

328295

~~3483~~

31 JUN 1967

CONCEDIDA

328295

MEMORIA DESCRIPTIVA.-

PATENTE DE INVENCION.

PAIS : ESPAÑA.

DURACION : 20 AÑOS.

OBJETO : "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION
"DE COMPOSICIONES POLIMERAS PIGMENTADAS
"ESTABLES".

=====

A nombre de : GENERAL ELECTRIC COMPANY.

Residente en : SCHENECTADY (New York) 1, River Road.

Nacionalidad : ESTADOUNIDENSE.

(P. 2.476. C.G.)
(Dkt. 8D-1074.)

328295

Este invento se refiere a composiciones polímeras pigmentadas y estables. Con más particularidad, se refiere este invento a composiciones de policarbonato pigmentadas estables en color y al calor en las cuales el pigmento incluye un óxido metálico y el estabilizador consiste en uno o más fosfitos orgánicos y, en una realización, en una mezcla de uno o más fosfitos orgánicos y un carboxilato diciticloalifático epoxidado.

Los policarbonatos son bien conocidos, constituyendo materiales comercialmente disponibles con una variedad de aplicaciones en la técnica de los plásticos. Tales polímeros de carbonato pueden prepararse haciendo reaccionar un fenol divalente, tal como, por ejemplo, 2,2'-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A) con un precursor de carbonato, tal como fosgeno, en presencia de un aceptador de ácido. Hablando en términos generales, las resinas de policarbonato aromático ofrecen una gran resistencia al ataque por ácidos minerales, pueden ser moldeadas y son inofensivas desde el punto de vista fisiológico así como resistentes a las manchas. Además tales polímeros poseen una gran resistencia al impacto y una estabilidad dimensional que sobrepasa la de cualquier otro material termoplástico comercialmente disponible. Las propiedades de los policarbonatos hacen que se presten a una diversidad de aplicaciones para consumo y la industria.

- Para muchas aplicaciones comerciales es necesario añadir un pigmento o colorante a las formulaciones polímeras básicas para mejorar su aspecto. Los óxidos metálicos tales, por ejemplo, como el dióxido de titanio y el óxido de cinc, han constituido pigmentos universales a causa de su estabilidad y de su gran opacidad. Además, poseen excelente resistencia a la luz, al calor, a los ácidos, a los álcalis y, en general, a la oxidación y a la reducción. Además, pueden usarse conjuntamente con otros colorantes y pigmentos para dar formulaciones polímeras que tienen una diversidad de colores. Sin embargo, existen serias limitaciones al uso de óxidos metálicos en composiciones de policarbonato. Se ha visto que muchas de las propiedades físicas de los policarbonatos se menoscaban sustancialmente cuando se añaden óxidos metálicos. Como resultado de ello, el contenido en pigmento debe mantenerse a un valor bajo cuando se necesite un plástico resistente y tenaz, limitando con ello la variedad y la intensidad de los colores que pueden producirse.
- De una manera inesperada se ha descubierto ahora que la disminución de las propiedades físicas debida a la adición de un pigmento de óxido metálico a un policarbonato puede reducirse sustancialmente por la adición ulterior de un material seleccionado del grupo consistente en fosfitos orgánicos, mezclas de fosfitos orgánicos y mezclas de fosfitos orgánicos y un carboxilato diciticloalifático epoxidado. Esto es particularmente sorprendente puesto que la adición de estos mismos materiales a policarbonatos sin pigmentar puede causar la degradación de estas mismas propiedades físicas. Esto sugiere que la adición antes mencionada y el óxi-
- 30.-
- 35.-
- 40.-
- 45.-
- 50.-
- 55.-

328295

do metálico reaccionan de alguna manera para proteger la composición polímera contra degradación de las propiedades físicas. Además de detener la degradación de las propiedades físicas de la composición de policarbonato, la adición actúa también para estabilizar al policarbonato contra los cambios de color debidos a la luz y al calor, tanto durante como después del tratamiento. Así, añadiendo un carboxilato cicloalifático epoxidado y/o uno o más fosfitos orgánicos a una composición de policarbonato que contiene un pigmento de óxido metálico, es posible proporcionar composiciones de policarbonato pigmentadas y estables adecuadas para una gran variedad de aplicaciones de consumo e industriales.

Por consiguiente, un objeto de este invento es proporcionar un método para detener la degradación de las propiedades físicas de un policarbonato causada por la adición de un pigmento de óxido metálico.

Otro objeto de este invento es proporcionar una composición de policarbonato pigmentada y estable.

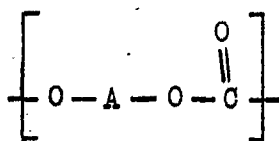
Un tercer objeto de este invento es proporcionar un material para su adición a policarbonatos que contienen un pigmento de óxido metálico, que reacciona con el material para reducir la degradación de las propiedades del polímero.

Otros objetos y ventajas de este invento resultarán en parte evidentes y en parte se señalarán en la descripción que sigue.

Los objetos de este invento se consiguen añadiendo un material seleccionado del grupo consistente en fosfitos orgánicos y mezclas de fosfitos orgánicos con un carboxi-

lato dícicloalifático epoxidado a una composición de polí-
 carbonato que contiene un pigmento de óxido metálico. Se-
 gún se emplea en el resto de la descripción, la expresión
 "adición de fosfito" o "material de fosfito" se refiere a
 90.- la antes citada composición de fosfito y carboxilato".

