

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

(21) **PI0709054-4 A2**

(22) Data de Depósito: 09/03/2007
(43) Data da Publicação: 28/06/2011
(RPI 2112)



(51) Int.Cl.:

B29C 51/00 2006.01
C08L 69/00 2006.01
C08K 3/38 2006.01
C08K 3/34 2006.01
C08K 5/523 2006.01
C08L 51/04 2006.01

(54) Título: **COMPOSIÇÕES DE POLICARBONATO IGNÍFUGAS COM MODIFICADA RESISTÊNCIA AO IMPACTO**

(30) Prioridade Unionista: 22/03/2006 DE 10 2006 012 990.3

(73) Titular(es): Bayer MaterialScience AG

(72) Inventor(es): Burkhard Thuermer, Dieter Wittmann, Eckhard Wenz, Thomas Eckel, Vera Buchholz

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007002062 de 09/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/107253 de 27/09/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES DE POLICARBONATO IGNÍFUGAS COM MODIFICADA RESISTÊNCIA AO IMPACTO. A presente invenção refere-se a um processo para preparação de corpos moldados termoformados, sendo que (i) uma composição contendo os componentes A) 40-95 partes em peso de policarbonato aromático ramificado e/ou poliéster carbonato aromático ramificado, B) 1-25 partes em peso de polímeros de enxerto contendo uma ou mais bases de enxerto es- colhidas do grupo dos cauchu de silício e cauchus de acrilato de silício, C) 9-18 partes em peso de talco, D) 0,4-20 partes em peso de agente ignífugo contendo fósforo, E) 0,5-20 partes em peso de um ou mais compostos de boro inorgânicos, e F) 0-3 partes em peso de agente antigotejante, é fundida e misturada, (ii) a massa fundida resultante é resfriada e granulada, (iii) o granulado é fundido e extrusado para formar placas e (iv) as placas são moldadas para um produto tridimensional, que atende a grandes exigências técnicas de barreira corta-fogo e aos corpos de moldação obteníveis por meio desse processo.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÕES DE POLICARBONATO IGNÍFUGAS COM MODIFICADA RESISTÊNCIA AO IMPACTO**".

A presente invenção refere-se a um processo para preparação
5 de corpos moldados termoformados, a partir de composições de polycarbonato com modificada resistência ao impacto, que atendem a grandes exigências técnicas de barreira corta-fogo e aos corpos de moldação obteníveis por meio desse processo.

Na patente JP-A 111 997 68 são descritas misturas PC/ABS tor-
10 nadas ignífugas com ésteres monômeros e oligômeros de ácido fosfórico, sendo que a resistência à propagação das chamas é nitidamente melhorada pela adição de uma substância de enchimento inorgânica, como por exemplo, talco. A redução do teor de fosfato obtida obténível desse modo com inalterada resistência à propagação de chamas é, no entanto, insuficiente
15 para alcançar as viscosidades da massa fundida necessárias para finalidade de extrusão. No mais, a substância de enchimento inorgânica, de modo geral, possui um efeito desvantajoso sobre as propriedades mecânicas, particularmente sobre a viscosidade da mistura polímera.

As patentes US-A 5 849 827 e WO 99/07782 descrevem massas
20 de moldação de PC/ABS, tornadas ignífugas com oligofosfato à base de resorcinol ou bisfenol-A, sendo que os tempos de pós-combustão são nitidamente reduzidos pela adição de materiais inorgânicos em nanoescala em pequenas concentrações. As massas de moldação aqui descritas também possuem insuficiente estabilidade de massa fundida para finalidade de ex-
25 trusão.

A patente WO 99/57198 descreve massas de moldação de PC/ABS, tornadas ignífugas com um oligofosfato derivado de resorcinol e que se caracterizam por um teor de teflon muito reduzido de somente 0,1% em peso - correspondente a um teor de flúor de 0,076%. Nas massas de
30 moldação são empregados policarbonatos lineares e ramificados com elevado peso molecular (31.000 ou 32.000 g/mol). As propriedades reológicas das massas de moldação descritas (MVR) permitem um tratamento no processo

de extrusão. As massas de moldação caracterizam-se, sobretudo, por um enfraquecimento no comportamento ESC e na resistência à deformação com calor, particularmente quando é empregado suficiente agente ignífugo para obter uma suficiente resistência à propagação das chamas mesmo em finas espessuras de parede.

A patente US 2002/0077417 A1 descreve composições de resina de polycarbonato ignífugas de polycarbonato ramificado, um copolímero de enxerto composto de silício/acrilato, éster de ácido fosfórico oligômero, politetrafluoretileno e eventualmente talco. Ésteres de ácido fosfórico oligômeros do tipo BDP não são descritos.

A patente WO 02/100948 A1 descreve massas de moldação termoplásticas contendo polycarbonato ramificado, polímeros de enxerto, talco com tamanho médio de partícula abaixo de 1000 nm, bem como eventualmente oligofosfatos, copolímeros de vinila e agentes antigotejantes. WO 01/48074 A1 descreve massas de moldação termoplásticas contendo polycarbonato ramificado, polímero de enxerto, talco com especial pureza bem como eventualmente oligofosfatos, copolímeros de vinila e agentes antigotejantes.

A patente EP 0 675 001 A1 descreve composições contendo uma resina termoplástica (como por exemplo polycarbonato) e compostos dissociadores de água, sendo que eventualmente como outros componentes podem estar contidos agentes de proteção contra chamas contendo fósforo, talco, copolímeros de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e copolímero de estireno-acrilonitrila (SAN). Essas composições de resina são apropriadas para marcação a laser. Composições correspondentes contendo polímeros de enxerto de (acrilato de) silício não são descritas.

Tarefa da presente invenção foi prover um processo para preparação de corpos de moldação que preenchessem tanto as exigências particularmente elevadas quanto a resistência à propagação das chamas quanto as exigências impostas a materiais para veículos ferroviários americanos (Docket 90 A). Em particular, o corpo de moldação de acordo com Docket 90 A em ASTM E 162 não deve apresentar qualquer gotejamento ardente e

precisa apresentar um índice de propagação de chamas I_s menor que 35, bem como, de acordo com ASTM E 662 apresentar reduzida densidade de gás de combustão (D_s , $1,5 \text{ min} < 100$ e D_s $4 \text{ min} < 200$). Os corpos de moldação devem apresentar simultaneamente um módulo E de tração de pelo menos 3500 N/mm^2 , para garantir suficiente resistência mecânica.

Surpreendentemente, verificou-se que a tarefa é solucionada por meio do processo, sendo que

(i) uma composição contendo os componentes

A) 40-95, de preferência 60-85, particularmente preferido 65-78 partes em peso de policarbonato aromático ramificado e/ou poliéster carbonato aromático ramificado,

B) 1-25, de preferência 2-9, particularmente preferido 4-8, muito particularmente preferido 4,7-6,6 partes em peso de um polímero de enxerto contendo uma ou mais bases de enxerto (B.2) escolhidas do grupo dos cautchus de silício (B.2.1) e cautchus de acrilato de silício (B.2.2).

C) 9-18, de preferência 10-15, particularmente preferido 10-12 partes em peso de talco,

D) 0,4-20, de preferência 6-17, particularmente preferido 8-12 partes em peso de agente de proteção contra chamas contendo fósforo,

E) 0,5-20, de preferência 1-10, particularmente preferido 1-6, muito particularmente preferido 2-4 partes em peso de um ou mais compostos de boro inorgânicos,

F) 0-3, de preferência 0,01-1, particularmente preferido 0,1 - 0,6 partes em peso de agente antigotejante,

é fundida e misturada,

(ii) a massa fundida resultante é resfriada e granulada,

(iii) o granulado é fundido e extrusado para formar placas e

(iv) as placas são moldadas para um produto tridimensional,

e sendo que todas as indicações em peso no presente documento são normatizadas de tal modo que a soma das partes em peso de todos os componentes na composição perfaça 100.

Componente A

Polycarbonatos aromáticos ramificados e/ou poliéster carbonatos aromáticos ramificados apropriados de acordo com a invenção de acordo com o componente A são conhecidos da literatura ou podem ser preparados de acordo com processos conhecidos da literatura (para preparação de polycarbonatos aromáticos veja, por exemplo, Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 bem 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 preparação de poliéster carbonatos aromáticos veja, por exemplo, DE-A 3 077 934).

