anteriormente como componente de monómero de vinilo aromático (a), y se prefiere el uso de estireno o α -metilestireno.

45

También pueden usarse las mismas sustancias que las enumeradas anteriormente como monómero de vinilo copolimerizable (b). Pueden usarse solas o en combinaciones de dos o más tipos. No hay limitaciones particulares sobre la razón en composición de las mismas, que puede seleccionarse según venga dictado por la aplicación. Aquí, no hay limitaciones particulares sobre la razón en composición de (a)/(b), pero en el componente (B-2) es preferible que (a) represente del 50 al 95% en peso, y preferiblemente del 65 al 92% en peso, y que (b) represente del 5 al 50% en peso, y preferiblemente del 8 al 38% en peso. Ejemplos preferidos del polímero de estireno de (B-2) incluyen una resina de estireno y una resina SAN (copolímero de estireno/acrilonitrilo).

50

En la presente invención, el límite superior para el peso molecular promedio en peso (Mw) del polímero de estireno (B-2) debe ser de 200.000, prefiriéndose 110.000 y el límite inferior es de 30.000.

55

No hay limitaciones particulares sobre el método para fabricar el copolímero que sirve como componente (B), y puede usarse cualquier método conocido habitual, tal como polimerización en masa, polimerización en fundido, polimerización en suspensión en masa, polimerización en suspensión o polimerización en emulsión. También es posible combinar resinas copolimerizadas por separado. Se prefiere el uso de polimerización en masa, polimerización en fundido o polimerización en suspensión en masa.

60

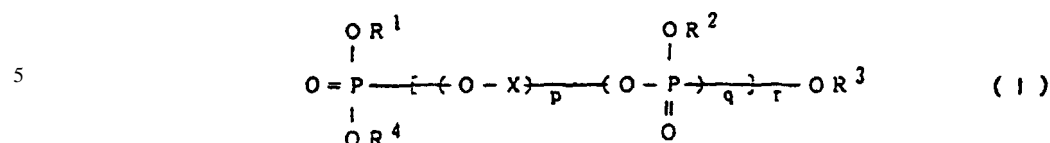
El contenido en metal alcalino del componente (B) en la presente invención debe ser de 1 ppm en peso o menor, y preferiblemente de 0,5 ppm en peso o menor, e incluso más preferiblemente de 0,1 ppm en peso o menor. Además, de los metales alcalinos totales, el contenido en sodio y/o potasio en el componente (B) debe ser de 1 ppm en peso o menor, y preferiblemente de 0,5 ppm en peso o menor, e incluso más preferiblemente de 0,1 ppm en peso o menor.

65

El componente (C) en la presente invención es un compuesto de éster fosfórico y sirve como retardante de la llama. Es importante que este éster fosfórico tenga un índice de acidez de 1 o menor, prefiriéndose 0,5 o menor, siendo incluso mejor 0,2 o menor y siendo aún mejor 0,1 o menor. Es particularmente favorable que este índice de acidez esté infinitamente próximo a cero dado que la composición de resina de la presente invención tendrá una resistencia a la hidrólisis potenciada.

ES 2 304 151 T3

Ejemplos de compuestos de éster fosfórico incluyen los compuestos expresados por la siguiente fórmula (I).



En la que R¹, R², R³ y R⁴ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico, excluyéndose el caso de R¹ = R² = R³ = R⁴ = H. X es un grupo orgánico divalente o superior, p es 0 ó 1, q es un número entero de al menos 1, tal como un número entero de 30 o menor, y r es un número entero de al menos 0. Sin embargo, también pueden usarse otros compuestos de éster fosfórico.

Ejemplos de grupos orgánicos en la fórmula (I) anteriormente mencionada incluyen grupos alquilo, grupos cicloalquilo y grupos arilo. Ejemplos de sustituyentes en el caso de substitución incluyen grupos alquilo, grupos alcoxilo, grupos alquiltio, halógenos, grupos arilo, grupos ariloxilo, grupos ariltio y grupos arilo halogenados. También pueden usarse como sustituyentes grupos en los que estos sustituyentes están combinados (tales como grupos arilalcoxilalquilo) y grupos en los que estos sustituyentes están combinados mediante unión con átomos de oxígeno, átomos de azufre, átomos de nitrógeno o similares (tales como grupos arilsulfonilarilo). "Grupo orgánico dihídrico o superior" se refiere a un grupo dihídrico o superior producido eliminando uno o más de los átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono de los grupos orgánicos anteriormente mencionados. Ejemplos incluyen grupos derivados de fenoles polinucleares, tales como bisfenoles, y grupos alquilenos, y preferiblemente grupos fenileno (sustituidos). Las posiciones relativas de las dos o más valencias libres no son importantes. Ejemplos particularmente favorables incluyen hidroquinona, resorcinol, difenilolmetano, difeniloldimetilmetano, dihidroxidifenilo, p,p'-dihidroxidifenilsulfona, bisfenol A, bisfenol S y dihidroxinaftaleno.

Ejemplos específicos de compuestos de éster fosfórico incluyen fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de trioctilo, fosfato de tributoxietilo, fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de cresilfenilo, fosfato de octildifenilo, fosfato de diisopropilfenilo, fosfato de tris(cloroetilo), fosfato de tris(dicloropropilo), fosfato de tris(cloropropilo), fosfato de bis(2,3-dibromopropil)-2,3-dicloropropilo, fosfato de tris(2,3-dibromopropilo), fosfato de bis(cloropropil)monooctilo, tetrafenildifosfato de bisfenol A, tetraxilildifosfato de bisfenol A, tetrafenildifosfato de hidroquinona, tetracresildifosfato de hidroquinona, tetraxilildifosfato de hidroquinona, un bisfosfato de bisfenol A en el que de R¹ a R⁴ son cada uno un alcoxilo, tal como metoxilo, etoxilo o propoxilo, y preferiblemente un fenoxilo (sustituido), tal como metilfenoxilo (sustituido), o bisfosfato de hidroquinona, bisfosfato de resorcinol, trifosfato de trioxibenceno. Se prefiere el uso de fosfato de trifenilo y diversos bisfosfatos.