El término "policarbonato", tal como se emplea en es-
 ta memoria, quiere dar a entender y comprende dentro de su
 alcance policarbonatos de fenoles divalentes así como copo-
 licarbonatos de tales fenoles divalentes con glicoles, ta-
 95.- les como etilenglicol o propilenglicol, por ejemplo; áci-
 dos dibásicos, por ejemplo, ácido isoftálico o ácido teref-
 tálico; y poliésteres con terminación en hidroxilo o ácida,
 por ejemplo, poliéster con terminación en hidroxilo o áci-
 da de neopentilglicol y ácido adípico. Tales resinas de po-
 100.- licarbonato pueden prepararse haciendo reaccionar un fenol
 divalente con un precursor de carbonato, tal como fosgeno,
 un haloformiato o un ester de carbonato. Hablando en térmi-
 nos generales, los polímeros de carbonato resultantes pue-
 den ilustrarse como poseyendo unidades estructurales recu-
 105.- rrentes de la fórmula:



donde A es un radical aromático divalente del fenol diva-
 110.- lente empleado en la reacción de producción del polímero.
 Con preferencia, las resinas de policarbonato tienen vis-
 cosidades intrínsecas (medidas en p-dioxano en decilitros
 por gramo a 30°) que fluctúan desde aproximadamente 0,35
 a 1,30. Los fenoles divalentes que pueden emplearse para
 115.- dar tales polímeros de carbonato aromáticos son compuestos

- aromáticos mononucleares o polinucleares que contienen como grupos funcionales dos radicales hidroxilo cada uno de los cuales está unido directamente a un átomo de carbono de un núcleo aromático. Fenoles divalentes típicos son 2,2'-bis-(4-hidroxifenil)-propano; hidroquinona; resorcina; 2,2'-bis-(4-hidroxifenil)-pentano; 2,4'-hidroxi-difenilmetano; bis-(2-hidroxifenil)-metano; bis-(2-hidroxi-3-clorofenil)-propano; bis-(4-hidroxifenil)-metano; bis-(4-hidroxi-5-nitrofenil)-metano; 1,1'-bis-(4-hidroxifenil)-etano; 1,1'-bis-(3-bromo-4-hidroxifenil)-etano; 3,3'-bis-(4-hidroxifenil)-pentano; 2,2'-dihidroxi-difenilo; 2,6-dihidroxi-naftaleno; bis-(4-hidroxifenil)-sulfona; bis-(4-hidroxi-5-clorofenil)-sulfona; 2,4'-dihidroxi-difenil sulfona; 4,4'-dihidroxi-difenil éter; y 4,4'-dihidroxi-2,5-ditoxidifenil éter. Una variedad de fenoles divalentes adicionales que pueden emplearse para dar tales polímeros de carbonato se describen en la patente de los EE.UU. No. 2.999.835 de Eugene P. Goldberg, cedida al cesionario del presente invento. Por supuesto que es posible emplear dos o más fenoles divalentes diferentes o, como antes se ha dicho, un fenol divalente en combinación con un glicol, un poliéster terminado en ácido o en hidroxilo, o un ácido dibásico en el caso de que se desee un copolímero de carbonato y no un homopolímero.
- 120.-
- 125.-
- 130.-
- 135.-
- 140.-
- 145.-
- Cuando se usa un éster de carbonato como precursor del carbonato en la reacción de formación del polímero, los materiales son hechos reaccionar a temperaturas de 100° o superiores durante tiempos que varían desde 1 a 15 horas. En tales condiciones, ocurre un intercambio de ésteres entre el éster carbonato y el fenol divalente usa-

dos. La reacción de transesterificación se consume ventajosamente a presiones reducidas del orden de unos 0,10 a 100 mm de mercurio, con preferencia en atmósfera inerte, tal como de nitrógeno o argón, por ejemplo.

- 150.- Aunque la reacción de formación del polímero puede realizarse en ausencia de un catalizador, se puede, si se desea, emplear los catalizadores usuales de intercambio de ésteres, tales, por ejemplo, como litio, potasio, calcio y magnesio metálicos. Catalizadores adicionales y variaciones en los métodos de intercambio se analizan en la obra de Groggins "Unit Processes in Organic Syntheses" (4ª edición, McGraw-Hill Book Company, 1952), páginas 616 a 620. La cantidad de tal catalizador, si se usa, es usualmente pequeña, fluctuando desde aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,1%, referida a los moles del fenol divalente empleado. El éster carbonato útil en este aspecto puede ser de naturaleza alifática o aromática, aunque se prefiere los ésteres aromáticos, tales como el carbonato de difenilo. Ejemplos adicionales de ésteres de carbonato que pueden usarse son el carbonato de dimetilo, el carbonato de dietilo, el carbonato de fenilmetilo, el carbonato de feniltolilo y el carbonato de di(tolilo).
- 160.- Un método preferido para preparar los policarbonatos supone el uso de un haluro de carbonilo, tal como el fosgeno, como precursor del carbonato. El método implica hacer pasar fosgeno gaseoso en la mezcla de reacción que contiene el fenol divalente en un aceptador de ácido, tal como una amina terciaria, por ejemplo, piridina, dimetilamina, quinolina, etc. El aceptador de ácido puede usarse diluido o sin diluir, empleándose como diluyentes disol-
- 155.-
- 165.-
- 170.-
- 175.-

180.-
ventes orgánicos inertes como, por ejemplo, cloruro de metileno, clorobenceno, 1,2-dicloro etano. Las aminas terciarias son ventajosas, ya que son buenos disolventes así como buenos aceptadores de ácido durante el período de reacción.

185.-
190.-
La temperatura a la cual avanza la reacción del haluro de carbonilo puede variar desde por debajo de 0° a por encima de 100°. La reacción avanza satisfactoriamente a temperaturas desde la ambiente (25°) a 50°. Como la reacción es exotérmica, puede emplearse la velocidad de la adición del fosgeno para gobernar la temperatura de la reacción. La cantidad de fosgeno requerida dependerá, en general, de la cantidad de fenol divalente presente. Hablando en términos generales, un mol de fosgeno reaccionará con un mol de fenol divalente empleado para dar el polímero y 2 moles de HCl. Dos moles de HCl son fijados, a su vez, por el aceptador de ácido presente. Las cantidades mencionadas se denominan aquí cantidades estequiométricas o teóricas.

195.-
Otro método de preparar los policarbonatos comprende añadir fosgeno a suspensiones alcalinas acuosas del fenol divalente usado. Esto se hace de preferencia en presencia de disolventes inertes tales como cloruro de metileno, 1,2-dicloroetano y similares. Pueden emplearse compuestos de amonio cuaternario para catalizar la reacción.

200.-
205.-
Un cuarto método para preparar tales policarbonatos supone la fosgenación de una suspensión agitada de la sal alcalina anhidra del fenol divalente usado en un medio no acuoso tal como benceno, clorobenceno y tolueno. La reacción viene ilustrada por la adición de fosgeno a una suspensión de la sal sódica de 2,2'-bis-(4-hidroxifenil)-pro-

pano en un disolvente inerte para el polímero, como clorobenceno. El disolvente orgánico debe ser de preferencia un disolvente para el polímero, pero no debe ser, necesariamente, un buen disolvente para los reactivos.