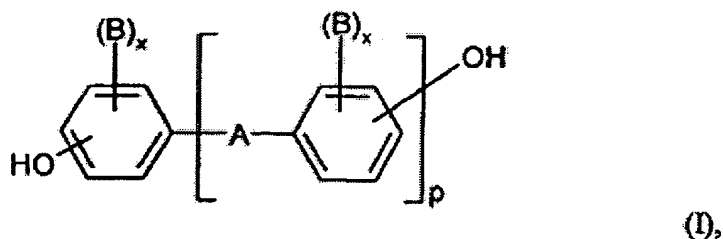
10 A preparação de poli(éster)carbonatos aromáticos ocorre, por exemplo, pela reação de difenóis com halogenetos de ácido carbônico, de preferência fosgênio, e/ou com dihalogenetos de ácido dicarboxílico aromáticos, de preferência dihalogenetos de ácido benzenodicarboxílico, segundo o processo de interfaces de fase, eventualmente com emprego de interruptores de cadeia, por exemplo monofenóis, e com emprego de ramificadores fenólicos trifuncionais ou tetrafuncionais, que podem conter também funcionalidades amino como grupos aminos funcionais ativos, sendo que nesse caso a ramificação ocorre pela ligação da amida. Como ramificadores são
15 apropriados, por exemplo, trifenóis ou tetrafenóis e, de modo preferido, também aqueles ramificadores fenólicos com pelo menos três grupos funcionais apropriados para uma reação de condensação com reatividade graduada. Como ramificador também é apropriado 1,1,1-tris-(p-hidroxifenil)etano.

De modo particularmente preferido, isatinbiscresol é empregado como ramificador.

25 Os ramificadores são empregados em uma quantidade de 0,01 até 5% em mol, de preferência de 0,02 até 2% em mol, particularmente de 0,05 até 1% em mol, particularmente preferido de 0,1 até 0,5% em mol, em relação à soma de difenol e ramificador no poli(éster)carbonato.

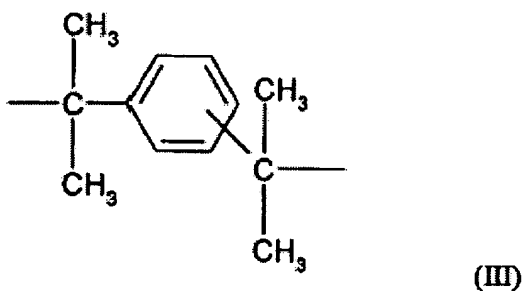
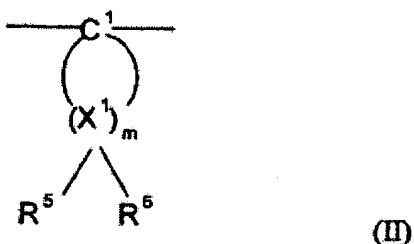
Polycarbonatos ramificados apropriados de acordo com a invenção podem ser preparados segundo o conhecido processo de polimerização por fusão pela reação de compostos difenólicos com difenilcarbonato com
30 emprego, entre outros, de ramificadores e interruptores de cadeia.

Difenóis para preparação dos policarbonatos aromáticos ramificados e/ou poliéster carbonatos aromáticos são, de preferência, aqueles da fórmula (I)



em que

- 5 A é uma ligação simples, C₁ até C₅-alquilenos, C₂ até C₅-alquilideno, C₅ até C₆-cicloalquilideno, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆ até C₁₂-arileno, no qual outros anéis aromáticos eventualmente contendo heteroátomos podem estar condensados, ou um radical da fórmula (II) ou (III)



- 10 B é, em cada caso, C₁ até C₁₂-alquila, de preferência metila, halogênio, de preferência cloro e/ou bromo

x em cada caso, independente um do outro, é 0, 1 ou 2,

p é 1 ou 0, e

- 15 R⁵ e R⁶ podem ser individualmente escolhidos para cada X¹, e independentes um do outro, significam hidrogênio ou C₁ até C₆-alquila, de preferência hidrogênio, metila ou etila,

X¹ significa carbono e

m significa um número inteiro de 4 até 7, de preferência 4 ou 5,

com a condição de que em pelo menos um átomo X^1 , R^5 e R^6 sejam simultaneamente alquila.

Difenóis preferidos são hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenóis, bis-(hidroxifenil)- C_1 - C_5 -alcanos, bis-(hidroxifenil)- C_5 - C_6 -cicloalcanos, bis-(hidroxifenil)-éter, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas e α,α -bis-(hidroxifenil)-diisopropil-benzóis bem como seus derivados bromados e/ou clorados no núcleo.

Difenóis particularmente preferidos são 4,4'-dihidroxidifenila, bisfenol A, 2,4-bis(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4,4'-dihidroxidifenilsulfeto, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona bem como seus derivados di- e tetrabromados ou clorados 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. Particularmente preferido é 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A).

Os difenóis podem ser empregados isolados ou como misturas quaisquer. Os difenóis são conhecidos da literatura ou obteníveis segundo processos conhecidos da literatura.

Interruptores de cadeia apropriados para a preparação dos policarbonatos termoplásticos, aromáticos ramificados são, por exemplo, fenol, p-clorofenol, p-terc-butilfenol ou 2,4,6-tribromofenol, mas também alquilfenóis de cadeia longa como 4-(1,3-tetrametilbutil)-fenol de acordo com DE-A 2 842 005 ou monoalquilfenol ou dialquilfenóis com, no total, 8 até 20 átomos de carbono nos substituintes alquila, 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 interruptores de cadeia a ser empregada perfaz, de modo geral, entre 0,5% em mol e 10% em mol, em relação à soma em mol dos difenóis em cada caso empregados.

Como interruptores de cadeia para a preparação dos poliéster carbonatos aromáticos, além dos monofenóis já mencionados, são apropriados também seus ésteres de ácido clorocarbônico bem como os cloretos de ácido de ácidos monocarboxílicos aromáticos, que podem ser eventualmente

substituídos por grupos C_1 até C_{22} -alquila ou por átomos de halogênio, bem como cloretos de ácido C_2 até C_{22} -monocarboxílico alifáticos.

A quantidade de interruptores de cadeia perfaz, em cada caso, 0,1 até 10% em mol, no caso dos interruptores de cadeia fenólicos, em relação aos moles de difenóis e no caso de interruptores de cadeia de cloreto de ácido monocarboxílico, em relação aos moles de dicloretos de ácido dicarboxílico.

Os poliestercarbonatos aromáticos ainda podem conter, de modo incorporado, ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos.

Nos poliestercarbonatos aromáticos termoplásticos, a fração de unidades de estrutura carbonato pode variar muito. A fração de grupos carbonato perfaz, de preferência, até 100% em mol, particularmente até 80% em mol, particularmente preferido até 50% em mol, em relação à soma de grupos ésteres e grupos carbonato. Tanto a fração éster quanto a fração carbonato dos poliestercarbonatos aromáticos pode estar presente em forma de blocos ou estatisticamente divididos no policondensado.

Os policarbonatos e poliéster carbonatos termoplásticos, aromáticos ramificados podem ser empregados sozinhos ou em mistura qualquer. Composições de acordo com a invenção preferidas são isentas de policarbonatos e poliéster carbonatos lineares.

As viscosidades relativas da solução dos poli(éster) carbonatos apropriados de acordo com a invenção situam-se na faixa de 1,20 até 1,50, de preferência de 1,24 até 1,40, particularmente de 1,25 até 1,35, medidas em CH_2Cl_2 como solvente a 25°C e em uma concentração de 0,5 g/100 ml.

25 Componente B

O componente B abrange um ou mais polímeros de enxerto de

B.1 5 até 95, de preferência 10 até 90% em peso de um ou mais monômeros de vinila em

B.2 95 até 5, de preferência 90 até 10% em peso de uma ou mais bases de enxerto escolhida do grupo dos cautchus de silício (B.2.1) e cautchus de acrilato de silício (B.2.2).

Os copolímeros de enxerto B são preparados por polimerização

via radical, por exemplo, por polimerização em emulsão, em suspensão, em solução ou em massa, de preferência por polimerização em emulsão ou em massa.

Monômeros B.1 apropriados são monômeros de vinila como a-
 5 romáticos de vinila e/ou aromáticos de vinila substituídos no núcleo (como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno), (C₁-C₈)-alquiléster de ácido metacrílico (como metilmetacrilato, etilmetacrilato, 2-etilhexilmetacrilato, alilmetacrilato), C₁-C₈-alquiléster de ácido acrílico (como metilacrilato, etilacrilato, n-butilacrilato, t-butilacrilato), ácidos orgânicos (como áci-
 10 do acrílico, ácido metacrílico), e/ou vinilcianidas (como acrilonitrila e metacrilonitrila), e/ou derivados (como anidridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados (por exemplo, anidrido de ácido maléico e N-fenil-maleinimida). Esses monômeros de vinila podem ser empregados sozinhos ou em mistura de pelo menos dois monômeros.

15 Monômeros B.1 preferidos são escolhidos de pelo menos um dos monômeros estireno, α -metilestireno, metacrilato de metila, acrilato de n-butila e acrilonitrila. De modo particularmente preferido, como monômero B.1 é empregado metacrilato de metila.