El límite superior para la cantidad en la que se usa el componente (C) anteriormente mencionado es de 40 partes en peso, y preferiblemente de 30 partes en peso, e incluso más preferiblemente de 20 partes en peso, y el límite inferior es de 1 parte en peso, y preferiblemente de 3 partes en peso, e incluso más preferiblemente de 5 partes en peso, por 100 partes en peso combinadas de (A) + (B). El efecto de la presente invención no se realizará completamente si la cantidad de componente (C) es inferior al límite inferior anteriormente mencionado, y la resistencia al calor se verá afectada si se supera el límite superior anteriormente mencionado.

No hay limitaciones particulares sobre el agente de refuerzo (D) usado en la presente invención, siempre que confiera las funciones requeridas a un artículo moldeado de paredes finas, tales como rigidez, estabilidad dimensional y resistencia mecánica, pero los ejemplos incluyen talco, mica, fibras de vidrio, copos de vidrio, vidrio molido, fibras de carbono, fibras arámidas, sílice, perlas de vidrio, bolas de vidrio, bolas de sílice, fibras metálicas, polvo metálico, wolastonita, titanato de potasio, carburo de silicio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, grafito, sulfato de bario, sulfato de bario y polvo de carbón. Materiales preferidos son talco, fibras de vidrio, fibras de carbono, copos de vidrio, vidrio molido, wolastonita, titanato de potasio, carbonato de calcio, sulfato de bario y mica. El agente de refuerzo usado en la presente invención puede usarse solo o como una mezcla de dos o más tipos.

El límite superior para la cantidad en la que se añade el componente (D) anteriormente mencionado debe ser de 100 partes en peso, y preferiblemente de 70 partes en peso, y el límite inferior debe ser de 1 parte en peso, y preferiblemente de 4 partes en peso, por 100 partes en peso combinadas de (A) + (B) + (C). No se obtendrán rigidez y resistencia mecánica suficientes si la cantidad añadida de componente (D) es inferior al límite inferior anteriormente mencionado, y la resistencia al impacto y fluidez (moldeabilidad) se verán notablemente afectadas si se supera el límite superior anteriormente mencionado.

El componente (E) usado en la presente invención es un copolímero de injerto a base de caucho producido mediante la copolimerización de injerto de uno o más tipos de monómero de vinilo en un caucho compuesto que tiene una estructura en la que un componente de caucho de poliorganosiloxano y un componente de caucho de poli((met)acrilato de alquilo) se componen entretrejiéndose entre sí.

Un copolímero de injerto a base de caucho compuesto tal como este puede fabricarse, por ejemplo, mediante un método dado a conocer en las solicitudes de patente japonesas abiertas a consulta por el público 64-79257, 7-207137 y 7-207132.

ES 2 304 151 T3

Este caucho compuesto puede fabricarse de la manera más favorable mediante polimerización en emulsión. En primer lugar, se prepara un látex de un caucho de poliorganosiloxano, después se usa un monómero para sintetizar un caucho de (met) acrilato de alquilo para impregnar las partículas de caucho del látex de caucho de poliorganosiloxano, tras lo cual se polimeriza el monómero para sintetizar un (met)acrilato de alquilo.

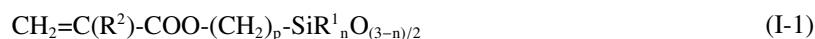
El componente de caucho de organosiloxano puede prepararse, por ejemplo, mediante polimerización en emulsión usando el siguiente organopolisiloxano y agente de reticulación (I), y puede usarse simultáneamente un agente de reticulación de injerto (I).

El organosiloxano puede ser, por ejemplo, un organosiloxano lineal tal como dimetilsiloxano, o cualquiera de varios organosiloxanos cíclicos con anillos de 3 miembros o superiores, y preferiblemente anillos de 3 a 6 miembros. Ejemplos incluyen hexametil-ciclotrisiloxano, octametilciclotetrasiloxano, decametilciclopentasiloxano, dodecametilciclohexasiloxano, trimetiltrifenilciclotrisiloxano, tetrametiltetrafenilciclotetrasiloxano y octa-*fenil*ciclotetrasiloxano. Estos organosiloxanos pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más tipos. La cantidad en la que se usan es del 50% en peso o más, y preferiblemente del 70% en peso o más, del componente de caucho poliorganosiloxano.

El agente de reticulación (I) puede ser agente de reticulación de silano tri o tetrafuncional, tal como trimetoximetilsilano, trietoxifenilsilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetra-*n*-propoxisilano o tetrabutoxisilano. Se prefiere el uso de un agente de reticulación tetrafuncional, y de estos, el uso de tetraetoxisilano es particularmente favorable. Estos agentes de reticulación pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más tipos. La cantidad en la que se usa el agente de reticulación es preferiblemente del 0,1 al 30% en peso del componente de caucho de poliorganosiloxano.

El agente de reticulación de injerto (I) puede ser un compuesto que forma unidades expresadas por las siguientes fórmulas:

[Fórmula química 2]



[Fórmula química 3]



[Fórmula química 4]



(En las fórmulas anteriores, R^1 es un grupo alquilo inferior, tal como el grupo metilo, grupo etilo o grupo propilo, o un grupo fenilo, R^2 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, n es 0, 1 ó 2, y p es un número entero desde 1 hasta 6).

El (met)acrililoiloxisiloxano que puede formar unidades de la fórmula (I-1) anterior es ventajoso ya que la eficacia de injerto es elevada, permitiendo formar una cadena eficazmente injertada y mostrando una alta resistencia al impacto. Un metacrililoiloxisiloxano que puede formar unidades de la fórmula (I-1) es particularmente favorable. Ejemplos específicos de metacrililoiloxisiloxanos incluyen β -metacrililoiloxietildimetoxisilano, γ -metacrililoiloxipropilmetoxidimetilsilano, γ -metacrililoiloxipropildimetoximetilsilano, γ -metacrililoiloxipropiltrimetilsilano, γ -metacrililoiloxipropildietoximetilsilano, γ -metacrililoiloxipropildietoximetil-silano y δ -metacrililoiloxibutildietoximetilsilano. Pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más tipos. La cantidad en la que se usa el agente de reticulación de injerto es preferiblemente del 0 al 10% en peso del componente de caucho de poliorganosiloxano.