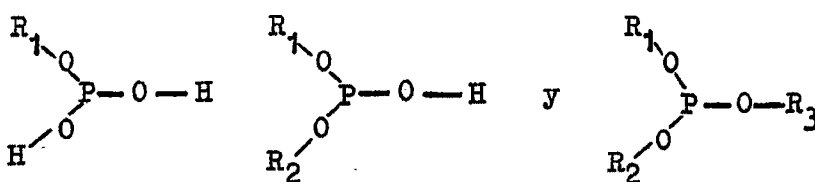
210.- Hablando en términos generales, un haloformiato, tal como el bis-haloformiato de 2,2'-bis-(4-hidroxifenil)-propano puede sustituir al fosgeno en calidad de precursor del carbonato en cualquier de los métodos arriba descritos.

215.- En cada uno de los citados métodos en solución para la preparación del carbonato, el policarbonato sale de la reacción en solución verdadera o en seudolución si se emplea una base acuosa o piridina como aceptador del ácido. El polímero puede precipitarse de la solución añadiendo un no disolvente del polímero, tal como heptano o isopropanol.

220.- Alternativamente, la solución de polímero puede calentarse para evaporar el disolvente.

La expresión "fosfito orgánico" como se emplea en toda esta memoria quiere abarcar dentro de su alcance los fosfitos y mezclas de fosfitos que se conformen a las siguientes fórmulas generales:

225.-



230.- en las que R_1 , R_2 y R_3 en cada una de las anteriores fórmulas representa radicales hidrocarbonados monocíclicos, alicíclicos, aromáticos monocíclicos, alifáticos, orgánicos, que tienen de 1 a 25 átomos de carbono. R_1 , R_2 y R_3 pueden ser iguales o diferentes. Como ejemplos de estos

235.- fosfitos se sugieren los siguientes: fosfito de dibutilfe-

nilo, fosfito de butilo, fosfito de difenilbutilo, fosfito de difenilo, fosfito de trifenilo, fosfito de hexilo, fosfito de diheptilo, fosfito de difenilhexilo, fosfito de difenilnonilo, fosfito de dinonilo, fosfito de difenildecilo, fosfito de difenildodecilo, fosfito de didodecilo, fosfito de 2-feniletilo, fosfito de di-2-fenil-metil-decilo, fosfito de didecilfenilo, fosfito de di-2-etil-decilfenilo, fosfito de tridecilo, fosfito de dicresildecilo, fosfito de di-(o-iso-octilfenil)-decilo, fosfito de di-(dimetilfenil)-fenilo, fosfito de trihexilo, fosfito de didecilnonilo, fosfito de di-(2-metil-decil)-cresilo, fosfito de dicitclohexilfenilo, fosfito de dicitclopentildecilo, fosfito de ditolildecilo, fosfito de tri-(p-octilo terc.fenilo), fosfito de tri-(p-nonil terc.fenilo), fosfito de isobutildicresilo, etc.

Los fosfitos orgánicos preferidos para su uso en la práctica del presente invento son el fosfito de trifenilo, el fosfito de difenildecilo y el fosfito de fenildidecilo. La composición de fosfito preferida es una mezcla de fosfitos orgánicos consistente en 1 parte de fosfito de trifenilo, 1 parte de fosfito de fenildidecilo y 2 partes de fosfito de difenildecilo.

La concentración del fosfito puede variar entre 0,01 y 0,30%, en peso, y de preferencia entre 0,02 y 0,15% de la composición total.

Para muchos usos, se ha visto que es deseable incluir un carboxilato dicitcloalifático epoxidado como uno de los componentes de la composición estabilizadora. Tales carboxilatos epoxidados incluyen, sin quedar limitados a ellos, carboxilato de 3,4-epoxi-ciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohe-

xano, carboxilato de 2,3-epoxi-ciclo-pentil-3,4-epoxi-ciclohexano, carboxilato de 3,4-epoxi-6-metil-ciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metilciclohexano, carboxilato de 2,3-epoxi-4-etilciclohexiletal-2,3-epoxi-4-etilciclo-pentano, carboxilato de 3,4-epoxi-cicloheptilpropil-3,4-epoxi-5-metilciclohexano, carboxilato de 2,3-epoxi-ciclohexilmetil-3,4-epoxi-ciclohexano, carboxilato de 2-cloro-3,4-epoxi-ciclohexiletal-3,4-epoxi-ciclohexano, carboxilato de 3,4-epoxi-5-metilciclohexilbutil-3,4-epoxi-ciclohexano.

275.- La concentración del carboxilato epoxidado debe fluctuar aproximadamente entre 0,0 y 0,30% y, con preferencia, de 0,01 a 0,25% en peso de toda la composición con tal de que la concentración total de fosfito orgánico y carboxilato epoxidado no exceda de 0,40%.

280.- Hablando en términos generales, aquellos pigmentos de óxido metálico conocidos en la técnica que sean capaces de resistir temperaturas superiores a 93° son adecuados para los fines del presente invento. Tales óxidos de metal incluyen, sin estar limitados a ellos, dióxido de titanio,

285.- óxido de cinc, óxido de plomo, cromato de plomo, etc. El pigmento debe estar en forma de un polvo finamente dividido para asegurar la completa dispersión en el policarbonato. Además del pigmento de óxido metálico, pueden añadirse otros colorantes, tanto orgánicos como inorgánicos, a la

290.- composición de policarbonato para obtener cualquier coloración deseada. Los colorantes adecuados incluyen, sin estar limitados a ellos, amarillo de níquel y titanio, sulfoseleniuro de cadmio, cromato de estroncio, ftolocianina, quinocradona, negro de humo, rojo naftil, amarillo benzidina,

295.- etc.