A temperatura de transição de vidro da base de enxerto B.2 é
 20 <10°C, de preferência <0°C, particularmente preferido <-20°C. A base de enxerto B.2 possui, de modo geral, um tamanho médio de partículas (valor d₅₀) de 0,05 até 10 μ m, de preferência 0,06 até 5 μ m, particularmente preferido 0,08 até 1 μ m.

O tamanho médio de partícula d₅₀ é o diâmetro acima e abaixo
 25 do qual se situam 50% em peso das partículas. Ele pode ser determinado por meio de medições de ultra-centrifugação (W.Scholtan, H.Lange, Kolloid-Z. und Z.Polymere 250 (1972), 782-796).

Cautchus de silício apropriados de acordo com B.2.1 são caut-
 chus de silício com posições ativas de enxerto, cujo método de preparação é
 30 descrito, por exemplo, em US 2891920, US 3294725, DE-OS 3 631 540, EP 249964, EP 430134 e US 4888388.

O caucho de silício de acordo com B.2.1 é preparado, de prefe-

rência, por polimerização em emulsão, na qual são empregadas unidades monômeras de siloxano, agentes de reticulação ou de ramificação (IV) e eventualmente agentes de enxerto (V).

5 Como unidades monômeras de siloxano são empregados, por exemplo e de preferência, dimetilsiloxano ou organossiloxanos cíclicos com pelo menos 3 membros no anel, de preferência 3 até 6 membros no anel, como por exemplo e de preferência hexametilciclotrissiloxano, octametilciclotetrassiloxano, decametilciclopentassiloxano, dodecametilciclohexassiloxano, trimetil-trifenil-ciclotrissiloxanos, tetrametil-tetrafenil-ciclotetrassiloxanos, oc-
10 tafenilciclotetrassiloxano.

Os monômeros de organossiloxano podem ser empregados sozinhos ou em forma de misturas com 2 ou mais monômeros. O caucho de silício contém, de preferência, não menos que 50% em peso e particularmente preferido não menos que 60% em peso de organossiloxano, em rela-
15 ção ao peso total dos componentes de caucho de silício.

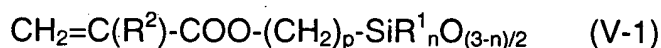
Como agente de reticulação ou de ramificação (IV) são empregados, de preferência agentes de reticulação com base em silano com uma funcionalidade de 3 ou 4, particularmente preferido 4. Como exemplo e de preferência são mencionados: trimetoximetilsilano, trietoxifenilsilano, tetra-
20 metoxissilano, tetraetoxissilano, tetra-n-propoxissilano e tetrabutoxissilano. O agente de reticulação pode ser empregado sozinho ou em mistura de dois ou mais. Particularmente preferido é tetraetoxissilano.

O agente de reticulação é empregado em uma faixa de quantidade entre 0,1 e 40% em peso, em relação ao peso total dos componentes
25 de caucho de silício. A quantidade de agente de reticulação é escolhida de tal modo que o grau de intumescimento do caucho de silício, medido em tolueno, situa-se entre 3 e 30, de preferência entre 3 e 25, e particularmente preferido entre 3 e 15. O grau de intumescimento é definido como proporção em peso entre a quantidade de tolueno que é absorvida pelo caucho de silí-
30 cio quando ele é saturado com tolueno a 25°C, e a quantidade de caucho de silício no estado seco. A averiguação do grau de intumescimento é descrita em detalhes na patente EP 249964.

Quando o grau de intumescimento é menor que 3, isto é, quando o teor de agente de reticulação é demasiadamente elevado, o caucho de silício não apresenta suficiente elasticidade do caucho. Quando o índice de intumescimento é maior que 30, o caucho de silício não pode formar nenhuma estrutura de domínio no polímero matriz e com isto também não pode aperfeiçoar qualquer resistência ao impacto, então o efeito seria semelhante ao da simples adição de polidimetilsiloxano.

Agentes de reticulação tetrafuncionais são preferidos em relação aos trifuncionais, porque o grau de intumescimento pode ser controlado com mais facilidade dentro dos limites acima descritos.

Como agente de enxerto (V) são apropriados compostos capazes de formar as estruturas das fórmulas a seguir:



em que

R^1 representa C_1 - C_4 -alquila, de preferência metila, etila ou propila, ou fenila,

R^2 representa hidrogênio ou metila,

n significa 0, 1 ou 2 e

p significa um número inteiro de 1 até 6.

Acrilóil- ou metacrilóilóxi-silanos são particularmente apropriados para formar a estrutura (V-1) acima mencionada e possuem elevada eficiência de enxerto. Com isto, é garantida a formação efetiva das cadeias de enxerto, e a resistência ao impacto das composições de resina resultantes é favorecida.

Como exemplo e de preferência são mencionados: β -metacrilóilóxi-etildimetoximetil silano, γ -metacrilóilóxi-propilmetoxidimetil silano, γ -metacrilóilóxi-propildimetoximetil silano, γ -metacrilóilóxi-propiltrimetoxi silano, γ -metacrilóilóxi-propiletoxidietil silano, γ -metacrilóilóxi-propildietoximetil silano, δ -metacrilóilóxi-butildietoximetil-silanos ou misturas dos mesmos.

De preferência são empregados 0 até 20% em peso de agente de enxerto em relação ao peso total do caucho de silício.

O caucho de silício pode ser preparado por meio de polimerização em emulsão, como descrito, por exemplo, em US 2891920 e US 3294725. O caucho de silício precipita aqui em forma de um látex aquoso. Para isto, uma mistura contendo organossiloxano, agente de reticulação e eventualmente agente de enxerto é misturada com água sob cisalhamento, por exemplo, com um homogeneizador, em presença de um emulsificante à base de ácido sulfônico como, por exemplo, ácido alquilbenzenossulfônico ou ácido alquilsulfônico, sendo que a mistura é completamente polimerizada para formar látex de caucho de silício. Particularmente apropriado é um ácido alquilbenzenossulfônico, uma vez que ele age não somente como emulsificante, mas também como iniciador de polimerização. Neste caso, é favorável uma combinação do ácido sulfônico com um sal de metal de um ácido alquilbenzenossulfônico ou com um sal de metal de um ácido alquilsulfônico, porque com isto o polímero é estabilizado durante a posterior polimerização de enxerto.

A reação é terminada após a polimerização, neutralizando-se a mistura reacional pela adição de uma solução alcalina aquosa, por exemplo, pela adição de uma solução aquosa de hidróxido de sódio, de hidróxido de potássio ou de carbonato de sódio.

Como bases de enxerto B.2 são apropriados de acordo com a invenção, também cauchos de acrilato de silício (B.2.2). Esses cauchos de acrilato de silício são cauchos compósitos com posições ativas de enxerto contendo 10-90% em peso de fração de caucho de silício e 90-10% em peso de fração de caucho de polialquil(met)acrilato, sendo que os dois componentes caucho mencionados no caucho compósito interpenetram, de tal modo que eles não podem ser separados um do outro.

Quando no caucho compósito a fração de componente de caucho de silício é muito elevada, as composições de resina prontas possuem desvantajosas propriedades tensoativas e capacidade de pigmentação prejudicada. Quando em contrapartida a fração do componente de caucho de

polialquil(met)acrilato no caucho composto é muito elevada, a resistência ao impacto da composição de resina pronta é negativamente influenciada).

Cautchus de acrilato de silício são conhecidos e descritos, por exemplo, nas patentes US 5.807.914, EP 430134 e US 4888388.

5 Componentes de caucho de silício apropriados dos cautchus de acrilato de silício de acordo com B.2.2 são aqueles já descritos em B.2.1.

Componentes de caucho de polialquil(met)acrilato apropriados dos cautchus de acrilato de silício de acordo com B.2.2 podem ser preparados a partir de alquilésteres de ácido metacrílico e/ou alquilésteres de ácido
10 acrílico, um agente de reticulação (VI) e um agente de enxerto (VII). Alquilésteres de ácido metacrílico e/ou alquilésteres de ácido acrílico, como exemplo e preferidos nesse contexto, são os C₁- até C₈-alquilésteres, por exemplo, metil-, etil-, n-butil-, t-butil-, n-propil-, n-hexil-, n-octil-, n-lauril- e 2-etilhexil-
ésteres; halogenoalquilésteres, de preferência halogeno-C₁-C₈-alquiléster, como cloroetilacrilato bem como misturas desses monômeros. Particularmente preferido é n-butilacrilato.
15

Como agente de reticulação (VI) para componentes de caucho de polialquil(met)acrilato do caucho de acrilato de silício podem ser empregados monômeros com mais de uma ligação dupla polimerizável. Exemplos
20 preferidos para monômeros reticulantes são ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados com 3 até 8 átomos de carbono e álcoois monovalentes insaturados com 3 até 12 átomos de carbono, ou polióis saturados com 2 até 4 grupos OH e 2 até 20 átomos de carbono, como dimetacrilato de etilenoglicol, dimetacrilato de propilenoglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenoglicol e
25 dimetacrilato de 1,4-butilenoglicol. Os agentes de reticulação podem ser empregados sozinhos ou em misturas de pelo menos dois agentes de reticulação.