Este látex de un componente de caucho de poliorganosiloxano puede fabricarse mediante los métodos tratados, por ejemplo, en las patentes estadounidenses números 2.891.920 y 3.294.725. Para la aplicación práctica de esta invención, es preferible que este látex se fabrique, por ejemplo, mediante un método en el que se somete una mezcla líquida de organosiloxano, agente de reticulación (I) y, si se desea, agente de reticulación de injerto (I) a mezclado de cizalladura con agua en presencia de un emulsionante de ácido sulfónico, tal como un ácido alquilbencenosulfónico o un ácido alquilsulfónico, usando una homogeneizadora, por ejemplo. El uso de un ácido alquilbencenosulfónico es particularmente favorable ya que funciona no sólo como emulsionante de organosiloxano sino también como un iniciador de la polimerización. Si se usa simultáneamente aquí una sal metálica de un ácido alquilbencenosulfónico, una sal metálica de un ácido alquilsulfónico, o similar, es eficaz para mantener el polímero estable durante la polimerización de injerto.

El componente de caucho de poli((met)acrilato de alquilo) que constituye parte del caucho compuesto anteriormente mencionado puede sintetizarse usando los siguientes (met)acrilatos de alquilo, agentes de reticulación (II) y agentes de reticulación de injerto (II).

ES 2 304 151 T3

Ejemplos de (met)acrilatos de alquilo incluyen acrilatos de alquilo tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo, y metacrilatos de alquilo tales como metacrilatos de hexilo, metacrilatos de 2-etilhexilo y metacrilatos de n-laurilo. El uso de acrilato de n-butilo es particularmente favorable.

5

Ejemplos del agente de reticulación (II) incluyen dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol y dimetacrilato de 1,4-butilenglicol.

10

Ejemplos del agente de reticulación de injerto (II) incluyen metacrilato de alilo, cianurato de trialilo e isocianurato de trialilo. También puede usarse metacrilato de alilo como agente de reticulación. Estos agentes de reticulación y agentes de reticulación de injerto pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más tipos. La cantidad total en la que se usan estos agentes de reticulación y agentes de reticulación de injerto es preferiblemente del 0,1 al 20% en peso del componente de caucho de poli((met)acrilato de alquilo).

15

20

25

La polimerización del componente de caucho de poli((met)acrilato de alquilo) se lleva a cabo añadiendo el (met)acrilato de alquilo, agente de reticulación y agente de reticulación de injerto anteriormente mencionados a un látex de un componente de caucho de poliorganosiloxano neutralizado mediante adición de una disolución acuosa de un álcali tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o carbonato de sodio, de manera que se impregnan las partículas de caucho de organosiloxano, y después permitiendo que un iniciador de polimerización por radicales habitual actúe sobre el sistema. A medida que avanza la reacción de polimerización, forma una red reticulada de caucho de poli((met)acrilato de alquilo) entretrejida con la red reticulada de caucho de poliorganosiloxano, lo que proporciona un látex de caucho compuesto que comprende componentes de caucho de poliorganosiloxano y poli((met)acrilato de alquilo) sustancialmente inseparables. En la aplicación práctica de la presente invención, es preferible usar un complejo de caucho en el que el esqueleto principal del componente de caucho de poliorganosiloxano tiene unidades de repetición de dimetilsiloxano, y en el que el esqueleto principal del componente de caucho de poli((met)acrilato de alquilo) tiene unidades de repetición de acrilato de n-butilo.

30

El caucho compuesto preparado mediante polimerización en emulsión tal como se describió anteriormente puede someterse a copolimerización de injerto con un monómero de vinilo. El contenido en gel de este caucho compuesto según se mide mediante extracción con tolueno a 90°C durante 12 horas es preferiblemente del 80% en peso o superior.

35

Para obtener un buen equilibrio entre resistencia a la llama, resistencia al impacto, aspecto, etcétera, la proporción en la que se usan el componente de caucho de poliorganosiloxano y el componente de caucho de poli((met)acrilato de alquilo) del caucho compuesto anteriormente mencionado debe ser del 3 al 90% en peso del primero con respecto a del 10 al 97% en peso del último, y además, el tamaño promedio de partícula del complejo de caucho debe ser de 0,08 a 0,6 μm .

40

45

Ejemplos de monómeros de vinilo que pueden someterse a polimerización de injerto en el caucho compuesto anteriormente mencionado incluyen compuestos de alqueno aromático tales como estireno, α -metilestireno y vinil-tolueno; ésteres metacrílicos tales como metacrilato de metilo y metacrilato de 2-etilhexilo; ésteres acrílicos tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de butilo; y compuestos de cianuro de vinilo tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más tipos. El metacrilato de metilo es un monómero de vinilo particularmente favorable. La cantidad en la que se usa el monómero de vinilo es preferiblemente del 5 al 70% en peso con respecto a del 30 al 95% en peso del caucho compuesto anteriormente mencionado.

50

El copolímero de injerto de caucho compuesto (E) puede separarse y recuperarse vertiendo un látex de copolímero de injerto de caucho compuesto preparado añadiendo el monómero de vinilo anteriormente mencionado al látex de caucho compuesto anteriormente mencionado y llevando a cabo una polimerización por radicales de una única o de múltiples fases en agua caliente que contiene una sal metálica disuelta tal como cloruro de calcio o sulfato de magnesio, para precipitar y coagular el copolímero deseado.

También está comercialmente disponible un copolímero de injerto de caucho compuesto (E) tal como este, por ejemplo, como Metablen S-2001 de Mitsubishi Rayon Co., Ltd.