La forma de dispersar el pigmento y la adición de fosfito en el policarbonato no es crítica. Sin embargo, el procedimiento elegido debe ser uno que dé como resultado un grado tan elevado de dispersión de todas las adiciones en el plástico como sea posible. Por ejemplo, la mezcla de los materiales puede realizarse por cualquiera de varios métodos normalmente empleados para la incorporación de cargas, modificadores comunes, etc. Tales métodos incluyen, sin estar limitados a ello, el empleo de rodillos mezcladores, mezcladores de cinta, mezcladores de pasta, mezcladores Banbury, extrusores y otro equipo mezclador. La mezcla resultante puede manipularse de cualquier modo usual empleado en la fabricación o manipulación de resinas termoplásticas. Las mezclas pueden recibir forma o moldearse usando técnicas de moldeo por compresión, de moldeo por inyección, de calandrado y de extrusión.

La adición de fosfito y el óxido metálico pueden añadirse simultáneamente o sucesivamente por cualquiera de los métodos arriba mencionados o puede añadirse la adición sola al policarbonato disolviendo tanto el fosfito como el policarbonato en un disolvente común, tal como cloruro de metileno, y evaporando el disolvente para dejar un residuo del fosfito dispersado en policarbonato. El óxido metálico puede añadirse entonces a la composición estabilizada por cualquiera de los métodos arriba señalados. Además, puede formarse una mezcla en polvo del policarbonato y el pigmento y añadirse a ella una solución de la adición de fosfito.

La cantidad de fosfito orgánico y carboxilato diciticloalifático epoxidado que se añade al policarbonato puede variar entre 0,01 y 0,40%, en peso, de toda la composición,

pero se obtienen los mejores resultados cuando la adición comprende de 0,02 a 0,15%. La cantidad de óxido metálico que puede añadirse puede fluctuar entre 0,01 y 5,0% en peso y una gama de 0,05 a 2,0% constituye una realización preferida de este invento.

Aun cuando la naturaleza de la relación entre la adición de fosfito y el óxido metálico no se comprende por completo, se ha visto que las propiedades físicas del policarbonato, tal como la viscosidad en estado fundido, se reducen en aproximadamente una tercera parte cuando el fosfito o la mezcla de fosfito orgánico y carboxilato epoxidado está presente junto con el óxido metálico. Por otra parte, cuando la adición de fosfito o el óxido metálico están presentes en el policarbonato solos, se ha visto que ocurren reducciones en la viscosidad en estado fundido de hasta 300%.

Se ha descubierto que se consigue el máximo beneficio para las propiedades físicas con una concentración de fosfito o composición fosfito-carboxilato que fluctúa entre aproximadamente 0,05 y 0,15% en peso cuando la concentración de óxido metálico varía entre 0,05 y 2,0%. Cuando la concentración de la composición de fosfito excede de este valor, las propiedades físicas caen ligeramente, pero se consiguen mejoras ulteriores en estabilidad al calor y a la luz.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos de los diversos aspectos del presente invento, pero no han de interpretarse como limitativos en sentido alguno. Todos los porcentajes son en peso.

Ejemplo 1

En este ejemplo, se prepararon seis muestras usando un policarbonato derivado de 2,2'-bis-(4-hidroxifenil)-pro-

360%.- pano, con una viscosidad intrínseca de 0,571 dl/gr. medida en p-dioxano a 30° y 0, 0,02, 0,05, 0,10, 0,15 y 0,25, respectivamente, de una adición consistente en una mezcla de 1 parte de fosfito de difenildecilo, 1 parte de fosfito de trifenilo, 2 partes de fosfito de fenildecilo, y 8 partes de carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-ciclohexano. Se prepararon muestras mezclando 1.000 gr. del policarbonato seco con una cantidad apropiada de la adición de fosfito. Las mezclas fueron hechas pasar por un extru-
 365%.- sor de dos zonas en el que la primera zona se mantuvo a 274° y la segunda, a 293°. Las barras extruídas se cortaron entonces en gránulos utilizando un dispositivo cortador y se moldearon por inyección a 343°.

370%.- El efecto de la adición de fosfito sobre la viscosidad en estado fundido del policarbonato se determinó a continuación. Se obtuvieron los siguientes resultados:

TABLA I

EFEECTO DE LA ADICION DE FOSFITO-CARBOXILATO SOBRE LA VISCOSIDAD DE POLICARBONATO EN EL ESTADO FUNDIDO.

375%.-	<u>Concentración de la adición de fosfito, peso %</u>	<u>Viscosidad en estado fundido, poises.</u>
	0	5100
	0,02	5100
	0,05	5060
380%.-	0,10	4600
	0,15	4120
	0,25	3460

385%.- De los datos anteriores, puede verse que tiene lugar entre el policarbonato libre de la adición de fosfito y el policarbonato que contiene 0,05% de la adición un cambio

esencialmente ligero en la viscosidad en estado fundido. Sin embargo, cuando la concentración excede de 0,05%, la viscosidad en fusión comienza a decaer y se reduce de manera sustancial a concentraciones que contienen 0,25%.

390%.- La viscosidad intrínseca de cada una de las muestras, después de calentar durante 20 minutos a una temperatura de 315°, se midió disolviendo en p-dioxano a 30°. Se obtuvieron los siguientes resultados:

TABLA II

395%.- EFEECTO DE LA ADICION DE FOSFITO-CARBOXILATO SOBRE LA VISCOSIDAD INTRINSECA DEL POLICARBONATO.

<u>Concentración de la adición de fosfito, % en peso.</u>	<u>Viscosidad intrínseca dl/gr.</u>
0	0,547
400%.- 0,02	0,545
0,05	0,540
0,10	0,530
0,15	0,521
0,25	0,499

405%.- La viscosidad intrínseca disminuye al aumentar las concentraciones de adición; sin embargo, es sólo a las mayores concentraciones cuando la viscosidad intrínseca disminuye sustancialmente.

410%.- Para determinar la eficacia de la adición, se determinaron los colores en solución APHA para cada una de las citadas muestras. Se determinó el color envejeciendo en estufa trocitos de 3 mm de las muestras en una estufa de circulación de aire mantenida a 125° durante tiempos que iban hasta 250 horas. Los cambios decolor debidos al en-

415%.- vejecimiento en la estufa se midieron usando un coloríme-

tro de tres estímulos. Los colores en soluciones APHA se determinaron convirtiendo los valores de color en pieza moldeada a valores de color en solución empleando una relación empírica entre ambos. Usando estos procedimientos, se obtuvieron los resultados expuestos en la siguiente Tabla III.