Agentes de enxerto (VII) preferidos e como exemplo são: metacrilato de alila, cianurato de trialila, isocianurato de trialila ou misturas dos
30 mesmos. Metacrilato de alila pode ser empregado também como agente de reticulação (VI). Os agentes de enxerto podem ser empregados sozinhos ou em misturas de pelo menos dois agentes de enxerto.

A quantidade de agente de reticulação (VI) e agente de enxerto (VII) perfaz 0,1 até 20% em peso, em relação ao peso total dos componentes de caucho de polialquil(met)acrilato do caucho de acrilato de silício.

O caucho de acrilato de silício é preparado preparando-se inicialmente o caucho de silício de acordo com B.2.1 como látex aquoso. Esse látex é, a seguir, enriquecido com os alquilésteres de ácido metacrílico e/ou alquilésteres de ácido acrílico a serem empregados, o agente de reticulação (VI) e o agente de enxerto (VII), e é efetuada uma polimerização. Preferida é uma polimerização em emulsão iniciada via radical, por exemplo, por meio de um iniciador peróxido, um iniciador azo ou um iniciador redox. Particularmente preferido é o uso de um sistema de iniciador redox, especialmente um sistema de iniciador de sulfoxilato preparado pela combinação de sulfato de ferro, dissodimetilenodiaminatetraacetato, rongalite e peróxido de hidrogênio.

O agente de enxerto (V) empregado na preparação do caucho de silício leva a uma ligação covalente da fração de caucho de polialquil(met)acrilato com a fração de caucho de silício. Na polimerização, os dois componentes de caucho interpenetram formando assim o caucho compósito, que após a polimerização não podem mais ser separados em seus constituintes de componente de caucho de silício e componente de caucho de polialquil(met)acrilato.

Para preparação dos cauchos de enxerto de (acrilato de)silício B mencionados como componente B), os monômeros B.1 são enxertados na base de caucho B.2.

Aqui podem ser empregados os métodos de polimerização descritos, por exemplo, nas patentes EP 249964, EP 430134 e US 4888388.

Como exemplo, a polimerização de enxerto ocorre segundo o método de polimerização a seguir: em uma polimerização em emulsão iniciada via radical de uma ou mais etapas, os monômeros de vinila B.1 desejados são polimerizados sobre a base de enxerto que está presente como látex aquoso. A eficiência de enxerto deve ser a mais elevada possível e é, de preferência, maior ou igual a 10%. A eficiência de enxerto depende essencialmente

almente do agente de enxerto (V) ou (VII) empregado. Após a polimerização para caucho de enxerto de (acrilato de) silício, o látex aquoso é colocado em água quente, na qual foram dissolvidos previamente sais de metais, como por exemplo, cloreto de cálcio ou sulfato de magnésio. Com isto, o caucho de enxerto de (acrilato de) silício coagula e pode, a seguir, ser separado.

Os cauchos de alquiléster de ácido metacrílico e de alquiléster de ácido acrílico mencionados como componente B) são obteníveis no comércio. Como exemplo são mencionados: Metablen® SX 005 e Metablen® SRK 200 da Mitsubishi Rayon Co. Ltd.

10 Componente C

Sob talco entende-se um talco naturalmente presente ou sinteticamente preparado.

Talco puro possui a composição química $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e com isto um teor MgO de 31,9 % em peso, um teor SiO_2 de 63,4% em peso e um teor de água quimicamente ligada de 4,8% em peso. Trata-se de um silicato com estrutura em camadas.

Materiais de talco naturalmente presente, de modo geral, não possuem a composição ideal mencionada acima, uma vez que são contaminados pela troca parcial do magnésio por outros elementos, pela troca parcial de silício, por exemplo por alumínio, e/ou por inter-estratificação com outros minerais como, por exemplo, dolomita, magnesita e clorita.

Os tipos especiais de talco no sentido de acordo com a invenção distinguem-se por uma pureza particularmente elevada, caracterizada por um teor MgO de 28 até 35% em peso, de preferência 30 até 33% em peso, particularmente preferido 30,5 até 32% em peso e um teor SiO_2 de 55 até 65% em peso, de preferência 58 até 64% em peso, particularmente preferido 60 até 62,5% em peso. Tipos de talco preferidos distinguem-se dos outros por um teor Al_2O_3 menor que 5% em peso, particularmente preferido menor que 1% em peso, em particular menor que 0,7% em peso.

Um tipo de talco disponível no comércio, que corresponde a essa definição é, por exemplo, Luzenac® A3 da firma Luzenac Naintsch Mineralwerke GmbH (Graz, Áustria).

Tipos de talco não no sentido de acordo com a invenção são, por exemplo, Luzenac SE-Standard, Luzenac SE-Super, Luzenac SE-Micro bem como Luzenac ST 10, 15, 20, 30 e 60, todos comercializados pela firma Luzenac Naintsch Mineralwerke GmbH.

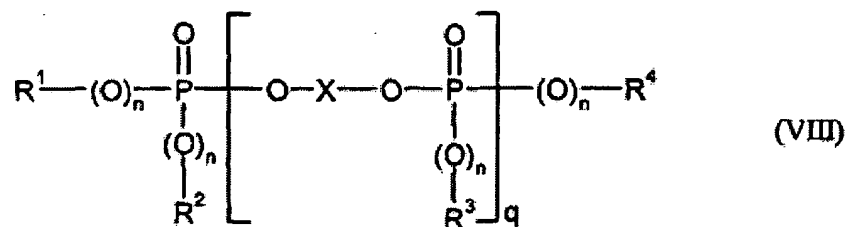
- 5 Vantajoso é particularmente o emprego do talco de acordo com a invenção em forma de tipos finamente moídos com um tamanho médio de partículas d_{50} de 0,1 até 20 μm , de preferência 0,2 até 10 μm , particularmente preferido 1,1 até 5 μm , muito particularmente preferido 1,15 até 2,5 μm .

- 10 O talco pode ser tratado tensoativamente, por exemplo ser silanizado, para garantir uma melhor compatibilidade com o polímero. Considerando o processamento e preparação das massas de moldação, também é vantajoso o emprego de talco compactado.

Componente D

- 15 Agentes de proteção contra chamas contendo fósforo (D), no sentido de acordo com a invenção, são escolhidos de preferência a partir do grupo dos ésteres de ácido fosfórico e fosfônico mono- e oligômeros, fosfonatoaminas e fosfazenos, sendo que como agente ignífugo também podem ser empregadas misturas de vários componentes escolhidos de um ou diferentes desses grupos. Também outros compostos de fósforo isentos de ha-
- 20 logênio, não especialmente mencionados aqui, podem ser empregados sozinhos ou em combinação qualquer com outros compostos de fósforo isentos de halogênio.

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



- 25 em que

R^1 , R^2 , R^3 e R^4 , independentes um do outro significam, em cada caso, C_1 - até C_8 -alquila, C_5 - até C_6 -cicloalquila, C_6 - até C_{20} -arila ou C_7 - até C_{12} -aralquila, que em cada caso pode ser eventualmente substituído com

alquila, de preferência C₁- até C₄-alquila, e/ou halogênio, de preferência cloro, bromo,

n independente um do outro significa 0 ou 1,

q ignifica 0 até 30 e

- 5 X significa um radical aromático com um ou mais núcleos com 6 até 30 átomos de carbono, ou um radical alifático linear ou ramificado com 2 até 30 átomos de carbono, que pode ser OH-substituído e que pode conter até 8 ligações éter.

