

306132

17



MEMORIA DESCRIPTIVA  
de una Patente de Invención a nombre de:  
FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
de nacionalidad alemana, domiciliada en  
LEVERKUSEN (Alemania); por: "PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION UV DE MATERIAS PLASTICAS".

.....oo00oo.....

Con miras a aumentar la resistencia de las materias plásticas, tales como polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, polistirolo, éster de ácido poliacrílico y de ácido metacrílico y polimerizados mixtos, éster de celulosa, etc.,  
5 frente a la acción nociva constante o intermitente de los rayos ultravioleta de fuentes luminosas naturales o artificiales, es conocida la práctica de protegerlas mediante la utilización de absorbentes UV. Para este fin han dado buen resultado, principalmente, los derivados de benzofenona y de benzotriazol,

306132



por ejemplo 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-me-  
toxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-octoxibenzofenona, 2-(2'-hidroxi-  
5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-amilfenil)-benzotria-  
zol, 2-(2'-hidroxi-5'-butilfenil terc.)-benzotriazol y 2-(2'-hidroxi-  
5 3',5'-dimetilfenil)-benzotriazol.

Estas sustancias, en cantidades como de 0,1 hasta unos  
5% en peso, y sobre todo hasta unos 2% en peso, pueden incorporar-  
se a las materias plásticas por procedimientos corrientes, por  
ejemplo esparciendo o pulverizando una solución sobre el granulado  
10 plástico y homogeneizandola seguidamente, por ejemplo, en una  
prensa de extrusión de tornillo sin fin.

Sin embargo, a juzgar por las experiencias reunidas  
hasta ahora los mencionados absorbentes UV no son apropiados para  
la estabilización de policarbonatos termoplásticos de alto peso  
15 molecular de compuestos dihidroxi aromáticos (cfr. W.F.Christopher  
y D.W. Fox, "Polycarbonates" Reinhold Plastics Applications Serie  
(1962), Reinhold Publishing Corporation, New York, Chapman & Hall,  
Ltd., Londres, pág. 72, 3º apartado completo). Si los citados  
absorbentes UV se incorporan por procedimientos corrientes en  
20 los citados policarbonatos en las cantidades arriba mencionadas,  
necesarias para una estabilización suficiente de materia plástica,  
originan entonces una disminución - proporcional a la cantidad  
agregada - de la viscosidad por fusión y de la viscosidad relati-  
va, dan lugar a una fragilización mediana hasta intensa y, even-  
25 tualmente, a una descoloración de los productos. Las piezas



moldeadas con esta composición por procedimientos corrientes tienen propiedades fisico-tecnológicas sensiblemente peores, sobre todo peor resiliencia y resistencia al choque y son mucho más propensas a la corrosión por grietas debidas a tensiones.

5                   Se ha descubierto ahora que los policarbonatos termoplásticos de alto peso molecular de compuestos dihidroxi aromáticos pueden estabilizarse a los UV sin las citadas anomalías con los citados absorbentes tan bien como otras materias plásticas, si a los policarbonatos se les gradúa ligeramente ácidos, 10                   pues se ha visto sorprendentemente que las anomalías en cuestión se dan únicamente en policarbonatos neutrales o ligeramente básicos.

                  Dado que los policarbonatos salen por de pronto con carácter básico de la fabricación, sea por empleo de catalizadores básicos en el procedimiento de transesterificación, sea por 15                   uso de sustancias combinadoras de ácidos en el procedimiento de fosgenación, y que con miras a una buena termoestabilidad de los productos se tendía siempre cuidadosamente a neutralizar lo más posible la basicidad, pero sin dejar que los productos se acidificasen, por ejemplo agregando posteriormente cantidades exacta- 20                   mente dosificadas de agentes combinadores de bases en el procedimiento de transesterificación o mediante un lavado a fondo de las soluciones de policarbonato que se obtienen con el procedimiento de fosgenación, en los ensayos realizados hasta ahora para 25                   estabilizar policarbonatos con los mencionados absorbentes UV

306132



se trataba siempre de policarbonatos neutrales o ligeramente básicos y de ahí que se sufriesen los fracasos mencionados.

