

351427A



PATENTE DE INVENCION

Le A 10 627-Sp

Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento para la fabricación de cuerpos configurados de policarbonatos con superficies ennoblecidas".

.==.==.==.==.

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

.==.==.==.==.==.

5. Si bien los policarbonatos termoplásticos de elevado peso molecular de fenoles bivalentes absorben en un elevado grado los rayos ultravioletas, ellos mismos son dañados por tales rayos. Estos daños pueden ser evitados ampliamente según la Patente alemana -



- No. 1.194.142, por incorporación de apropiados agentes absorbedores de rayos ultravioletas, por ejemplo determinados derivados de benzofenona o/y de benzotriazol, en policarbonatos previamente ajustados a una condición
5. debilmente ácida; en el caso de una acción de larga duración o de una acción extremadamente fuerte frecuentemente repetida, particularmente en el caso de una acción simultánea de temperaturas elevadas y de humedad, que se
10. presentan bajo circunstancias climáticas especiales, o por ejemplo, en la utilización de cuerpos a modo de cubetas o cubas como cubiertas para fuertes fuentes de luz con una emisión elevada de rayos ultravioletas, sin embargo, esa estabilización contra los rayos ultravioletas no alcanza, dado que la concentración para ella requerida del agente absorbedor en la masa de material sintético no puede ser alcanzada sin dañar simultáneamente la
15. substancia sintética en otro sentido.

- Un recubrimiento de las superficies de cuerpos configurados con revestimientos de una concentración
20. suficientemente eficaz del agente absorbedor de rayos ultravioletas, como ya fué efectuado por aplicación de correspondientes películas de laca o por recubrimiento con correspondientes hojas con un resultado más o menos satisfactorio, aquí no permite llegar a la meta, en vista
25. de que tales revestimientos sobre policarbonatos no resisten a los esfuerzos extremos de la índole arriba indicada, particularmente a los esfuerzos fuertes de cambios de temperatura, a los cuales justamente los policarbonatos son capaces de resistir.

30. En la Patente británica No. 1.029.335 y en la



- Patente belga No. 662.349, ya se ha propuesto tratar las superficies de cuerpos moldeados de policarbonato con dispersiones de agentes absorbedores de rayos ultravioletas en aceite, respectivamente agua. Con ello,
5. el agente absorbedor de rayos ultravioletas ha de penetrar en una cantidad suficiente por difusión en la capa superficial exterior del cuerpo moldeado, a fin de lograr una protección suficiente contra los daños causados por la irradiación de rayos ultravioletas. En la
10. Patente británica se ha declarado (compárase página 4, renglones 66 a 70) que tal ennoblecimiento de las superficies de cuerpos moldeados de policarbonatos se logra solamente mediante tales dispersiones, mientras que con el empleo de soluciones de agentes absorbedores,
15. ocurrirían fisuraciones por tensiones, como ésto generalmente es el caso bajo la acción de disolventes sobre superficies de policarbonatos.

- Puede ser que con ese procedimiento del tratamiento de las superficies de cuerpos configurados de
20. policarbonatos, el cual emplea dispersiones de agentes absorbedores de rayos ultravioletas, se logre conseguir una protección de los cuerpos configurados contra los daños causados por irradiación aunque sea fuerte y duradera de rayos ultravioletas. Pero a la acción simultánea de fuertes rayos ultravioletas y de humedad a
25. temperaturas elevadas, a la larga, los cuerpos configurados así tratados no resisten. Se ha encontrado que la causa de ésto reside en que por ese tratamiento se produce una granulación, vale decir, la porosidad de
30. las superficies.



- Ahora bien, constituyen el objeto de la presente invención cuerpos configurados de policarbonatos termoplásticos de elevado peso molecular de fenoles bivalentes con superficies ennoblecidas por un contenido de agentes absorbedores de rayos ultravioletas, los cuales se caracterizan porque los cuerpos configurados que eventualmente ya contienen agentes absorbedores de rayos ultravioletas, en su capa superficial hasta una profundidad de aproximadamente 5μ hasta 30μ , preferiblemente de aproximadamente 10μ hasta 25μ , están provistas de agentes absorbedores de rayos ultravioletas en una cantidad de aproximadamente 3 a 30 g, preferiblemente de aproximadamente $6 \text{ a } 20 \text{ g/m}^2$ de superficie, y estas superficies están cerradas en forma prácticamente total.
- 5.
- 10.
- 15.