55

El componente (E) se usa en una cantidad cuyo límite superior es de 20 partes en peso, y preferiblemente de 10 partes en peso, e incluso más preferiblemente de 6 partes en peso, por 100 partes en peso combinadas de (A) + (B) + (C). Se sacrificará la moldeabilidad si se supera este límite superior.

60

65

Puede añadirse adicionalmente un estabilizador a base de compuesto epoxídico que sirve como componente (F) en la presente invención en un esfuerzo por potenciar la resistencia a la hidrólisis. Se prefiere carboxilato de 3,4-epoxiciclohexil-metil-3',4'-epoxiciclohexano como este estabilizador a base de compuesto epoxídico. Este estabilizador está disponible como Seroxide 2021P de Daicel Chemical Industries, o como R-51 de Asahi Denka Kogyo. La cantidad añadida no debe ser superior a 10 partes en peso, y preferiblemente a 0,5 partes en peso, y el límite inferior es de 0,01 partes en peso, y preferiblemente de 0,1 partes en peso, por 100 partes en peso combinadas de (A) + (B). No se obtendrá resistencia mecánica si se supera el límite superior anterior, pero no se logrará ningún aumento en la resistencia a la hidrólisis por debajo del límite inferior anteriormente mencionado. El estabilizador a base de compuesto epoxídico no está limitado a la estructura anterior.

ES 2 304 151 T3

Puede añadirse adicionalmente una poliolefina fluorada que sirve como componente (G) a la composición de resina de la presente invención como agente antigoteo. Ventajosamente puede usarse politetrafluoroetileno. Politetrafluoroetileno es un sólido blanco, y está comercialmente disponible o puede fabricarse mediante un método conocido. Por ejemplo, puede obtenerse usando un catalizador de radicales libres (tal como peroxodisulfato de sodio, potasio o amonio) para polimerizar tetrafluoroetileno en un medio acuoso a una presión de 689,5 kPa a 6894,8 kPa y una temperatura de 0 a 200°C, y preferiblemente de 20 a 100°C. En la patente estadounidense de Brubaker, número 2.393.967 se dan a conocer detalles de este procedimiento.

Aunque no es esencial, es preferible usar una resina en forma de partículas relativamente grandes, tales como partículas con un tamaño promedio de 0,3 a 0,7 mm (principalmente de 0,5 mm). Esto es mejor que politetrafluoroetileno en polvo habitual que tiene un tamaño de partícula de 0,05 a 0,5 mm. El motivo por el que una sustancia como esta con un tamaño de partícula relativamente grande es particularmente favorable es porque se dispersará más fácilmente en un polímero y mostrará una tendencia a unir polímeros entre sí y crear un material de fibras. Un politetrafluoroetileno favorable tal como este se denomina de tipo 3 por la ASTM, y está actualmente disponible como Teflon 6 de E.I. du Pont de Nemours. También está disponible como Teflon 30J de Mitsui Dupont Fluorochemical. El límite superior para la cantidad en la que está contenida la poliolefina fluorada (G) debe ser de 3,0 partes en peso, y preferiblemente de 1,0 parte en peso, y el límite inferior debe ser de 0,01 partes en peso, y preferiblemente de 0,05 partes en peso, por 100 partes en peso combinadas de (A) + (B).

Puede usarse un polisiloxano o similar como retardante de la llama y un agente antigoteo, preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 20 partes en peso por 100 partes en peso combinadas de (A) + (B).

Además de los diversos componentes tratados anteriormente, pueden añadirse otros aditivos comúnmente usados en el mezclado y moldeo de resinas a la composición de resina de la presente invención tal como según se indica por la aplicación prevista, siempre que las propiedades de la misma no se vean comprometidas. Ejemplos de estos aditivos incluyen pigmentos, colorantes, agentes resistentes al calor, estabilizantes (antioxidantes), agentes de resistencia a la intemperie (absorbentes de UV), lubricantes, agentes de separación, agentes de nucleación de cristales, plastificantes, mejoradores de la fluidez y agentes antiestáticos.

Ejemplos de estabilizantes incluyen estabilizantes a base de fósforo disponibles de diversos fabricantes de estabilizantes como antioxidantes. Ejemplos específicos incluyen fosfito de trifenilo, fosfito de difenilnonilo, fosfito de tris(2,4-di-t-butilfenilo), fosfito de trisonilfenilo, fosfito de difenilisoocitilo, fosfito de 2,2'-metilénbis(4,6-di-t-butilfenil)octilo, fosfito de difenilisodocilo, fosfito de difenilmono(tridecilo), fluorofosfito de 2,2'-etilenbis(4,6-di-t-butilfenil), fosfito de fenildiisodocilo, fosfito de fenildi(tridecilo), fosfito de tris(2-etilhexilo), fosfito de tris(isodocilo), fosfito de tris(tridecilo), hidrogenofosfito de dibutilo, tritiofosfito de trilaurilo, fosfonito de tetrakis(2,4-di-t-butilfenil)-4,4'-bifenileno, alquil(C₁₂-C₁₅)fosfito de 4,4'-isopropilidendifenol, ditridecilsfosfito de 4,4'-butilidénbis(3-metil-6-t-butilfenilo), difosfito de bis(2,4-di-t-butilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di-t-butil-4-metilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(nonilfenil)pentaeritritol, difosfito de diestearil-pentaeritritol, difosfito de fenil-bisfenol A y pentaeritritol, difosfito de tetrafenildipropilenglicol, 1,1,3-tris(2-metil-4-di-tridecil-fosfito-5-t-butilfenil)butano y 2-óxido de 3,4,5,6-dibenzo-1,2-oxafosfano.

Ejemplos de productos comerciales incluyen Adekastab PEP-36, PEP-24, PEP-4C y PEP-8 (todas marcas comerciales de Asahi Denka Kogyo), Irgafos 168 (marca comercial de Ciba-Geigy), Sandstab P-EPQ (marca comercial de Sandoz), Chelex L (marca comercial de Sakai Chemical Industries), 3P2S (marca comercial de Ihara Chemical Industries), Mark 329K y Mark P (ambos marcas comerciales de Asahi Denka Kogyo) y Weston 618 (marca comercial de Sanko Kagaku).