Conforme a la idea del presente invento se reconoció al fin que, contrariamente a la opinión mantenida hasta ahora, mediante una graduación débilmente ácida de los policarbonatos en sí no son de temer inconvenientes de ninguna clase y que, como se dijo anteriormente, no aparecen anomalías de los policarbonatos por los absorbentes UV incorporados a ellos.

Una graduación débilmente ácida de los policarbonatos, adecuada para los fines del presente procedimiento, puede conseguirse, por ejemplo, mediante una ligera sobreneutralización de la basicidad de las masas fundidas de policarbonato preparadas por el procedimiento de transesterificación, por adición de sustancias que en la masa fundida den reacción débilmente ácida, o sobreneutralizando asimismo, de forma en sí conocida, las materias básicas procedentes de las soluciones de policarbonato que salen del procedimiento de fosgenación, con un ácido, por ejemplo ácido clorhídrico o, mejor todavía, ácido fosfórico, pero sin eliminar luego completamente como se hacía hasta ahora, el sobrante de ácido por un lavado con agua.

Pero como quiera que semejante graduación de una acidez apropiada ya directamente en el curso del acabado de los policarbonatos, a continuación del procedimiento de fabricación, no puede controlarse tan sencillamente con la deseada exactitud y seguridad, por lo regular es más ventajoso fabricar primero,

306132



como se hacía corrientemente hasta ahora, policarbonatos prácticamente neutrales, y agregar luego a éstos sustancias apropiadas, a las que podríamos llamar "coestabilizadores", que confieren entonces a las masas fundidas una acidez favorable. Para esto han resultado particularmente apropiados ácidos y, también, ésteres de efecto ácido al calor, principalmente ácidos fosfóricos y el ácido bórico y sus ésteres, por ejemplo ácido o-fosfórico, ácido m-fosfórico, fosfato de monofenilo y de difenilo, fosfato triisocotílico, fosfato tridecílico, fenilmetafosfato, ácido bórico, éster bórico de hexandiol-1,6 y fosfato bórico.

Según sea la clase de policarbonato, las cantidades adecuadas de tales "coestabilizadores" oscilan aproximadamente entre 0,001 y 0,5% en peso y, en particular, aproximadamente entre 0,005 y 0,01% en peso. No obstante, las cantidades más favorables pueden determinarse fácilmente por sencillos ensayos.

A continuación se da una prescripción apropiada para la incorporación de los estabilizadores UV y "coestabilizadores" antes citados a policarbonatos fabricados por procedimientos conocidos, así como para fabricar cuerpos de ensayo a partir de ellos:

En una mezcladora se mezclan 10.000 partes en peso de un policarbonato de bisfenol A fabricado con difenilcarbonato por el procedimiento de transesterificación, de una viscosidad relativa de 1,315 medida como solución al 0,5% a 25°C en cloruro de metileno, con una suspensión de 0,5 partes en peso de "coestabilizador" en un hidrocarburo bencénico. A continuación del secado a



206132

120°C en vacío se homogeneiza la mezcla en una prensa de extrusión por tornillo sin fin, las cerdas obtenidas se trituran en forma de un granulado cilíndrico y éste se mezcla proporcionalmente de nuevo en una mezcladora con las cantidades señaladas en los ejemplos 5 a 9, 11 y 13 de la Tabla 1 de cada uno de los estabilizadores UV. Las mezclas se vuelven a homogeneizar otra vez oportunamente en una prensa de extrusión por tornillo sin fin y las cerdas obtenidas se trituran en forma de un granulado cilíndrico. Estos granulados se transforman, en estado seco, en una máquina de moldeo por inyección, en barritas normalizadas DIN 53453 de las dimensiones 50 x 6 x 4 mm, y en barritas planas normalizadas DIN 53470 de las dimensiones 120 x 10 x 4 mm, con las que se obtuvieron los resultados de ensayo indicados en la Tabla 2.