TABLA III

COLOR DEL POLICARBONATO DEBIDO A ENVEJECIMIENTO EN ESTUFA A 125°C.

425%.-	<u>Tiempo de exposición, horas.</u>	<u>Sin adición</u>	<u>Adición de 0,05%</u>	<u>Adición de 0,15%</u>	<u>Adición de 0,25%</u>
	0	70	61	74	83
	22	70	65	61	63
	45	79	70	65	74
430%.-	68	92	74	72	79
	141	134	87	90	101
	186	149	92	98	109
	234	167	98	109	120
	298	180	107	123	134

435%.- Cuando la muestra del policarbonato fué envejecida al calor a 125°C durante 298 horas, resultó un cambio sustancial de color debido a los cambios químicos que tienen lugar dentro del policarbonato. Sin embargo, con sólo 0,05% de la adición, el grado del cambio de color se redujo de manera sustancial. Con concentraciones de más de 0,05%, el cambio de color era más pronunciado, indicando que el valor de 0,05% era óptimo para esta composición particular.

Ejemplo 2

440%.- En este ejemplo, se prepararon tres muestras usando un policarbonato derivado de 2,2'-bis-(4-hidroxifenil)-pro-

445%.-

pano, con una viscosidad intrínseca de 0,641 dl/gr medida en p-dioxano a 30°C. Todas las muestras estaban libres de adición de fosfito pero contenían 0, 1,0 y 2,0% de dióxido de titanio, respectivamente. Todas las muestras se prepararon del mismo modo que en el Ejemplo 1. La viscosidad en estado fundido del policarbonato que contenía 2% de dióxido de titanio se redujo a aproximadamente 4560 poises. La viscosidad en estado fundido del polvo libre de dióxido de titanio era aproximadamente de 9740 poises. Así, puede verse que la adición de dióxido de titanio causa una degradación sustancial del polímero y, cuando el contenido es tan alto como de 2%, la viscosidad en estado fundido se reduce en más del 50%.

Ejemplo 3

460.- En este ejemplo, se prepararon las muestras usando un policarbonato derivado de 2,2'-bis-(4-hidroxifenil)-propano con una viscosidad intrínseca de aproximadamente 0,670 dl/gr medida en p-dioxano a 30°C. Las muestras se prepararon con diversas cantidades de la adición de fosfito-carboxilato del ejemplo 1 con y sin pigmento de dióxido de titanio en cantidad de 2%. El dióxido de titanio empleado era un pigmento en polvo fino obtenido de duPont e identificado con el número R-500. Las muestras se prepararon secando el policarbonato en forma de polvo en una estufa de circulación de aire a 125°C durante un período de aproximadamente 12 horas. Luego, se prepararon muestras de 1.000 gr del policarbonato mezclado con la cantidad apropiada de la adición de fosfito y/o dióxido de titanio. Las mezclas de la composición de policarbonato se extruyeron a una temperatura de aproximadamente 288 a 293°C. Las barras extruídas se cortaron en un dis-

positivo cortador y se midieron la viscosidad intrínseca y la viscosidad en estado fundido de los gránulos usando los procedimientos expuestos en el ejemplo 1°. Los resultados obtenidos se exponen en la siguiente Tabla IV:

480°.-

TABLA IV

POLICARBONATO QUE CONTIENE LA ADICION DE FOSFITO Y CARBOXILATO Y DIOXIDO DE TITANIO.

	<u>Composición, % Adición</u>	<u>en peso TiO₂</u>	<u>Viscosidad en fusión poises</u>	<u>Viscosidad intrínseca (1) dl/gr.</u>
485°.-	0	0	10.000	—
	0,05	0	9.500	—
	0,15	0	8.320	—
	0	2,0	3.950	0,51
	0,05	2,0	4.330	0,53
490°.-	0,10	2,0	5.710	0,54
	0,15	2,0	7.470	0,56
	0,20	2,0	6.150	0,56
	0,25	2,0	5.200	0,55

(1) Medida después de 20 minutos a 315°C.

495°.-

Por la Tabla anterior es evidente que la viscosidad en estado fundido de la composición de policarbonato que contiene solamente la adición de fosfito-carboxilato decae a medida que aumenta el contenido de la adición. Es también evidente que cuando la composición de policarbonato

500°.-

está exenta de la adición, pero contiene 2,0% de dióxido de titanio, la viscosidad en estado fundido de la composición de policarbonato se reduce mucho. Cuando la adición de fosfito-carboxilato se añade a la composición de policarbonato que contiene 2% en peso de dióxido de titanio, tiene lugar

505°.-

una acción recíproca entre los componentes de la com-

posición, que hace que la viscosidad en estado fundido aumente hasta un máximo en aproximadamente 0,15% de adición de fosfito y 2,0% de dióxido de titanio. Luego, la viscosidad en estado fundido comienza a disminuir. Sin embargo, debe observarse que la composición que contiene 0,15% de adición de fosfito y 2,0% de dióxido de titanio tiene una viscosidad en estado fundido casi doble de la de la composición que contiene sólo 2,0% de dióxido de titanio. Este aumento en la viscosidad en estado fundido al aumentar el contenido de la adición de fosfito indica claramente que tiene lugar una acción recíproca entre los componentes de la composición.

Los gránulos de las formulaciones anteriores se moldearon por inyección en forma de probetas a 343°. El índice de amarilleamiento de estas probetas se midió, siendo este índice una medida del grado de amarilleamiento bajo iluminación diurna de plásticos homogéneos, no fluorescentes, casi incoloros o casi translúcidos blancos u opacos. Se determinó usando el colorímetro de tres estímulos del ejemplo 1 con óxido de magnesio como base de comparación. El procedimiento expuesto en ASTM D 1925 27 fué el que se siguió. Los resultados se exponen en la Tabla siguiente:

TABLA V

INDICE DE AMARILLEAMIENTO DE POLICARBONATOS.

530.-	<u>Composición % en peso.</u>		
	<u>Adición de fosfito.</u>	<u>TiO₂</u>	<u>Indice de amarilleamiento</u>
	0	2	15,4
	0,05	2	13,4
535.-	0,10	2	11,7
	0,15	2	11,1
	0,20	2	10,1
	0,25	2	9,8

Es evidente que el moldeo a la temperatura de 343°
 540.- provoca un oscurecimiento sustancial de la muestra exenta de la adición de fosfito-carboxilato. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de la adición, disminuye el oscurecimiento y con concentraciones de la adición de 0,25%, el índice de amarilleamiento fué sólo de 9,8%.