Ejemplos de otros estabilizadores incluyen antioxidantes a base de fenol impedido, estabilizadores a base de compuesto epoxidico y estabilizadores a base de azufre. Ejemplos de antioxidantes a base de fenol impedido incluyen propionato de n-octadecil-3-(3',5'-di-t-butil-4-hidroxifenil), 2,6-di-t-butil-4-hidroximetilfenol, 2,2'-metilénbis(4-metil-6-t-butilfenol) y propionato de pentaeritritol-tetrakis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilo)]. Ejemplos de estabilizadores a base de compuesto epoxidico incluyen aceite de soja epoxidado, aceite de semilla de lino epoxidado, fenil glicidil éter, alil glicidil éter y carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexano.

No hay limitaciones particulares sobre la cantidad en la que se añaden estos estabilizadores, pero una cantidad de 0,0001 a 5 partes en peso por 100 partes en peso combinadas de (A) + (B) es preferible.

Ejemplos de agentes de separación incluyen aceite de metilfenilsilicona y otros agentes de separación a base de silicio de este tipo, tetraestearato de pentaeritritol, monoestearato de glicerol, cera de ácido montánico, poli- α -olefinas y otros agentes de separación a base de éster o agentes de separación a base de olefina de este tipo. No hay limitaciones particulares sobre la cantidad en la que se añaden estos agentes de separación, pero una cantidad de 0,0001 a 5 partes en peso por 100 partes en peso combinadas de (A) + (B) es preferible.

En la presente invención puede usarse como absorbente de UV cualquier absorbente de UV que se usa comúnmente en composiciones de resina de PC. Ejemplos incluyen absorbentes de UV a base de benzotriazol, absorbentes de UV a base de benzofenona y absorbentes de UV a base de salicilato. Ejemplos de absorbentes de UV a base de benzotriazol incluyen 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-t-butilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-t-octilfenil)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-t-butilfenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3',5'-amilfenil)-benzotriazol, 2-

ES 2 304 151 T3

(2'-hidroxi-3'-dodecil-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-3',5'-dicumilfenil)benzotriazol y 2,2'-metilenbis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-(2H-benzotriazol-2-il)fenol]. Un absorbente de UV a base de benzotriazol está disponible como UV531 de American Cyanamid. Un absorbente de UV a base de benzofenona está disponible como UV531 de Cyanamid. Ejemplos de absorbentes de UV a base de salicilato incluyen salicilato de fenilo, salicilato de p-t-butilfenilo y salicilato de p-octilfenilo.

No hay limitaciones particulares sobre la cantidad en la que se añaden estos absorbentes de UV, pero una cantidad de 0,0001 a 5 partes en peso por 100 partes en peso combinadas de (A) + (B) es preferible.

También puede añadirse un agente de mejora de la miscibilidad a la composición de resina termoplástica a la que se refiere la presente invención.

Agentes de mejora de la miscibilidad incluyen copolímeros producidos injertando un policarbonato en un copolímero de acrilonitrilo/estireno, y copolímeros producidos injertando una resina de poliestireno en un policarbonato. Por ejemplo, Modiper CH430, L430D y L150D están disponibles de Nippon Oil & Fats. También puede usarse poli(metacrilato de metilo) (PMMA) como agente de mejora de la miscibilidad. No hay limitaciones particulares sobre la cantidad en la que se añaden estos agentes de mejora de la miscibilidad, pero una cantidad de 0,1 a 30 partes en peso por 100 partes en peso combinadas de (A) + (B) es preferible.

No hay limitaciones particulares sobre el método para fabricar la composición de resina de la presente invención y puede usarse satisfactoriamente cualquier método habitual. Sin embargo, generalmente se prefiere un método de mezclado en fundido. Es posible usar una pequeña cantidad de disolvente, pero generalmente no es necesario. Ejemplos de los aparatos usados en la fabricación incluyen una prensa extrusora, mezcladora Banbury, rodillo y amasadora. Estos aparatos pueden hacerse funcionar de manera continua o discontinua. No hay limitaciones particulares sobre el orden en el que se mezclan los componentes.

Ahora se describirá la presente invención con más detalle mediante ejemplos de realización, pero la presente invención no se limita a, ni por, estos ejemplos de realización.

Ejemplos de realización

A continuación se enumeran las diversas sustancias usadas en los ejemplos de realización y comparativos.

Componente (A): policarbonato (PC)

Lexan 141 (marca comercial de GE Plastics Japan; un policarbonato de bisfenol A; la viscosidad intrínseca medida a 20°C en cloruro de metileno es de 0,50 dl/g, y $M_v \approx 23.000$ (valor calculado))

Componente (B): resina de estireno

ABS-1: resina ABS Suntac AT-07 (marca comercial de Mitsui Chemical)

ABS-2: resina ABS UX050 (marca comercial de Ube Sycon)

SAN: SAN resina SR05B (marca comercial de Ube Sycon)

Componente (C): compuesto de éster fosfórico

FR-2: difosfato de bisfenol A, CR741 (marca comercial de Daihachi Chemical), índice de acidez de 0,64

FR-3: difosfato de bisfenol A, CR741S (marca comercial de Daihachi Chemical), índice de acidez de 0,63

FR-1: (componente comparativo): difosfato de bisfenol A, CR741 (marca comercial de Daihachi Chemical), índice de acidez de 1,6

Componente (D): agente de refuerzo

Talco: LMS-200 {marca comercial de Fuji Talc Industries)

Fibras de vidrio: FT116 (marca comercial de Asahi Fiberglass)

Fibras de carbono: HTA-C6-SRS (marca comercial de Toho Rayon)

ES 2 304 151 T3

Componente (E): copolímero de injerto a base de caucho compuesto

Metablen S-2001 (marca comercial de Mitsubishi Rayon)

5 Caucho acrílico (componente comparativo): Paraloid EX2315 (marca comercial de Kureha Chemical Industry)

Componente (F): estabilizador a base de compuesto epoxídico

10 Carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexano (Seroxide 2021P, marca comercial de Daicel Chemical Industries)

Componente (G): poliolefina fluorada

15 Politetrafluoroetileno (PTFE): Teflon 30J (marca comercial de Mitsui Dupont Fluorochemical)

Ejemplos de realización 1 a 24 y ejemplos comparativos 1 a 11

20 Se extruyeron los diversos componentes mostrados en las tablas 2 a 5 a partir de una prensa extrusora de doble husillo a una velocidad de husillo de 200 rpm y una temperatura de cilindro de 270 a 280°C, y se cortó el producto extruido en gránulos.