- Gracias al contenido especificado de agentes absorbedores de rayos ultravioletas en las capas superficiales y a las superficies cerradas, queda asegurado que no solamente los cuerpos configurados son protegidos contra una irradiación fuerte y duradera de rayos ultravioletas, sino que también resisten a tal irradiación combinada simultáneamente con una acción duradera de la humedad a temperaturas elevadas hasta aproximadamente $130 \text{ a } 140^{\circ}\text{C}$ sin el peligro de amarillearse y sin pérdida de resistencia al impacto y sin pérdida del brillo que se debe a la superficie cerrada. La posibilidad de utilización de muy larga duración de los cuerpos configurados con superficies ennoblecidas según el invento, aunque bajo extremas influencias exteriores, particularmente en cuanto a una fuerte y duradera irradiación de
- 20.
- 25.
- 30.



rayos ultravioletas se refiere, en el caso dado, puede ser mejorada ulteriormente de tal manera que se ennoblecen según el invento las superficies de tales cuerpos configurados de tales policarbonatos que en forma conocida ya contienen agentes absorbedores de rayos ultravioletas y que fueron preparados por ejemplo según el procedimiento de acuerdo con la ya mencionada Patente alemana No. 1.194.142.

10. Los cuerpos configurados con superficies ennoblecidas por el procedimiento según la invención, en el caso dado, pueden ser deformados posteriormente en caliente según métodos conocidos, por ejemplo según los procedimientos de moldeo por presión, de embutición profunda y de moldeo sobre molde positivo.

15. Los nuevos cuerpos configurados son apropiados para su uso particularmente en los casos en que hay que contar con extremas influencias climáticas, así como por ejemplo para cubrimientos de fuerte fuentes de luz con elevada emisión de rayos ultravioletas, por ejemplo artefactos modernos de alumbrado público, en cuyo caso a la resistencia a los rayos ultravioletas se agregan la falta prácticamente total de colorido, la claridad óptica y la baja absorción de rayos ópticos en la gamma de ondas visibles, por un lado, y la resistencia particularmente elevada al impacto y de ahí la condición prácticamente irrompible de los policarbonatos, por otro lado.

30. Policarbonatos termoplásticos de elevado peso molecular de fenoles bivalentes, en el sentido de la invención, son los policarbonatos conocidos que son



- producidos de fenoles bivalentes, tales como resorcina, hidroquinona, dihidroxidifenilos y particularmente bis-(hidroxifenil)-alcanos, cicloalcanos, sulfonas, sulfóxidos, éteres y sulfuros, eventualmente en mezcla con glicoles, con derivados de ácido carbónico, tales como diésteres y dihalogenuros, eventualmente también con el empleo concomitante de pequeñas cantidades de ácidos dicarboxílicos o de sus derivados formadores de ésteres, y que poseen un peso molecular medio de por lo menos aproximadamente 10 000, preferiblemente de entre 25 000 y 200 000.

Como agentes absorbedores de rayos ultravioletas, apropiados para el procedimiento, a título de ejemplo, pueden mencionarse: derivados de benzofenona, tales como

- 15. 2-hidroxi-4-metoxi-benzofenona,
- 2,4-dihidroxi-benzofenona,
- 2,2'-dihidroxi-4-metoxi-benzofenona,
- 2-hidroxi-4-n-octoxi-benzofenona,
- 20. 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxi-benzofenona,
- 2-hidroxi-4-metoxi-4'-metil-benzofenona,
- como derivados de benzotriazol, tales como
- 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol,
- 2-(2'-hidroxi-5'-ter-butilfenil)benzotriazol,
- 25. 2-(2'-hidroxi-3'-metil-5'-ter-butilfenil)-benzotriazol,
- 2-(2'-hidroxi-5'-ciclohexilfenil)-benzotriazol,
- 2-(2'-hidroxi-3',5'-dimetilfenil)Benzotriazol,
- 2-(2'-hidroxi-5'-ter-butilfenil)-5-cloro-benzotriazol,
- 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-ter-butilfenil)-benzotriazol,
- 30. y derivados de ácido acrílico o de ácido crotónico,



tales como éster metílico de ácido α -ciano-(p-metoxifenil)-crotónico y éster metílico de ácido α -ciano- β -[N-(2-metil-indolinil)]-acrílico.