545.- Ejemplo 4

En este ejemplo, se repitió el procedimiento del ejemplo 3. Se prepararon muestras con 0, 0,03, 0,06 y 0,09% de adición de fosfito-carboxilato y 1 y 2% de dióxido de titanio. Se midió la viscosidad en estado fundido y se obtuvieron los siguientes resultados:

TABLA VI

VISCOSIDAD EN ESTADO FUNDIDO DE POLICARBONATO QUE CONTIENE ADICION DE FOSFITO-CARBOXILATO Y DIOXIDO DE TITANIO.

Composición % en peso.

555.-	<u>Adición de fosfito</u>	<u>TiO₂</u>	<u>Viscosidad en estado fundido, poises.</u>
	0	1	5890
	0,03	1	6780
	0,06	1	9380
560.-	0,09	1	8740
	0	2	4560
	0,03	2	5000
	0,09	2	5950

De nuevo, a medida que aumenta el contenido en fosfito-carboxilato, tiene lugar una acción recíproca entre los componentes de la composición, provocando aumentos en la viscosidad en estado fundido.

Ejemplo 5

- 570.- Se prepararon muestras usando un policarbonato derivado de 2,2'-bis-(4-hidroxifenil)-propano con una viscosidad intrínseca de 0,58 dl/gr medida en p-dioxano a 30°. La adición de fosfito consistía en una mezcla de fosfitos consistente en 1 parte de fosfito de trifenilo, 1 parte de fosfito de fenildecilo, y 2 partes de fosfito de difenildecilo. La composición total consistía en 98,85% de policarbonato, 0,15% de adición de fosfito y 1% de dióxido de titanio. Los ingredientes se mezclaron entre sí y se hicieron pasar por un extrusor de dos zonas. La primera etapa del extrusor se mantuvo a 260° y la segunda se mantuvo a 293°.
- 575.- La barra extruída se hizo pasar por un dispositivo cortador y se cortó en gránulos. La viscosidad intrínseca de los gránulos se encontró ser de 0,55 dl/gr medida en p-dioxano a 30°. Los gránulos restantes se moldearon por inyección a una temperatura de 343°. La viscosidad en estado fundido de los gránulos resultó ser de 4660 poises. El índice de amarilleamiento de la probeta resultó ser de 6,8%. Luego, se calentó la probeta en una estufa de circulación de aire mantenida a 150° durante 48 horas. El índice de amarilleamiento se midió entonces, encontrándose ser de 10,4%.
- 580.-
- 585.-
- 590.- Ejemplo 6

En este ejemplo, se prepararon 8 muestras usando los ingredientes del ejemplo 5. Para todas las muestras, se calentaron 1000 gr del polvo de policarbonato durante la noche a 125°, se mezclaron con la cantidad apropiada de fosfito y de pigmento durante 5 minutos en un jarro de acero inoxidable con un agitador de pinturas y se extruyeron a 276° en un extrusor de 38 mm. Las barras extruídas se cortaron en gránulos en un dispositivo cortador y se moldearon por

595.-

inyección a 343°. La viscosidad en fusión para los gránulos se determinó a 313° y se midió el color en estado moldeado, es decir, el índice de amarilleamiento, en estado moldeado, así como después de envejecimiento por calor a 150° durante 48 horas. Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla VII siguiente:

605.-

TABLA VII

PROPIEDADES DEL POLICARBONATO QUE CONTIENE ADICION DE FOSFITO Y DIOXIDO DE TITANIO.

610.-	<u>Composición en peso %.</u>			<u>Indice de amarilleamiento.</u>	
	<u>Adición de fosfito</u>	<u>TiO₂</u>	<u>Viscos.en fusión, poises</u>	<u>En estado moldeado</u>	<u>Después de envejecimiento.</u>
	0,05	0	3700	(1)	(1)
	0,05	0,5	3890	11,4	16,8
	0,10	0,5	3420	7,6	12,4
	0,15	0,5	3600	6,7	12,0
615.-	0,05	1,5	2360	9,1	12,6
	0,10	1,5	3240	7,4	12,6
	0,15	1,5	3250	6,5	10,3
	0,20	1,5	3110	5,2	10,0

(1) Valor no medido.

620.-

Los resultados del ensayo anterior indican que la combinación de la adición de fosfito y dióxido de titanio no sólo detiene la degradación de las propiedades físicas en la composición de policarbonato, sino que también aumenta la resistencia de la composición al amarilleamiento.

625.-

Ejemplo 7

En este ejemplo, se preparó una composición de policarbonato gris. El policarbonato se derivaba de 2,2'-bis-(4-hidroxifenil)-propano con una viscosidad intrínseca de 0,53 dl/gr medida en p-dioxano a 30°. La composición conte-

- 630.- nía 0,01% de negro de humo, 1,00% de dióxido de titanio, y 0,05% de una adición de fosfito-carboxilato consistente en 1 parte de fosfito de trifenilo, 1 parte de fosfito de difenildidecilo, 2 partes de fosfito de fenildidecilo, y 8 partes de carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-ciclohexano. La muestra fué preparada agitando los componentes en un agitador de pinturas y extruyendo la mezcla. La barra extruída fué cortada en gránulos y moldeada por inyección a 343°. La viscosidad en estado fundido de los gránulos resultó ser de 3710 poises a 313°.

640.- Ejemplo 8

En este ejemplo, se prepararon dos muestras grises usando el procedimiento del ejemplo 7. Un policarbonato derivado de 2,2'-bis-(4-hidroxifenil)-propano con una viscosidad intrínseca de 0,53 dl/gr medida a 30° en p-dioxano fué el

- 645.- polímero empleado. Las composiciones contenían cada una 0,01% de negro de humo y 1,00% de dióxido de titanio. Cada muestra contenía una adición de fosfito consistente en 1 parte de fosfito de trifenilo, 1 parte de fosfito de difenildidecilo, y 2 partes de fosfito de fenildidecilo. Las muestras contenían 0,05% y 0,10% de la adición de fosfito, respectivamente. La muestra que contenía 0,05% de adición de fosfito tenía una viscosidad en estado fundido a 313° de 3770 poises y la de 0,10% de adición de fosfito tenía una viscosidad en estado fundido de 3700 poises.