25 Se usaron los gránulos así fabricados para moldear una pieza de prueba con una máquina de moldeo por inyección de 80 toneladas fabricada por Toyo Kikai Kinzoku. Las condiciones de moldeo comprendían una temperatura de cilindro de 240°C y una temperatura de moldeo de 60°C.

30 (1) *Resistencia al impacto Izod*

Se midió la resistencia al impacto Izod con una muesca de 1/8 pulgadas según la norma ASTM D256.

35 (2) *Resistencia a la tracción y alargamiento por tracción*

Medidos según la norma ASTM D638.

40 (3) *Resistencia a la flexión y módulo de flexión*

Medidos según la norma ASTM D790.

45 (4) *Índice de fusión (MI)*

Medido a 260°C y una carga de 5 kg según la norma ASTM D1238.

50 (5) *Temperatura de deformación por carga*

Medida según la norma ASTM D648, usando una pieza de prueba con un espesor de 1/4 pulgadas y una carga de 18,6 kg/cm².

55

(6) *Prueba de resistencia a la llama*

60 Se realizaron pruebas según el método UL 94/V0, VI o VII. Se sometieron a prueba cinco muestras con un espesor de 1/16 pulgadas según el método expuesto en Underwriters Laboratories, Inc., Boletín 94, "Combustion Tests for Materials Classification" (denominado a continuación en el presente documento UL-94). Usando este método de prueba, se evaluó el material de muestra para ver si tenía un grado UL-94 V-0, V-I o V-II basándose en los resultados de cinco muestras. Los criterios para los diversos grados de V en el método UL-94 se resumen a continuación.

65 V-0: El tiempo promedio de mantenimiento de la llama tras retirar la llama de ignición es de 10 segundos o menor, y ninguna de las muestras deja caer llamas particuladas que encienden algodón absorbente.

ES 2 304 151 T3

V-I: El tiempo promedio de mantenimiento de las llamas tras retirar las llamas de ignición es de 30 segundos o menor, y ninguna de las muestras deja caer llamas particuladas que encienden algodón absorbente.

5 V-II: El tiempo promedio de mantenimiento de las llamas tras retirar las llamas de ignición es de 30 segundos o menor, y las muestras dejan caer llamas particuladas que encienden algodón absorbente.

(7) Prueba de resistencia a la humedad

10 Se dejó una pieza de prueba en un horno a alta temperatura y alta humedad (80°C, 98% de HR), tras lo cual se midió la resistencia a la tracción de la misma manera que anteriormente.

(8) Cuantificación de metal alcalino del componente (B)

15 Se calcinó y disolvió la muestra en agua pura, y se realizó la cuantificación mediante métodos de ICP y absorción atómica. Los resultados de cuantificación se facilitan en la tabla 1 a continuación.

(9) Medición del índice de acidez del componente (C)

Medido mediante el método facilitado a continuación.

Método de medición del índice de acidez del éster fosfórico

Medido mediante la siguiente operación.

30 ① Se midieron 40 ml de una disolución mixta de alcohol etílico y agua mediante una probeta en un matraz triangular de 200 ml.

35 ② Se añadió 1 ml de una disolución de azul de bromotimol mediante una pipeta graduada en este matraz triangular y entonces se realizó la valoración con una disolución de hidróxido de sodio N/10 hasta que el color cambió a verde azulado.

③ Se midieron aproximadamente 10 g de muestra (componente (C)) en este matraz triangular, usando una balanza electrónica y leyendo hasta el primer punto decimal (cantidad de muestra: S).

40 ④ Se realizó la valoración con una disolución de hidróxido de sodio N/10 hasta que el color cambió a verde azulado al igual que en ② (cantidad de valoración: A).

Se calculó el índice de acidez del éster fosfórico a partir de la siguiente fórmula.

[Fórmula matemática 2]

45

Índice de acidez del éster fosfórico

50

$$(\text{KOH mg/g}) = (A \times F \times 5,61)/S$$

(Aquí, A es la cantidad (ml) de hidróxido de sodio N/10 necesaria para la valoración de la muestra, F es el título de la disolución de hidróxido de sodio N/10 y S es la cantidad de muestra (g)).

55 Los reactivos usados en las mediciones anteriores fueron los siguientes.

① Disolución mixta de alcohol etílico y agua

60 Se mezclaron alcohol etílico (reactivo garantizado) y agua sometida a intercambio iónico en una razón volumétrica de 9:1.

② Disolución de azul de bromotimol

65 Se añadieron 20 ml de alcohol etílico al 95% en volumen (reactivo garantizado) a 0,10 g de azul de bromotimol, y esto se diluyó con agua y se llevó hasta 100 ml.

ES 2 304 151 T3

③ *Disolución de hidróxido de sodio N/10*

Normalización del título de la disolución de hidróxido de sodio N/10

5 Se secó ácido sulfámico (reactivo convencional) en un desecador de ácido sulfúrico a vacío, se pesaron de 0,2 a 0,3 g del mismo y se colocaron en un matraz triangular de 200 ml, entonces se añadieron aproximadamente 25 ml de agua y se disolvieron, y se realizó la valoración con una disolución de hidróxido de sodio N/10 usando una disolución de azul de bromotimol como indicador. Se calculó el título a partir de la siguiente fórmula.