5. Los cuerpos configurados de acuerdo con la invención con las superficies ennoblecidas caracterizadas, pueden ser fabricados, por ejemplo de tal manera que los cuerpos configurados son tratados en la forma conocida con una dispersión de un agente absorbedor de rayos ultravioletas y luego los poros de las superficies son cerrados, por ejemplo por exposición de los cuerpos a una llama o por un hinchamiento leve de las superficies con disolventes apropiados y la evaporación del disolvente.

10. Un procedimiento particularmente ventajoso que en sí combina de cierto modo la impregnación de las capas superficiales con los agentes absorbedores por tratamiento con correspondientes dispersiones, y el cierre de los poros por hinchamiento pasajera de las superficies, según la invención, consiste en que los cuerpos configurados eventualmente templados previamente y ya conteniendo eventualmente agentes absorbedores de rayos ultravioletas, son sumergidos a la temperatura ambiente durante aproximadamente 5 a 60 segundos en una solución conteniendo aproximadamente 2,5 a 10% en peso de un agente absorbedor de rayos ultravioletas en una mezcla con 1 parte en peso de 1,2-dicloropropano y aproximadamente 1 a 25 partes en peso de benzol, y en que se deja escurrirse la solución en exceso o en que aproximadamente 150 a 300 cm³ de tal solución por m² de superficie de los cuerpos configurados son aplicados a las su-

15.

20.

25.

30.



perficies y entonces el disolvente es eliminado por evaporación.

5. Se ha encontrado que por la selección de justamente esta combinación de disolventes y por las condiciones de tratamiento especificadas, la profundidad de penetración de las soluciones es de aproximadamente 5 a 30 μ , preferiblemente de aproximadamente 10 a 25 μ , penetrando el agente absorbedor disuelto de rayos ultravioletas por difusión en la capa superficial y quedando el mismo fijado en dicha capa, disuelto en el policarbonato, sin cristalizarse en la evaporación del disolvente.

10. Esta profundidad de penetración es suficientemente grande para asegurar que el agente absorbedor de rayos ultravioletas ya no puede ser removido mecánicamente, por ejemplo fregándose las superficies o limpiándose las mismas con un trapo, pero por otra parte, no es suficientemente grande para provocar fisuras por tensiones.

15. La aplicación de la solución de agente absorbedor a las superficies de los cuerpos configurados en las cantidades indicadas puede ser efectuada según métodos usuales, por ejemplo por riego o pulverización o por aplicación mediante cilindros.

20. El templado en si conocido de los cuerpos configurados antes del tratamiento según la invención, es recomendable en el caso de tales cuerpos configurados, en los cuales desde su producción existen fuertes tensiones interiores.

25. EJEMPLO 1



5. Una placa producida por extrusión de bisfenol-A-policarbonato (A = bis-(para-hidroxifenil)-bimetilmetano) con una viscosidad relativa de 1,320 - medida en una solución de 0,5 g de sustancia en 100 ml de cloruro de metileno a 25°C - y de las medidas de 300 x 300 x 4 mm, es sumergida durante 30 segundos en una solución de 1 parte por peso de 1,2-dicloropropano y de 10 partes en peso de benzol, en la cual está disuelto un 5% por peso de 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-ter-butilfenil)-benzotriazol, calculado sobre la cantidad de disolvente.

10. Después de escurrirse la solución en exceso, se seca la placa durante una hora a 70°C. La superficie de la placa es altamente brillante y claramente transparente.

15. De esta placa se cortan cuerpos de ensayo para hacer los ensayos de envejecimiento y los ensayos de resistencia mecánica. Los resultados de los ensayos demuestran que, después de la exposición a la intemperie tropical durante 2 años, respectivamente después de la exposición durante 3000 horas a la intemperie en un aparato productor de clima artificial, respectivamente después de la exposición durante 2000 horas a la iluminación con una lámpara de vapor de mercurio de elevada presión de 250 vatios a una distancia de 5 cm y a una humedad relativa de un 70%, no se había producido un amarilleamiento, ni una pérdida del brillo superficial. Quedan inalterados los valores de la resistencia al impacto.

20.

25.