Estas tablas contienen además los ensayos que se hicieron con policarbonato de bisfenol A, fabricado por el procedimiento de fosgenación es decir un lavado hasta dejarlo débilmente ácido (ejemplos 15 y 16) y otro lavado a neutralidad y mezclado con "coestabilizador" (ejemplo 17). A título de comparación se exponen los resultados obtenidos con productos no acidificados (ejemplos 1 a 4, 10, 12 y 16).

T A B L A I

Polycarbonato de:	Estabilizador UV	% en peso	"Coestabilizador"	% en peso	Viscosidad relativa	Resiliencia
Barra de ensayo DIN 53 453						
1. Bisfenol A (proceso dimiento de trans esterificacion)	-	-	-	-	1,308	37 - 45
2. "	2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzo triazol	0,3	-	-	1,288	17 - 26
3. "	"	0,6	-	-	1,277	11 - 15
4. "	"	2,0	-	-	1,223	5 - 8
5. "	"	0,3	Acido metafosfórico	0,005	1,307	35 - 40
6. "	"	0,6	Acido metafosfórico	0,005	1,302	32 - 37
7. "	"	0,6	Fosfato de monofenilo	0,01	1,305	32 - 36
8. "	"	0,6	Fosfato tridecílico	0,01	1,302	30 - 36
9. "	"	0,6	Fosfato bórico	0,005	1,300	31 - 37
10. "	2,2'-dihidroxi-4-metoxi-benzofenona	0,6	-	-	1,270	12 - 16

- 7 - 3000132



T A B L A 1 (continuación)

Policarbonato de:	Estabilizador UV	% en peso	"Coestabilizador"	% en peso	Viscosidad relativa	Resiliencia
Barra de ensayo DIN 53 453						
11. Bisfenol A (proceso de trans-esterificación)	2,2'-dihidroxi-4-metoxi-benzofenona	0,6	Acido metafosfórico	0,005	1,298	28 - 36
12. "	2,2'-dihidroxi-4-n-octoxi-benzofenona	0,6	-	-	1,276	11 - 17
13. "	"	0,6	Acido metafosfórico	0,005	1,297	28 - 34
14. Bisfenol A (proceso de fosgenación) (débilmente ácido)	"	-	-	-	1,316	37 - 45
15. "	2-(2'-hidroxi-5'-metil-fenil)-benzotriazol	0,6	-	-	1,305	30 - 34
16. (lavado a neutralidad)	"	0,6	-	-	1,285	17 - 25
17. "	"	0,6	Fosfato bórico	0,005	1,302	32 - 40



305132

-----

T A B L A 2

Muestra nº.      No expuesta a la luz      2000 horas Comprobador de xenona      1150 horas o-metro Weather      9 meses de climatización Clima de pais centroeuro-peo

Permeabilidad a la luz (%) a 4 200 Å, espesor de muestra 4 mm

1      77      45      60  
6      72      67      74

Permeabilidad a la luz (%) a 4 400 Å, espesor de muestra 4 mm

1      81      62      74  
11      65      61      66  
13      70      65      72

Permeabilidad a la luz (%) a 4 200 Å, espesor de muestra 4 mm

14      81      57      58  
17      72      66      70

2003-32

1 9 1

27



306132



----- N O T A -----

Se reivindica como nuevo y de propia invencion:

5 1.- Procedimiento para la estabilización UV de mate-  
rias plásticas, caracterizado porque mediante derivados de ben-  
zofenona y/o benzotriazol, se estabilizan policarbonatos termo-  
plásticos de alto peso molecular de compuestos dihidroxi aromá-  
ticos, a los que se ha graduado débilmente ácidos.

10 2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto  
1, caracterizado porque policarbonatos neutrales o débilmente  
ácidos se mezclan con un ácido o un éster que al calor tiene  
efecto ácido.

3.- Procedimiento según lo reivindicado en puntos an-  
teriores, caracterizado porque se emplean ácidos fosfóricos  
y/o ácido bórico o sus ésteres.

15 4.- PROCEDIMIENTO PARA LA ESTABILIZACION UV DE MATE-  
RIAS PLASTICAS.

Tal como se describe y reivindica en la presente Me-  
moria Descriptiva, que consta de diez hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid, 17 NOV. 1964

*Carly Suarez*