10 [Fórmula matemática 3]

$$\text{Título} = (S \times P) / (0,9709 \times A)$$

15 (Aquí, S es la cantidad (g) de ácido sulfámico usado, P es la pureza (%) del ácido sulfámico y A es la cantidad de valoración (ml) de la disolución de hidróxido de sodio N/10).

20 TABLA 1

Cantidad de metal alcalino en el componente B

Componente (B)	Metal alcalino (unidades: ppm en peso)	
	Na	K
ABS-1 (AT-07)	<0,5	<0,5
ABS-2 (UX050)	34	128
30 SAN (SR05B)	<0,5	<0,5

35 Los diversos resultados se facilitan en las tablas 2 a 5.

40 (Tabla pasa a página siguiente)

45

50

55

60

65

Tabla 2

Composición de resina (partes en peso)	Ej. de real. 1	Ej. de real. 2	Ej. de real. 3	Ej. de real. 4	Ej. de real. 5	Ej. de real. 6	Ej. de real. 7	Ej. de real. 8	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4
(A) PC	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62
(B) ABS-1	-	-	-	15	15	15	15	15	-	15	-	15
ABS-2	6	6	6	6	-	-	-	-	6	-	6	-
SAN	9	9	9	9	-	-	-	-	9	-	9	-
(C) FR-3 (índice de acidez: 0,03)	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13
(D) Fibras de vidrio	10	-	8	-	10	-	8	-	-	-	150	150
Talco	-	10	5	-	-	10	5	-	-	-	-	-
Fibras de carbono	-	-	-	10	-	-	-	10	-	-	-	-
(G) PTFE	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Propiedades de la composición de resina											*1	*1
Resistencia al impacto Izod con muesca	7	5	6	6	6	5	6	6	22	48	-	-
Resistencia a la tracción	876	681	772	100	879	685	776	1180	580	580	-	-

ES 2 304 151 T3

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Alargamiento por tracción	%	7	18	8	5	8	20	8	6	152	161	-	-
Resistencia a la flexión	kg/cm ²	1200	1100	1160	1470	1210	1100	1170	1510	840	840	-	-
Módulo de flexión	kg/cm ²	44000	40000	46000	94000	44000	40000	45000	82000	26000	26000	-	-
Índice de fusión	g/10 min	54	62	43	64	56	58	45	51	74	74	-	-
Temperatura de deformación por carga	°C	95	90	94	97	97	91	95	99	87	87	-	-
Resistencia a la llama		VO	VO	VO	VO	VO	VO	VO	VO	VO	VO	-	-
Tras envejecer a 80°C y 98% de HR													
Tiempo de envejecimiento	horas	200	600	200	600	200	600	200	600	200	600	-	-
Resistencia a la tracción	kg/cm ²	484	412	436	385	766	670	652	758	223	535	-	-

Tabla 3

Composición de resina (partes en peso)	Ej. de real. 9	Ej. de real. 10	Ej. de real. 11	Ej. de real. 12	Ej. comp. 5	Ej. comp. 6	Ej. comp. 7	Ej. comp. 8
(A) PC	62	62	62	62	62	62	62	62
(B) ABS-1	15	15	15	15	15	15	15	15
(C) FR- 1 (índice de acidez: 1,6)	-	-	-	-	13	13	13	13
FR- 2 (índice de acidez: 0,64)	13	13	13	13	-	-	-	-
(D) Fibras de vidrio	10	-	8	-	10	-	8	-
Talco	-	10	5	-	-	10	5	-
Fibras de carbono	-	-	-	10	-	-	-	10
(G) PTFE	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Propiedades de la composición de resina								
Resistencia al impacto Izod con muesca	6	5	5	6	5	6	5	6
Resistencia a la tracción	876	674	761	1150	854	692	740	1180
Alargamiento por tracción	9	18	7	6	8	14	8	5
Resistencia a la flexión	1200	1130	1130	1520	1180	1070	1120	1580
Módulo de flexión	43800	39600	45300	82200	43200	39500	45800	81500
Índice de fundido	55	56	45	48	53	58	47	50
Temperatura de deformación por carga	96	92	94	98	97	90	95	98
Resistencia a la llama	VO	VO	VO	VO	VO	VO	VO	VO
Tras envejecer a 80°C y 98% de HR								

Tabla 4

Composición de resina (partes en peso)	Ej. de real. 13	Ej. de real. 14	Ej. de real. 15	Ej. de real. 16	Ej. de real. 17	Ej. de real. 18
(A) PC	62	62	62	62	62	62
(B) ABS-1	10	15	15	15	15	15
(C) FR- 3 (índice de acidez: 0,03)	13	13	13	13	13	13
(D) Fibras de vidrio	10	10	-	-	-	-
Talco	-	-	10	10	-	-
Fibras de carbono	-	-	-	-	10	10
(F) Estabilizador basado en compuesto epoxídico	-	0,3	-	0,3	-	0,3
(G) PTFE	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Propiedades de la composición de resina						
Resistencia al impacto	6	6	5	5	6	5
Izod con muesca						
Resistencia a la tracción	879	885	685	675	1180	1172
Alargamiento por tracción	8	7	20	17	6	5
Resistencia a la flexión	1210	1200	1100	1140	1510	1480
Módulo de flexión	44000	43500	40000	40300	82000	81100
Índice de fusión	56	53	58	55	51	50
Temperatura de deformación por carga	97	96	91	91	99	98
Resistencia a la llama	VO	VO	VO	VO	VO	VO
Tras envejecer a 80°C y 98% de HR						