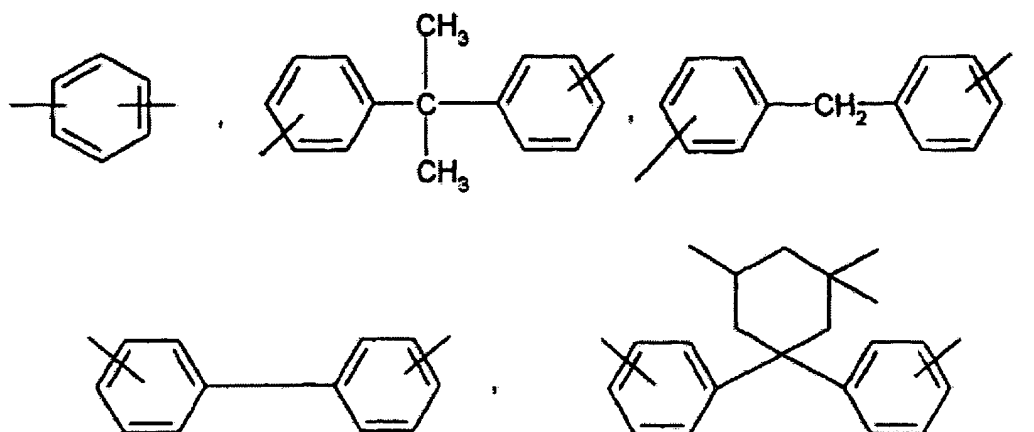
- 10 R¹, R², R³ e R⁴ independentes uns dos outros, representam, de preferência, C₁- até C₄-alquila, fenila, naftila ou fenil-C₁-C₄-alquila. Os grupos aromáticos R¹, R², R³ e R⁴ podem, por seu lado, ser substituídos com grupos halogênio e/ou alquila, de preferência cloro, bromo e/ou C₁- até C₄-alquila. Radicais arila particularmente preferidos são cresila, fenila, xilenila, propilfenila ou butilfenila bem como os derivados bromados e clorados correspondentes dos mesmos.

X na fórmula (IV) significa, de preferência, um radical aromático com um ou mais núcleos com 6 até 30 átomos de carbono. Esse é derivado de preferência de difenóis da fórmula (I).

- 20 n na fórmula (IV) pode, independente um do outro, ser 0 ou 1, de preferência n é igual a 1.

q representa valores de 0 até 30, de preferência 0,3 até 20, particularmente preferido 0,5 até 10, particularmente 0,5 até 6, muito particularmente preferido 1,1 até 1,6.

X representa de modo particularmente preferido



ou seus derivados clorados ou bromados, particularmente X é derivado de resorcina, hidroquinona, bisfenol A ou difenilfenol. Particularmente preferido X deriva de bisfenol A.

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

Compostos de fósforo da fórmula (VIII) são particularmente tributilfosfato, trifenilfosfato, tricresilfosfato, difenilcresilfosfato, difeniloctilfosfato, difenil-2-etilcresil-fosfato, tri-(isopropilfenil)-fosfato, difosfato ligado por ponte com resorcina e difosfato ligado por ponte com bisfenol A. O emprego de
10 ésteres de ácido fosfórico oligômeros da fórmula (VIII), que derivam de bisfenol A, é particularmente preferido.

Os compostos de fósforo de acordo com o componente D são conhecidos (compare, por exemplo, patentes EP-A 0 363 608, EP-A 0 640 655) ou podem ser preparados de modo análogo, segundo métodos conhecidos (por exemplo Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, vol 18,
15 págs. 301 e seguintes 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. 12/1, pág. 43; Beilstein vol. 6, pág. 177).

Os valores q médios podem ser definidos determinando-se a composição da mistura de fosfato (distribuição do peso molecular) por meio
20 de métodos apropriados (cromatografia por gás (GC), cromatografia por líquido de elevada pressão (HPLC), cromatografia por permeação de gel (GPC)) e, com isto, são calculados os valores médios para q.

Além disso, aminas de fosfonato e fosfazeno podem ser empregadas como agentes ignífugos, tal como descritos em WO 00/00541 e WO
25 01/18105.

Os agentes ignífugos podem ser empregados sozinhos ou em mistura qualquer entre eles ou em mistura com outros agentes ignífugos.

Componente E

Componentes E são compostos de boro inorgânicos com elementos do 6º grupo principal do sistema periódico, de preferência com oxigênio. Compostos preferidos de boro contendo oxigênio são sais de metais dos boratos, sendo que o composto de boro contendo oxigênio pode estar
30

presente como ortoborato, metaborato, hidroxoborato ou poliborato. Como contra-íons dos boratos são fundidos metais do 1º até 5º grupo principal ou do 1º até 8º grupo secundário do sistema periódico, de preferência metais do 1º e 2º grupos principais ou do 1º e 2º grupo secundário do sistema periódico, por exemplo e de preferência compostos como $\text{Li}_3[\text{BO}_3]$, $\text{Li}[\text{BO}_2]$, $\text{Li}[\text{B}(\text{OH})_4]$, $\text{Na}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3[\text{B}_3\text{O}_6]$, $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_3[\text{BO}_3]_2$, $\text{Ca}[\text{BO}_3]_2$, $\text{Ca}[\text{BO}_2]_2$, $\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_5\text{B}_{12}\text{O}_{23} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}[\text{BO}_2]_2$, $\text{Ba}_3[\text{B}_3\text{O}_6]_2$, $\text{Cu}_3[\text{BO}_3]_2$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnB}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{B}_4\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3\text{B}_4\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3[\text{BO}_3]_2$, $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$, $\text{Zn}_4\text{B}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$ e $\text{ZnB}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Aqui, os compostos de boro inorgânicos podem ser empregados sozinhos ou em misturas.

Particularmente preferidos são aqueles compostos de boro inorgânicos que, sob temperaturas de 200 até 1000°C, particularmente de 300 até 600°C, dissociam água presente como água de cristalização. Muito particularmente preferido é hidrato de borato de zinco (por exemplo $\text{Zn}_4\text{B}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$ e $\text{ZnB}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), em particular $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 3,5 \text{ H}_2\text{O}$.

O diâmetro médio de partícula dos compostos de boro inorgânicos perfaz 1 nm até 20 μm , de preferência 0,1 μm até 15 μm , e particularmente preferido 0,5 μm - 12 μm .

Tamanho de partícula e diâmetro de partícula significam sempre o diâmetro médio de partículas d_{50} , calculado por medições de ultracentrifugação segundo W. Scholtan et al. Kolloid-Z und Z.Polymere 250(1972), págs 782 até 796.

Agente antigotejante F

Como agente antigotejante, as composições de acordo com a invenção podem conter de preferência poliolefinas F fluoradas. Poliolefinas fluoradas são de modo geral conhecidas (compare por exemplo EP-A 640 655). Um produto usual no comércio é, por exemplo, Teflon® 30N da firma

DuPont.

As poliolefinas fluoradas podem ser empregadas também em forma de uma mistura coagulada de emulsões das poliolefinas fluoradas com emulsões dos polímeros de enxerto B) ou de uma emulsão de um copolímero G.1) de preferência à base de estireno/acrilonitrila, sendo que a poliolefinas fluorada é misturada como emulsão com uma emulsão do polímero de enxerto ou copolímero e a seguir é coagulada.

Além disso, as poliolefinas fluoradas podem ser empregadas como pré-composto com o polímero de enxerto B) ou com um copolímero G.1) de preferência à base de estireno/acrilonitrila. As poliolefinas fluoradas são misturadas como pó com um pó ou granulado do polímero de enxerto ou copolímero e misturadas na massa fundida de modo geral a temperaturas de 200 até 330°C, em agregados usuais como amassadores internos, extrusores ou extrusores helicoidais de ondas duplas.

As poliolefinas fluoradas podem ser empregadas também em forma de um "masterbatch" preparado por polimerização em emulsão de pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado em presença de uma dispersão aquosa da poliolefina fluorada. Componentes monômeros preferidos são estireno, acrilonitrila e misturas dos mesmos. O polímero é empregado como pó de fácil escoamento após precipitação ácida e subsequente secagem.

Os coagulados, pré-compostos ou "masterbatch" possuem usualmente teores sólidos de poliolefina fluorada de 5 até 95% em peso, de preferência 7 até 60% em peso.

Componente G

A composição de acordo com a invenção pode conter como outros componentes G um ou mais (co)polímeros de vinila termoplásticos G.1 e/ou polialquilenotereftalatos G.2 em quantidades de 0-1,5, de preferência 0-1 parte em peso. Particularmente preferida é a composição isenta de (co)polímeros de vinila termoplásticos G.1 e de tereftalatos de polialquileno G.2.

Apropriados como (co)polímeros de vinila G.1 são polímeros de

pelo menos um monômero do grupo dos aromáticos de vinila, cianetos de vinila (nitrilas insaturadas), (C₁-C₈)-alquiléster de ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados bem como derivados (como anidridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados. Particularmente apropriados são

5 (co)polímeros de

G.1.1 50 até 99, de preferência 60 até 80 partes em peso de vinil-aromáticos e/ou vinilaromáticos substituídos no núcleo como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) e/ou (C₁-C₈)-alquiléster de ácido metacrílico, como metacrilato de metila, metacrilato de etila), e

10 G.1.2 1 até 50, de preferência 20 até 40 partes em peso de cianeto de vinila (nitrilas insaturadas) como acrílico-nitrila e metacrilonitrila e/ou (C₁-C₈)-alquiléster de ácido (met)acrílico, como metilmet-acrilato, n-butilacrilato, t-butilacrilato, e/ou ácidos carboxílicos insaturados como ácido maléico, e/ou derivados, como anidridos e imidas, ácidos carboxílicos insaturados, por exemplo anidrido de ácido maléico e N-fenilmaleinimida.