655.- Ejemplo 9

Usando el procedimiento del ejemplo 7, se preparó una composición de policarbonato amarilla. El policarbonato se derivaba de 2,2'-bis(4-hidroxifenil)-propano y tenía una viscosidad intrínseca de 0,58 dl/gr medida a 30° en p-dioxano.

660^o.-- La composición contenía 0,05% de la composición de fosfito-carboxilato del ejemplo 7, 0,40% de dióxido de titanio, y 0,60% de amarillo de cadmio. Para la muestra moldeada a 313^o se encontró una viscosidad en estado fundido de 5480 poises.

Ejemplo 10

665^o.-- Se prepararon dos muestras de policarbonato amarillo usando el procedimiento del ejemplo 7. El policarbonato, el dióxido de titanio y el amarillo de cadmio fueron los mismos que en el ejemplo 9 y se emplearon en las mismas proporciones. Las muestras contenían 0,05 y 0,10% respectivamente, de

670^o.-- una adición de fosfito consistente en 1 parte de fosfito de trifenilo, 1 parte de fosfito de difenildecilo y 2 partes de fosfito de fenildidecilo. La muestra que contenía 0,05% de adición de fosfito tenía una viscosidad en estado fundido a 313^o de 5780 poises y la que contenía 0,10% de la adición, tenía viscosidad en estado fundido de 5480 poises.

675^o.--

Ejemplo 11

En este ejemplo, se preparó una composición de policarbonato azul usando el procedimiento del ejemplo 7. El policarbonato se derivaba de 2,2'-bis-(4-hidroxifenil)-propano con una viscosidad intrínseca de 0,53 dl/gr medida en p-dioxano a 30^o. La composición contenía 0,05% de la adición de fosfito-carboxilato del ejemplo 7, 0,55% de dióxido de titanio y 0,48% de azul ultramar. Se encontró una viscosidad de fusión de 2830 poises para los gránulos a 313^o.

680^o.--

685^o.-- Ejemplo 12

Se prepararon dos formulaciones adicionales de policarbonato azul usando el procedimiento del ejemplo 7. El policarbonato, el dióxido de titanio y el azul ultramar fueron los mismos que en el ejemplo 11 y se emplearon en

- 690.- las mismas proporciones. Las muestras contenían 0,05 y 0,10%, respectivamente, de una adición de fosfito consistente en 1 parte de fosfito de trifenilo, 1 parte de fosfito de difenildecilo, y 2 partes de fosfito de fenildidecilo. La muestra que contenía 0,05% de adición de fosfito tenía una viscosidad en estado fundido de 2920 poises a 313^o y la que contenía 0,10% la tenía de 2880 poises.

Ejemplo 13

- En este ejemplo se prepararon tres muestras de policarbonato verde. El policarbonato usado se derivaba de 2,2'-bis-(4-hidroxifenil)-propano. Las composiciones contenían 0,81% de dióxido de titanio, 0,09% de ftalocianina y una adición de fosfito-carboxilato consistente en 1 parte de fosfito de trifenilo, 1 parte de fosfito de difenildecilo, 2 partes de fosfito de fenildidecilo, y 8 partes de carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-ciclohexano. Las muestras contenían 0,05%, 0,10% y 0,15% de la adición de fosfito-carboxilato, respectivamente. La viscosidad en estado fundido de los gránulos resultó ser de 4630 poises a 315^o para la muestra que contiene 0,05% de adición, 4940 para la que contiene 0,10% de adición y 4360 para la que contiene 0,15% de adición.

Ejemplo 14

- Se prepararon muestras a partir de un policarbonato derivado de 2,2'-bis-(4-hidroxifenil)-propano con una viscosidad intrínseca de 0,565 dl/gr medida en p-dioxano a 30^o, 1% de dióxido de titanio y 0,1% de adición de fosfito. Se emplearon diversos fosfitos orgánicos. Se prepararon las muestras mezclando los componentes de la composición y haciendo pasar la mezcla a través de un extrusor a una

720.- temperatura de 293°. Las barras extruídas se cortaron en forma de gránulos y se moldearon por inyección a 343° y 84 Kgs/cm2. Se determinaron a 315° las viscosidades en estado fundido de las composiciones. Se obtuvieron los resultados siguientes:

725.-

TABLA VIII

VISCOSIDAD EN ESTADO FUNDIDO DE COMPOSICIONES DE POLICARBONATO QUE CONTIENEN TiO₂ Y ADICION DE FOSFITO.

	<u>Composición de la adición.</u>	<u>Viscosidad de fusión, poises.</u>
730.-	1 parte de fosfito de trifenilo 1 parte de fosfito de difenildecilo 2 partes de fosfito de fenildidecilo	4600
	fosfito de difenilhexilo	4660
	fosfito de trilaurilo	4700
735.-	fosfito de trifenilo	3120
	Control (sin estabilizador ni pigmento)	4880

De lo que antecede, es evidente que los fosfitos usados solos y en combinación entre sí reaccionan con los otros componentes de la composición de policarbonato para detener la degradación causada por la adición de un pigmento de óxido metálico.

740.-

Ejemplo 15

En este ejemplo, se preparó una muestra según el procedimiento expuesto en el ejemplo 8. El policarbonato empleado se derivaba de 2,2'-bis-(4-hidroxifenil)-propano y tenía una viscosidad intrínseca de 0,53 dl/gr medida en p-dioxano a 30°C. El pigmento era un óxido de cinc finamente dividido y la adición consistía en 1 parte de fosfito de trifenilo, 1 parte de fosfito de difenildecilo, 2 partes de fosfito de fenildidecilo y 8 partes de carboxilato de 3,4-

750.-

epoxicicloheximetil-3,4-ciclohexano. La viscosidad en estado fundido de la muestra resultó ser de 3920 poises y el índice de amarilleamiento, en estado moldeado, resultó ser de 17,1. Después de envejecimiento durante 48 horas a 150^o,
755.- el índice de amarilleamiento resultó ser de 30,5.