Tabla 5

Composición de resina (partes en peso)	Ej. de real. 19	Ej. de real. 20	Ej. de real. 21	Ej. de real. 22	Ej. de real. 23	Ej. de real. 24	Ejemplo comparativo 9	Ejemplo comparativo 10	Ejemplo comparativo 11
(A) PC	67	67	67	67	67	67	67	67	67
(B) ABS-1	10	10	10	10	10	10	10	10	10
(C) FR-3 (índice de acidez: 0,03)	13	13	13	13	13	13	13	13	13
(D) Fibras de vidrio	10	10	-	-	-	-	10	-	-
Talco	-	-	10	10	-	-	-	10	-
Fibras de carbono	-	-	-	-	10	10	-	-	10
(E) Caucho compuesto	-	5	-	5	-	5	-	-	-
(G) PTFE	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
(Sustancia comparativa) caucho acrílico	-	-	-	-	-	-	5	5	5
Propiedades de la composición de resina									
Resistencia al impacto Izod con muesca	6	12	5	45	6	11	10	43	11
Resistencia a la tracción	891	843	664	624	1220	1150	851	615	1130
Alargamiento por tracción	8	8	18	85	5	6	9	76	6

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Resistencia a la flexión	kg/cm ²	1240	1120	1090	982	1610	1540	1070	967	1530
Módulo de flexión	kg/cm ²	44700	42500	40600	39100	81500	80600	42800	38600	80300
Índice de fusión	g/10 min	52	48	49	45	47	43	46	44	42
Temperatura de deformación por carga	°C	98	98	91	90	98	98	97	90	98
Resistencia a la llama		VO	VO	VO	VO	VO	VO	V1	V1	V1
Tras envejecer a 80°C y 98% de HR										
Tiempo de envejecimiento	horas	200	200	600	600	200	200	200	600	200
Resistencia a la tracción	kg/cm ²	782	780	652	611	722	736	765	605	745

*1: Moldeo imposible, no pudieron medirse las propiedades.

ES 2 304 151 T3

Los ejemplos de realización 1 a 8 son composiciones de resina de la presente invención en las que se usaron diversos agentes de refuerzo (D).

5 En comparación con las composiciones de resina de los Ejemplos comparativos 1 y 2, que no contenían agente de refuerzo (D), [las composiciones de resina de los ejemplos de realización 1 a 8] todas tuvieron una resistencia mecánica superior, concretamente, resistencia a la tracción, alargamiento por tracción, resistencia a la flexión y módulo de flexión. Los ejemplos comparativos 3 y 4 contenían el agente de refuerzo (D) [en una cantidad] que superaba el intervalo de la presente invención. El moldeo fue imposible en ambos casos. En los ejemplos de realización 5 a 8, el componente (B) usado en los ejemplos de realización 1 a 4 se sustituyó por una resina de estireno cuyo contenido en metal alcalino era de 1 ppm en peso o menor. Hubo un notable aumento en la resistencia a la tracción tras el envejecimiento en todos los casos.

15 Los ejemplos de realización 9 a 12 usaron un compuesto de éster fosfórico (C) con un índice de acidez superior que el de los ejemplos de realización 5 a 8, pero todavía dentro del intervalo de la presente invención. Hubo una cierta reducción en la resistencia a la tracción tras el envejecimiento en todos los casos, pero no se perdió el efecto de la presente invención. Los ejemplos comparativos 5 a 8 usaron un componente (C) que tenía un índice de acidez que superaba el intervalo de la presente invención. Hubo un notable aumento en la resistencia a la tracción tras el envejecimiento en todos los casos.

20 En los ejemplos de realización 13 a 18, se examinó el efecto de añadir el estabilizador a base de compuesto epoxídico (F). Puede observarse que la adición de (F) aumentó notablemente la resistencia a la tracción tras el envejecimiento.

25 En los ejemplos de realización 19 a 24, se examinó el efecto de añadir el copolímero de injerto a base de caucho compuesto (E). Puede observarse que la adición de (E) aumenta notablemente la resistencia al impacto Izod. En los ejemplos comparativos 9 a 11, se usó un caucho acrílico en vez de (E). Esto no es deseable ya que aunque puede aumentarse la resistencia al impacto Izod, la resistencia a la llama disminuye.

Efecto de la invención

30 La presente invención proporciona una composición de resina de policarbonato que tiene una excelente resistencia a la humedad, buena resistencia a la llama y resistencia mecánica notablemente superior.

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 304 151 T3

REIVINDICACIONES

1. Composición de resina que comprende:

5 (A) de 1 a 99 partes en peso de una resina de policarbonato que tiene un peso molecular promedio en viscosidad de 10.000 a 100.000 y

10 (B) de 1 a 99 partes en peso de una resina de estireno, seleccionada del grupo que consiste en resina ABS (copolímero de acrilonitrilo/butadieno/estireno), resina AES (copolímero de acrilonitrilo/etileno/propileno/estireno), resina ACS (copolímero de acrilonitrilo/polietileno clorado/estireno) y resina AAS (copolímero de acrilonitrilo/elastómero acrílico/estireno)

15 (C) un compuesto de éster fosfórico con un índice de acidez de 1 o menor, en una cantidad de 1 a 40 partes en peso por 100 partes en peso combinadas de (A) + (B), y

(D) un agente de refuerzo en una cantidad de 1 a 100 partes en peso por 100 partes en peso combinadas de (A) + (B) + (C), seleccionado del grupo que consiste en talco, fibras de vidrio, fibras de carbono, copos de vidrio, vidrio molido, wolastonita, titanato de potasio, carbonato de calcio, sulfato de bario y mica.

20 2. Composición de resina según la reivindicación 1, que contiene además:

25 (E) un copolímero de injerto a base de caucho compuesto producido mediante injerto de un monómero de vinilo en un caucho compuesto que contiene un poliorganosiloxano y un poli((met)acrilato de alquilo), en una cantidad de 0 a 20 partes en peso por 100 partes en peso combinadas de (A) + (B) + (C).

3. Composición de resina según la reivindicación 2, en la que (E) está contenido en una cantidad de 1 a 10 partes en peso.

30 4. Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la cantidad de metal alcalino contenida en (B) es de 1 ppm en peso o menor.

5. Composición de resina según la reivindicación 4, en la que el metal alcalino contenido en (B) es sodio y/o potasio.

35 6. Composición de resina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que contiene además:

40 (F) un estabilizador a base de compuesto epoxídico en una cantidad de 0,01 a 10 partes en peso por 100 partes en peso combinadas de (A) + (B).

45

50

55

60

65