Os (co)polímeros de vinila G.1 são resinosos, termoplásticos e isentos de caucho. Particularmente preferido é o copolímero de G.1.1 estireno e G.1.2 acrilonitrila.

20 Os (co)polímeros de acordo com G.1 são conhecidos e podem ser preparados por polimerização via radical, particularmente por polimerização em emulsão, em suspensão, em solução ou em massa. Os (co)polímeros possuem de preferência pesos moleculares médios Mw (média de peso, calculada por dispersão da luz ou sedimentação) entre 15.000 e 200.000.

25 Os tereftalatos de polialquilenos do componente G.2 são produtos reacionais de ácidos dicarboxílicos aromáticos ou seus derivados capazes de reagir, como dimetilésteres ou anidridos e dióis alifáticos, cicloalifáticos ou aralifáticos bem como misturas desses produtos reacionais.

30 Tereftalatos de polialquilenos preferidos contêm pelo menos 80% em peso, de preferência pelo menos 90% em peso, em relação ao componente de ácido dicarboxílico, de radicais de ácido tereftálico e pelo menos 80% em peso, de preferência pelo menos 90% em peso, em relação ao

componente diol, de radicais etilenoglicol e/ou butanodiol-1,4.

Os tereftalatos de polialquileno preferidos podem conter, além dos radicais de ácido tereftálico, até 20% em mol, de preferência até 10% em mol, de radicais de outros ácidos dicarboxílicos aromáticos ou cicloalifáticos com 8 até 14 átomos de carbono ou ácidos dicarboxílicos alifáticos com 4 até 12 átomos de carbono como, por exemplo, radicais de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azeláico, ácido ciclohexanodiacético.

Os tereftalatos de polialquileno preferidos, além de radicais etilenoglicol ou butanodiol-1,4, podem conter até 20% em mol, de preferência até 10% em mol, de outros dióis alifáticos com 3 até 12 átomos de carbono ou dióis cicloalifáticos com 6 até 21 átomos de carbono, por exemplo radicais de propanodiol-1,3, 2-etilpropano-1,3-diol, neopentilglicol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, ciclohexanodimetanol-1,4, 3-etilpentano-2,4-diol, 2-metilpentano-2,4-diol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, 2-etilhexano-1,3-diol, 2,2-dietilpropano-1,3-diol, hexano-2,5-diol, 1,4-di(β -hidroxietóxi)benzeno, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis(4- β -hidroxietóxifenil)propano e 2,2-bis(4-hidroxipropoxifenil)propano (DE-A-2 407 674, DE-A-2 407 776, DE-A-2 715 932).

Os tereftalatos de polialquileno podem ser ramificados pela incorporação de quantidades relativamente pequenas de álcoois 3- ou 4-valentes ou ácidos carboxílicos 3- ou 4-básicos, por exemplo, de acordo com as patentes DE-A 1 900 270 e US-OS 3 692 744. Exemplos de agentes de ramificação preferidos são ácido trimesínico, ácido trimelítico, trimetiloletano e -propano e pentaeritrita.

Particularmente preferidos são polialquilenotereftalatos, que foram preparados sozinhos a partir de ácido tereftálico e seus derivados capazes de reagir (por exemplo, seus alquilésteres) e etilenoglicol e/ou butanodiol-1,4, e misturas desses tereftalatos de polialquileno.

Misturas de tereftalatos de polialquileno contêm 1 até 50% em peso, de preferência 1 até 30% em peso, de tereftalato de polietileno e 50

até 99% em peso, de preferência 70 até 99% em peso, de tereftalato de polibutileno.

Tereftalatos de polialquileno de preferência empregados possuem de modo geral uma viscosidade limite de 0,4 até 1,5 dl/g, de preferência 0,5 até 1,2 dl/g, medidos em fenol/o-diclorobenzeno (1:1 partes em peso) a 25°C no viscosímetro Ubbelohde.

Os tereftalatos de polialquileno podem ser preparados segundo métodos conhecidos (veja por exemplo Kunststoff-Handbuch, vol. VIII, págs 695 e seguintes, Carl-Hanser-Verlag, Munique 1973).

10 Outros aditivos H

As massas de moldação de acordo com a invenção podem conter pelo menos um outro aditivo usual como, por exemplo, agente lubrificante e agente de desmoldagem, agente de nucleação, antiestáticos, estabilizadores, corantes e pigmentos bem como substâncias de enchimento e de reforço diferentes de talco e do componente E.

O componente H abrange também compostos inorgânicos finamente partidos que se distinguem por um diâmetro médio de partículas menor igual a 200 nm, de preferência menor igual a 150 nm, particularmente 1 até 100 nm.

Compostos inorgânicos finamente partidos apropriados consistem de preferência de pelo menos um composto polar de um ou mais metais do 1º até 5º grupo principal ou 1º até 8º grupo secundário do sistema periódico, de preferência do 2º até 5º grupo principal ou 4º até 8º grupo secundário, particularmente preferido do 3º até 5º grupo principal ou 4º até 8º grupo secundário, ou de compostos desses metais com pelo menos um elemento escolhido a partir de oxigênio, hidrogênio, enxofre, fósforo, boro, carbono, nitrogênio ou silício. Compostos preferidos são, por exemplo, óxidos, hidróxidos, óxidos contendo água, sulfatos, sulfetos, sulfitos, carbonatos, carbidas, nitratos, nitritos, nitridas, boratos, silicatos, fosfatos, hidretos, fosfitos ou fosfonatos.

Os compostos inorgânicos finamente partidos consistem em preferência de óxidos, fosfatos, hidróxidos, de preferência de TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 ,

ZnO, ZnS, boemita, ZrO_2 , Al_2O_3 , fosfatos de alumínio, óxidos de ferro, além de TiN, WC, $AlO(OH)$, Fe_2O_3 óxidos de ferro, Na_2SO_4 , óxidos de vanádio, borato de zinco, silicatos como silicatos de Al, silicatos de Mg, silicatos mono-, bi-, tridimensionais. Misturas e compostos dotados são igualmente empregáveis. No mais, esses compostos inorgânicos finamente partidos podem ser modificados na superfície com moléculas orgânicas, a fim de obter uma melhor compatibilidade com os polímeros. Desse modo, podem ser produzidas superfícies hidrófobas ou hidrófilas.

Particularmente preferidos são óxidos de alumínio contendo hidrato (por exemplo boemita) ou TiO_2 .

Tamanho de partículas e diâmetro de partículas significam sempre tamanhos médios de partículas d_{50} , calculados por medições de ultracentrifugação segundo W. Scholtan et al., *Kolloid-Z. e Z.-Polymere* 250 (1972), págs 782-796.

Os compostos inorgânicos podem estar presentes como pó, pastas, soluções, dispersões ou suspensões. Por precipitação podem ser obtidos pós a partir de dispersões, sóis ou suspensões.

Os compostos inorgânicos finamente partidos podem ser incorporados nas massas de moldação termoplásticas segundo processos usuais, por exemplo, por amassamento direto ou extrusão de massas de moldação e os compostos inorgânicos finamente partidos. Processos preferidos representam a preparação de um "masterbatch", por exemplo, em aditivos de proteção contra chamas, e pelo menos um componente das massas de moldação de acordo com a invenção em monômeros ou solventes, ou a coprecipitação de um componente termoplástico e os compostos inorgânicos finamente partidos, eventualmente em forma de dispersões, suspensões, pastas ou soluções dos materiais inorgânicos finamente partidos.

As composições são preparadas misturando-se os respectivos componentes de modo conhecido e misturando por fusão e extrusando-os por fusão a temperaturas de $200^\circ C$ até $300^\circ C$ em agregados usuais como amassadores internos, extrusores e extrusores helicoidais de ondas duplas.

A mistura dos componentes isolados pode ocorrer de modo co-

nhecido tanto sucessivamente como também simultaneamente, e tanto a aproximadamente 20°C (temperatura ambiente) como também sob temperatura mais elevada.

5 As massas de moldação termoplásticas, em virtude de sua excelente resistência a chamas e sua elevada resistência à deformação por calor, são apropriadas para preparação de corpos de moldação de todo tipo. Em virtude da resistência à deformação por calor e propriedades reológicas são preferidas temperaturas de processamento superiores a 240°C.

10 Objeto da invenção são igualmente processos para preparação das massas de moldação e o uso das massas de moldação para preparação de corpos de moldação.