EJEMPLO 2

30. De una placa de 3 mm de espesor producida por extrusión de bisfenol-A-policarbonato con una viscosidad relativa de 1,330, se produce mediante el procedimiento



- de embutición profunda una pantalla de las medidas de 50 x 60 x 15 cm para artefactos de alumbrado público. Se temple la pantalla durante una hora a 130°C y, después del enfriamiento, se la sumerge durante 30 segundos en una solución consistente en 1 parte por peso de 1,2-dicloropropano y 14 partes por peso de benzol, cuya solución contiene disuelto un 3,5% en peso de 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-ter-butilfenol)-benzotriazol, calculado sobre la cantidad de disolvente. Una vez sacada del baño de inmersión, la solución restante adherente a la pantalla es arrojada por centrifugación y la pantalla es secada durante una hora a 70°C. Subsiguientemente se la monta sobre un artefacto de alumbrado público que tiene dos lámparas de 250 vatios de vapor de mercurio de alta presión. Al cabo de dos años de uso, la pantalla no muestra ni un amarilleamiento, ni una pérdida del brillo superficial, de la transparencia y de la resistencia al impacto.

EJEMPLO 3

- Una caja producida por el procedimiento de inyección por presión de bisfenol-A-policarbonato teñido de blanco con un 1,5% por peso de rutilo con una viscosidad relativa de 1,300, de las medidas de 50 x 40 x 20 cm, es templada durante una hora a 130°C, y subsiguientemente sobre la misma se pulveriza una solución consistente en 1 parte por peso de 1,2-dicloropropano y 18 partes por peso de benzol, en la cual está disuelto un 3% en peso de 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, calculado sobre la cantidad de disolvente. La aplicación corresponde a una cantidad de 200 cm³ de solución por m²



- de superficie. Después del secamiento durante 4 horas al aire a la temperatura ambiente se expone la caja a la intemperie durante 3 años. Al cabo de este tiempo no se produjo ni un amarilleamiento, ni una pérdida del brillo de la superficie. Una caja de la misma índole no tratada posteriormente demuestra, al cabo de este tiempo de intemperie, un fuerte amarilleamiento de la superficie y una considerable pérdida del brillo.

EJEMPLO 4

10. Una placa producida por extrusión de bisfenol-A-polycarbonato de una viscosidad relativa de 1,32 de las medidas de 60 x 80 x 3 mm, es sumergida durante 15 segundos en una solución consistente en 1 parte por peso de 1,2-dicloropropano y 8 partes por peso de benzol, la cual contiene un 3,5% en peso de 2,2'-dihidroxi-4-n-octoxi-benzofenona, calculado sobre la cantidad de disolvente. La placa así tratada es secada durante 30 minutos a 50°C y durante 30 minutos a 70°C.

20. Esta placa, después de su calentamiento infrarrojo a 190°C, es moldeada según el procedimiento de embutición profunda como para formar una pantalla a modo de caja de las medidas de 45 x 65 x 10 cm para artefactos de luz. Después de rebordarse el borde de la caja, la misma es montada sobre un artefacto de alumbrado público, provisto de dos lámparas de 250 vatios de vapor de mercurio de alta presión. Al cabo de tres años de uso, la pantalla del artefacto no demuestra ni un amarilleamiento, ni una pérdida del brillo de la superficie y de la resistencia al impacto.

30.

N O T A

351427



- 12 -

-9 H

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Alemania con el nº F 51 762 IVc/39b de 9 de Marzo de 1967, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CUERPOS CONFIGURADOS DE POLICARBONATOS CON SUPERFICIES ENNOBLECIDAS", caracterizándose por lo siguiente:
5. 1.- Procedimiento para la fabricación de cuerpos configurados de policarbonatos con superficies ennoblecidas, mediante incorporación de agentes absorbedores de rayos ultravioletas en las capas superficiales de los
 10. citados cuerpos configurados, caracterizado porque los mencionados cuerpos configurados eventualmente templados y que contienen eventualmente agentes absorbedores de rayos ultravioletas, se sumergen, a la temperatura ambiente, durante aproximadamente 5 a 60 segundos, en una solución que contiene de un 2,5 a un 10% en peso aproximadamente de agentes absorbedores de rayos ultravioletas en
 15. una mezcla de 1 parte en peso de 1,2-dicloropropano y de 1 a 25 partes en peso aproximadamente de benzol, y a continuación se deja escurrir la solución en exceso.
 20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
 - 25.
 - 30.



racterizado porque se aplica de 150 a 300 cm³ aproximadamente de la citada solución por m² de superficie de los cuerpos configurados y a continuación se elimina el disolvente por evaporación.

5. 3.- Procedimiento para la fabricación de cuerpos configurados de policarbonatos con superficies ennoblecidas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

29 MAR. 1966

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

A. SOMMERSCHNIGER Y MODELL
Firmado: F. Hernández Ruiz