Ejemplo 16

En este ejemplo, se prepararon dos muestras usando el policarbonato y el óxido de cinc del ejemplo 9 y una adición consistente en 1 parte de fosfito de trifenilo, 1 parte de fosfito de difenildecilo y 2 partes de fosfito de fenildidecilo. El contenido total en fosfito fué de 0,05 y 0,10% para cada una de las muestras, respectivamente. La viscosidad en estado fundido a 315^o de la muestra que contenía 0,05% de la adición fué de 4240 y la que contenía 0,10%, 3910 poises. El índice de amarilleamiento de la muestra en estado moldeado que conteía 0,05% de la adición resultó ser de 16,4. El índice de amarilleamiento para la muestra que contenía 0,10% de la adición resultó ser de 11,9. Después de envejecer durante 48 horas a 150^o, el índice de amarilleamiento fué de 29,0 para la muestra que contenía 0,05% de la adición y de 26,6 para la que contenía 0,10% de la adición. Puede verse fácilmente que aumentando la cantidad de adición se aumentaba la estabilidad al color del policarbonato.

775.- La anterior descripción de este invento no ha de considerarse como limitativa ya que pueden hacerse muchas variaciones por los expertos sin apartarse del alcance o del espíritu de la anterior descripción. Por ejemplo, además del estabilizador y del óxido metálico, el policarbonato
780.- puede contener también plastificantes, cargas, etc.

328295

NOTA.-

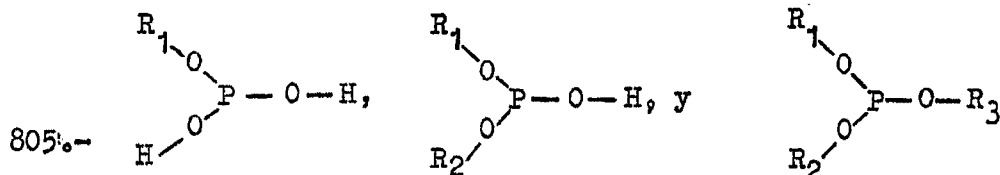
Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por veinte años, son los siguientes:

785.- 1ª.- Mejoras introducidas en la preparación de composiciones polímeras pigmentadas estables, caracterizadas porque las mismas comprenden a) un policarbonato de la fórmula



795.- donde A es un radical aromático; b) 0,01 a 5,0% en peso de un pigmento de óxido metálico y c) 0,01 a 0,30% en peso de una adición seleccionada del grupo consistente en un fosfito orgánico y una mezcla de fosfitos orgánicos y d) 0,0 a 0,30% de un carboxilato de dicitcloalcoholo epoxidado con tal de que la concentración total de fosfito orgánico y carboxilato epoxidado no exceda de 0,40%.

800.- 2ª.- Las mejoras del punto 1ª, según las cuales el fosfito orgánico y la mezcla de fosfitos orgánicos se selecciona del grupo consistente en



donde R₁, R₂ y R₃ son radicales de hidrocarburo que tienen de 1 a 25 átomos de carbono.

3ª.- Las mejoras del punto 1ª, según las cuales el pigmento es dióxido de titanio.

810.- 4ª.- Las mejoras del punto 3ª, según las cuales el dióxido

xido de titanio constituye de 0,05 a 2,0% en peso de la composición total.

5^a.- Las mejoras del punto 1^a, según las cuales el pigmento es óxido de cinc.

815^a.- 6^a.- Las mejoras del punto 1^a, según las cuales el fosfito orgánico constituye de 0,02 a 0,15% en peso de la composición total.

820^a.- 7^a.- Las mejoras del punto 1^a, según las cuales la adición de fosfito orgánico consiste en una mezcla de 1 parte de fosfito de didecilfenilo, 1 parte de fosfito de trifenilo y 2 partes de fosfito de difenildecilo.

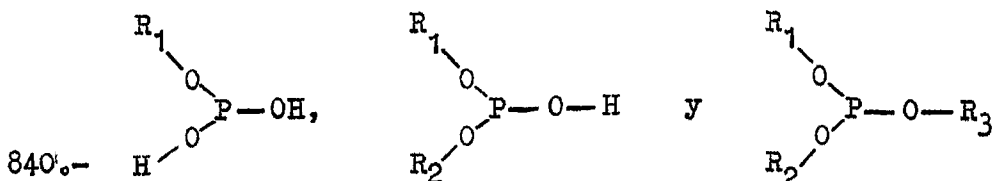
8^a.- Las mejoras del punto 1^a, según las cuales el carboxilato epoxidado es carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-ciclohexano.

825^a.- 9^a.- Las mejoras del punto 1^a, según las cuales el fosfito orgánico es fosfito de trifenilo.

10^a.- Las mejoras del punto 1^a, según las cuales el policarbonato se deriva de 2,2'-bis-(4-hidroxifenil)-propano.

830^a.- 11^a.- Las mejoras del punto 1^a, según las cuales las composiciones incluyen un colorante además del óxido metálico.

835^a.- 12^a.- Un método de reducir sustancialmente la degradación de las propiedades físicas causadas por la adición de un pigmento de óxido metálico a un policarbonato, que comprende añadir de 0,01 a 0,30% en peso de uno o más fosfitos orgánicos al policarbonato, seleccionándose dichos fosfitos orgánicos del grupo consistente en



328295

donde R_1 , R_2 y R_3 son cada uno radicales hidrocarbonados que tienen de 1 a 25 átomos de carbono.

845.- 13.- Mejoras según el punto 11^o, en el cual se añaden de 0, a 0,30% en peso de un carboxilato de dicitcloalcoholo epoxidado a la composición con tal de que la concentración total de fosfito orgánico y de dicitcloalcoholo carboxilato epoxidado no exceda del 0,40%.

14.- Mejoras según el punto 11^o, en el cual el policarbonato se deriva de 2,2'-bis-(4-hidroxifenil)-propano.

850.- 15.- Mejoras según el punto 11^o, en el cual el fosfito orgánico consiste en una mezcla de 1 parte de fosfito de fenildidecilo, 1 parte de fosfito de trifenilo y 2 partes de fosfito de difenildecilo.

855.- 16.- "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE COMPOSICIONES POLIMERAS PIGMENTADAS ESTABLES", todo tal y conforme se describe en la presente memoria, la cual consta de 857 líneas.

Madrid, 23 JUN. 1966