As massas de moldação podem ser processadas por moldagem por injeção ou de preferência as massas de moldação podem ser extrusadas para placas ou películas, particularmente preferido para placas.

15 Outro objeto da invenção é a preparação de corpos de moldação por termo-moldação de placas ou películas previamente preparadas.

Processos de termomoldação são descritos por exemplo por G. Burkhardt et al. ("Plastics, Processing", in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002), ou em 20 *Römpp Lexikon Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1999. Processos de termo-moldação descrevem processos de modo geral nos quais produtos sintéticos semi-acabados são aquecidos e moldados sob influência de forças externas (calor, pressão ou vácuo) para formar produtos tridimensionais.

25 Enquanto na moldagem (moldação a quente), uma placa de material sintético preaquecida é introduzida entre as duas partes da ferramenta, a positiva e a negativa, e essas são então prensadas, o que dá a forma à peça de material sintético, a moldagem por estiramento funciona com fixadores elásticos. O processo sem ferramenta negativa é denominado de estiramento profundo; também é possível uma deformação por vácuo (moldação 30 por vácuo).

Os corpos de moldação planos extrusados aqui descritos podem ser preparados, por exemplo, pelo processo de estiramento profundo a tem-

peraturas de superfície de 150°C até 220°C, particularmente preferido a temperaturas de superfície de 160°C até 215°C.

Objeto da invenção é, pois, também um processo para preparação dos corpos de moldação termicamente moldados de acordo com a invenção, sendo que

(i) em uma primeira etapa, os componentes da composição de polycarbonato são fundidos e misturados,

(ii) em uma segunda etapa, a massa fundida resultante é resfriada e granulada,

(iii) em uma terceira etapa, o granulado é fundido e extrusado para placas, e

(iv) em uma quarta etapa, as placas são moldadas para um produto tridimensional, de preferência por meio de moldação a quente, moldação por estiramento, estiramento profundo ou moldação no vácuo sob influência de forças externas, por exemplo, por meio de ferramenta de uma ou duas partes e/ou por meio de vácuo, sendo que o produto tridimensional é moldado de preferência pelo processo de estiramento profundo e de preferência a uma temperatura de superfície da placa de 150°C até 220°C, particularmente preferido a temperaturas de superfície de 160°C até 215°C.

Os corpos de moldação são apropriados para as seguintes aplicações: peças de veículos ou partes internas para automóveis, ônibus, caminhões, trailers, veículos ferroviários, aeronaves, embarcações ou outros veículos, placas de cobertura para o setor de construção, elementos planos de parede, divisórias, régua de proteção de parede e cantoneiras, perfis para tubulações de instalação elétrica, condutores de cabos, coberturas para trilhos de contato, perfis de janelas e portas, peças para móveis e para sinais de trânsito. Os corpos de moldação são particularmente apropriados para as seguintes aplicações: peças de veículos ou partes internas para automóveis, ônibus, caminhões, trailers, veículos ferroviários e aeronaves.

De modo particularmente preferido, os corpos de moldação são apropriados para preparação de coberturas, revestimentos de tetos e laterais, tampas de porta-malas e revestimentos internos semelhantes para veí-

culos ferroviários e aeronaves.

Os exemplos a seguir servem para melhor elucidar a invenção.

Exemplos

Componente A1

- 5 Policarbonato ramificado à base de bisfenol A com viscosidade de solução relativa de $\eta_{rel} = 1,34$, medida em CH_2Cl_2 como solvente a $25^\circ C$ e uma concentração de 0,5 g/100 ml, que foi ramificado pelo emprego de 0,3% em mol de isatinbiscresol em relação à soma de bisfenol A e isatinbiscresol.

10 Componente B1

Modificador de resiliência, cautchu de acrilato de silício modificado com metacrilato de metila, Metablen® SX 005 da firma Mitsubishi Rayon Co., Ltd., CAS 143106-82-5.

Componente B2

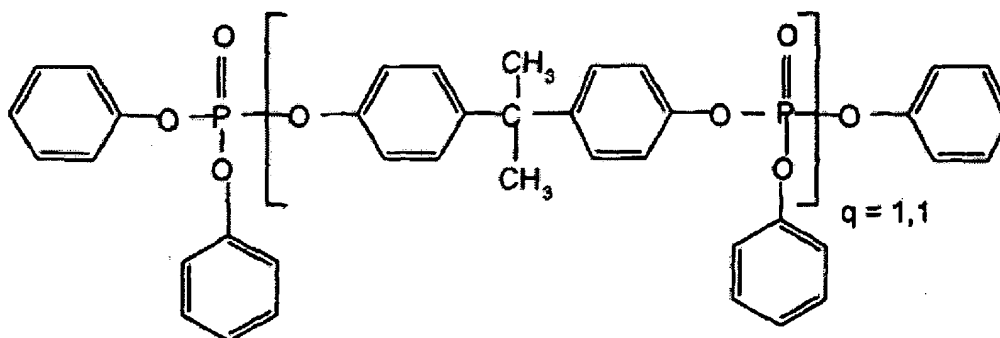
- 15 Modificador de resiliência, cautchu de acrilato de silício modificado com estireno-acrilonitrila, Metablen® SRK 200 da firma Mitsubishi Rayon Co., Ltd., CAS 178462-89-0.

Componente C1

- 20 Talco, Luzenac® A3C da firma Luzenac Naintsch Mineralwerke GmbH com um teor MgO de 32% em peso, um teor SiO_2 de 61% em peso e um teor Al_2O_3 de 0,3% em peso.

Componente D

Oligofosfato com base em bisfenol A



Componente E

- 25 Hidrato de borato de zinco ($Zn_2B_6O_{11} \cdot 3,5 H_2O$, CAS nº 138265-

88-0)

Componente F

Pó de politetrafluoretileno, CFP 6000 N, firma DuPont.

Componente H

- 5 Mistura de 0,2 parte em peso de tetraestearato de pentaeritrita como agente deslizante/agente para desenformar e 0,1 partes em peso de estabilizador fosfita, Irganox® B900, firma Ciba Speciality Chemicals.

Preparação e teste das massas de moldação

- 10 Em um extrusor de dois parafusos (ZSK-25) (firma Werner und Pfleiderer), as substâncias de emprego mencionadas na tabela 1 são misturadas e granuladas com rotação de 225 rpm e carga de 20 kg/h a uma temperatura de máquina de 260°C.

- Os granulados prontos são processados em uma máquina de moldagem por injeção para formar os corpos de teste correspondentes
- 15 (temperatura de massa 260°C, temperatura da ferramenta 80°C, velocidade de fluxo frontal 240 mm/s). A caracterização é feita de acordo com DIN EN ISO 180/1A (valor de resiliência Izod), DIN EN ISO 527 (módulo de tração E), DIN ISO 306 (temperatura de amolecimento Vicat, processo B com carga 50 N e taxa de aquecimento de 120 K/h), ISO 11443 (viscosidade de fusão),
- 20 DIN EN ISO 1133 (taxa de fluxo fusão-volume, fluxo de volume fundido ("melt volume-flow rate") MVR) e UL 94 V.

- Adicionalmente, em um dispositivo de placa e película da firma Breyer, Singen, a 270°C de temperatura de fusão, são extrusadas placas de
- 25 3 mm de espessura (extrusor de desgasificação Breyer 60 sem pré-secagem de granulado, polidor de três rolos, condutor de dois rolos, medição radiométrica de espessura).

- A partir das placas extrusadas são cortadas as peças correspondentes dos corpos de teste para ASTM E 162 e ASTM E 662. A determinação do índice de propagação de chamas (Is) e do comportamento de gotejamento ocorre de acordo com ASTM E 162 (com dobra de alumínio, d = 3
- 30 mm). A determinação da densidade do gás de combustão ocorre segundo ASTM E 662 (com chama-piloto, d = 3 mm).

As exigências para materiais para veículos ferroviários americanos são publicadas no chamado Docket 90 A (Recommended Fire Safety Practices for Transit Bus and Van Materials Selection - publicada pelo Department of Transportation, Federal Transit Administration, Federal Register, Vol. 58, No. 201). De acordo com esta publicação, materiais para revestimento interno em ASTM E 162 não devem apresentar qualquer gotejamento ardente e precisam apresentar um índice de propagação de chamas Is menor que 35, além disso, precisam apresentar, de acordo com ASTM E 662, uma reduzida densidade de gás de combustão ($Ds\ 1,5\ min < 100$ e $Ds\ 4\ min < 200$).

A termomoldação pode ser demonstrada pela preparação das chamadas pirâmides de estiramento profundo, sendo que as placas extrudadas são profundamente estiradas em uma pirâmide escalonada com seis elementos a 200°C até a profundidade de 20 cm. A qualidade da superfície das pirâmides de estiramento profundo é avaliada visualmente. A avaliação "boa" significa que não ocorreu nenhuma fissura nos cantos e nenhuma ruptura branca nas pontas. A avaliação "ruim" significa que apareceram ou fissuras nos cantos e/ou rupturas brancas nas pontas.

Na tabela 1 é possível ver que somente as composições dos exemplos 3-6 com a combinação de policarbonato ramificado, modificador de resiliência de silício, BDP, talco e hidrato de borato de zinco solucionam a tarefa de acordo com a invenção e atendem às exigências da regulamentação americana para veículos ferroviários (Docket 90 A), isto é, de acordo com ASTM E 162 apresentam um índice de propagação de chamas Is menor que 35, no teste de acordo com ASTM E 162 não apresentam gotejamento ardente e preenchem as exigências em relação à densidade de gás de combustão de acordo com ASTM E 662 ($Ds\ 1,5\ min < 100$ e $Ds\ 4\ min < 200$). O módulo de tração E, além disso, nos exemplos 3-6 de acordo com a invenção situa-se nitidamente acima de 3500 N/mm². Os exemplos de comparação V1 e V2, em contrapartida, não preenchem nem pelo menos uma das exigências anteriormente mencionadas.

Tabela 1 Composição e propriedades das massas de moldação

Componentes (% em peso)		V1	V2	3	4	5	6
A1		74,5	77,6	72,6	70,6	72,6	70,5
B1		4,7	4,7	4,7	4,7		
B2						4,7	4,7
C1		10		10	10	10	10
D		10,1	13	10	10	10	10,1
E			4	2	4	2	4
F		0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
H		0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Propriedades							
Valor de resiliência Izod/RT (DIN EN ISO 180/1A)		13,8	10,6	10,4	9,9	8,0	7,6
Módulo de tração E (DIN EN ISO 527)		3813	2664	3784	3871	4076	4082
Vicat B 120 (DIN ISO 306)		112	104	110	110	111	111
Viscosidade de fusão (260 °C) [100 s-1] (ISO 11443)	Pa.s	1161	653	914	992	881	1001
Viscosidade de fusão (260 °C) [1000 s-1] (ISO 11443)	Pa.s	406	291	349	377	345	372
Viscosidade de fusão (260 °C) [1500 s-1] (ISO 11443)	Pa.s	315	236	274	293	274	289
MVR 260 °C/5 kg (DIN EN ISO 1133)	cm3/10 min	7,5	18,8	9,8	9	11,0	9,3
UL 94 V (d = 1,5 mm): classificação		V0	V0	V0	V0	V0	V0
UL 94 V (d = 1,5 mm): tempo total de combustão	s	10	19	10	8	5	7
Índice de propagação de chamas Is (ASTM E 162 (d = 3 mm))		11	28	6	7	0	5
Gotejamento ardente (ASTM E 162 (d = 3 mm))	sim/não	sim	sim	não	não	não	não
Densidade de gás de combustão Ds após 1,5 min (ASTM E 662 (d = 3 mm))		n.d.	9	2	2	2	2
Densidade de gás de combustão Ds após 4 min (ASTM E 662 (d = 3 mm))		n.d.	143	68	69	100	79
Teste de acordo com Docket 90-A (d = 3 mm)/aprovado?	sim/não	não	não	Sim	Sim	Sim	Sim
Avaliação visual das pirâmides de estiramento profundo	bom/ruim	n.d.	n.d.	Bom	Bom	Bom	Bom

n.d. = não determinado

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparação de corpos de moldação termomoldados, em que

(i) uma composição contendo os componentes

5 A) 40-95 partes em peso de polycarbonato aromático ramificado e/ou poliéster carbonato aromático ramificado,

 B) 1-25 partes em peso de polímeros de enxerto contendo uma ou mais bases de enxerto escolhidas do grupo dos cautchus de silício e cautchus de acrilato de silício,

10 C) 9-18 partes em peso de talco,

 D) 0,4-20 partes em peso de agente ignífugo contendo fósforo,

 E) 0,5-20 partes em peso de um ou mais compostos de boro inorgânicos, e

 F) 0-3 partes em peso de agente antigotejante

15 é fundida e misturada,

(ii) a massa fundida resultante é resfriada e granulada,

(iii) o granulado é fundido e extrusado para formar placas e

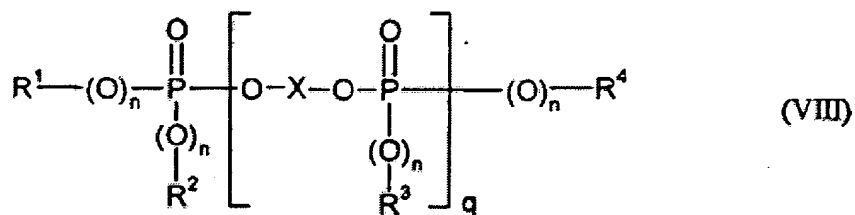
(iv) as placas são moldadas para um produto tridimensional.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, sendo que na etapa
20 (iv) a placa é moldada para um produto tridimensional por meio de moldação a quente, moldação por estiramento, estiramento profundo ou moldação no vácuo sob influência de forças externas.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, sendo que o tridimensional é moldado no processo de estiramento profundo a uma temperatura
25 de superfície da placa de 150 até 220°C.

4. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 até 3, sendo que o polycarbonato aromático ramificado ou poliéster carbonato (componente A) contém funcionalidades amino como grupo funcional ativo.

5. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 até 4, sendo
30 que como agente ignífugo contendo fósforo (D) é empregado um composto da fórmula geral (VIII),



em que

R^1 , R^2 , R^3 e R^4 , independentes um do outro significam, em cada caso, C_1 - até C_8 -alquila, C_5 - até C_6 -cicloalquila, C_6 - até C_{20} -arila ou C_7 - até C_{12} -aralquila, que pode em cada caso ser eventualmente substituída com alquila e/ou halogênio,

n independente um do outro significa 0 ou 1,

q significa 0 até 30 e

X significa um radical aromático com um ou mais núcleos com 6 até 30 átomos de carbono, ou um radical alifático linear ou ramificado com 2 até 30 átomos de carbono, que pode ser OH-substituído e que pode conter até 8 ligações éter.

6. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 até 5, sendo que como componente E é empregado pelo menos um componente escolhido do grupo $\text{Zn}_4\text{B}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZnB}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

7. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 até 6, sendo que as composições empregadas na etapa (i) são isentas de (co)polímeros de vinila termoplásticos G.1 e tereftalatos de polialquileno G.2.

8. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 até 7, sendo que a composição empregada na etapa (i) contém adicionalmente pelo menos um componente escolhido do grupo consistindo em agente deslizando e agente de desmoldagem, agente de nucleação, antiestáticos, estabilizadores, corantes e pigmentos bem como substâncias de enchimento e de reforço diferentes de talco.

9. Corpos de moldação termomoldados, obteníveis pelo processo de acordo com uma das reivindicações 1 até 8.

10. Corpos de moldação termomoldados de acordo com a reivindicação 9, caracterizados pelo fato de que o corpo de moldação é uma peça de automóvel, ônibus, caminhão, trailer, veículo ferroviário, embarca-

ção ou outros veículos, ou é uma placa de cobertura para o setor de construção, elemento plano de parede, divisória, régua de proteção de parede e cantoneira, perfil para tubulações de instalação elétrica, condutor de cabos, cobertura para trilhos de contato, perfil de janelas e portas, parte de móveis

5 ou parte de sinal de trânsito.

11. Corpos de moldação termomoldados de acordo com a reivindicação 9, caracterizados pelo fato de que o corpo de moldação é parte de uma aeronave.

RESUMO

Patente de Invenção: "COMPOSIÇÕES DE POLICARBONATO IGNÍFUGAS COM MODIFICADA RESISTÊNCIA AO IMPACTO".

A presente invenção refere-se a um processo para preparação de corpos moldados termoformados, sendo que (i) uma composição contendo os componentes A) 40-95 partes em peso de policarbonato aromático ramificado e/ou poliéster carbonato aromático ramificado, B) 1-25 partes em peso de polímeros de enxerto contendo uma ou mais bases de enxerto escolhidas do grupo dos cautchu de silício e cautchus de acrilato de silício, C) 9-18 partes em peso de talco, D) 0,4-20 partes em peso de agente ignífugo contendo fósforo, E) 0,5-20 partes em peso de um ou mais compostos de boro inorgânicos, e F) 0-3 partes em peso de agente antigotejante, é fundida e misturada, (ii) a massa fundida resultante é resfriada e granulada, (iii) o granulado é fundido e extrusado para formar placas e (iv) as placas são moldadas para um produto tridimensional, que atende a grandes exigências técnicas de barreira corta-fogo e aos corpos de moldação obteníveis por meio desse processo.