

386991



PATENTE DE INVENCION

Ref: Mo 11 67-Sp.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE 08
SUBCLASE F

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la preparación de policarbonatos estabilizados.

=====

Solicitante: MOBAY CHEMICAL COMPANY, entidad norteamericana, residente en Pittsburgh, Pa, EE.UU. de A.

=====

La presente invención se refiere a una mezcla que contiene policarbonato bromado y a un procedimiento para su obtención.

Los policarbonatos aromáticos son materiales conocidos, usuales en el mercado, con una gran varie-



5. dad de posibilidades de aplicación en la industria de los materiales sintéticos. Se pueden obtener por reacción de un fenol bivalente, por ejemplo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (en general y a continuación denominado "bisfenol-A") con un derivado del ácido carbónico, por ejemplo fosgeno, en presencia de aceptor de ácido. Los policarbonatos han demostrado ser, en general, ventajosos para la obtención de fibras, láminas y cuerpos moldeados, ya que por lo general tienen una gran estabilidad frente a los ácidos minerales, se pueden moldear con facilidad, son fisiológicamente compatibles y resistentes al ensuciamiento.

10. Los policarbonatos tienen excelentes propiedades físicas y mecánicas, así como una alta resistencia al desgarrar y al choque, resistencia al calor y estabilidad dimensional, por lo que son superiores a todos los demás materiales sintéticos termoplásticos. Además los policarbonatos se consideran en general como autoextinguibles, es decir que se extinguen por sí mismo aproximadamente 20 segundos después de retirar la llama que provoca su combustión. Sin embargo quedan aún diferentes fines de empleo comerciales en los cuales la estabilidad térmica del polímero, manteniendo las excelentes propiedades físicas y mecánicas, han de sobrepasar la clasificación de autoextinguible descrita anteriormente.

15. Para obtener un policarbonato más estable a la combustión se ha propuesto el empleo, como aditivo, de agentes inorgánicos inhibidores de la combustión, por ejemplo óxido de antimonio. Se ha demostrado, sin embargo, que tales aditivos degradan el policarbonato excesivamente durante los tratamientos de moldeo, tal como ocurre con los aditivos halogenados y similares. Además, estos aditivos se han de emplear en

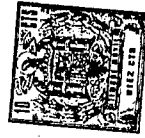
20.

25.

30.

386991

- 3 -



grandes cantidades e incluso entonces no es suficiente su efecto para mejorar la resistencia del polímero frente a elevadas temperaturas de combustión.

5. Por otra parte se ha propuesto aumentar la estabilidad a la combustión de las resinas de policarbonatos moldeables empleando fenoles bivalentes halógeno-sustituídos para la obtención del polímero. Por desgracia, tales policarbonatos requieren temperaturas de elaboración tan elevadas que, comercialmente, no entran en consideración para la fabricación de cuerpos moldeados.
10. También se ha propuesto preparar copolímeros de carbonato de tetrahalogenobisfenol-A y bisfenol-A. Aunque la proporción molar del bisfenol halogenado en el copolímero no es muy reducida, los copolímeros obtenidos requieren temperaturas de elaboración tan altas, que no resultan adecuadas para el moldeo.
15. Por otra parte, la estabilidad a la combustión de los copolímeros con una proporción reducida en unidades de bisfenol halogenado no es mejor que la de un bisfenol-A-policarbonato homopolímero. Además, los copolímeros de tetrahalógeno-bisfenol-A y bisfenol-A tienen malas propiedades de flexibilidad.
20. Las mezclas de policarbonatos homopolímeros, sin halogenar, y tetraclorobisfenol-A-policarbonatos homopolímeros, tal y como se han descrito en la patente US 3 038 871 y las mezclas de policarbonatos homopolímeros, sin halogenar, con copolímeros de tetrabromobisfenol-A y otros fenoles, glicoles,
25. ácidos carboxílicos y similares, tal y como se describen en la patente US 3 334 514 y otras mezclas diferentes de bisfenol-A-policarbonatos homopolímeros, halogenados, ya han sido propuestos para eliminar las dificultades antes descritas. Se ha demostrado, sin embargo, que las mezclas de bisfenol-A-poli
- 30.



5. carbonatos con tetrahalógeno-bisfenol-A-policarbonatos, debido a sus elevadas temperaturas de elaboración son inadecuadas igualmente para el moldeo térmico y solo se pueden emplear para la fabricación de láminas mediante la colada de una solución. También se ha descubierto que los copolímeros de bisfenol-A-y bisfenoles halogenados son inadecuados incluso para la obtención de láminas según el proceso de colada de solución, ya que tienen una flexibilidad muy mala.

10. Cuando se emplea una mezcla de policarbonatos homo- y copolímeros, halogenados, que contiene un halógeno menos activo que el cloro, por ejemplo bromo, no se necesitan temperaturas de elaboración tan altas como para la elaboración de homo- y copolímeros que contienen cloro. Por el contrario, el átomo de bromo mas fácil se disocia bajo las condiciones de elaboración del policarbonato con más facilidad y degrada fuertemente el polímero y le hace comercialmente inservible, también en los casos en que la concentración del copolímero halogenado es muy reducida en la mezcla, es decir, cuando no está en concentración suficiente para lograr una resistencia eficaz contra las llamas. Por lo tanto no se disponía de un medio satisfactorio para mejorar la resistencia a la combustión de los policarbonatos, sin perjudicar algunas de las restantes propiedades deseables.

15. El objeto de la presente invención es crear una mezcla que contenga policarbonato bromado que no tenga los inconvenientes arriba mencionados, y que, por ejemplo, se pueda elaborar empleando los procedimientos de moldeo convencionales a piezas moldeadas, que a la vez que mantienen las excelentes propiedades físicas, químicas y mecánicas muestre una resistencia a la combustión mejorada a elevadas temperaturas de

20.

25.

30.



inflamación y que, bajo las condiciones de la elaboración, no desprendan bromos.

5. Esto se logra por una mezcla según la presente invención que, para la protección contra la mencionada disociación de los átomos de bromo, contiene carbonato de bario, de estroncio o de calcio.

10. Los sorprendentes resultados que se pueden lograr con la mezcla de la presente invención se han representado gráficamente en los dibujos, los cuales muestran, en la figura 1 la influencia de los distintos carbonatos de metal alcalino-térreo sobre la viscosidad de fusión "Instron" del polímero 1 de los ejemplos; en la figura 2 la influencia de distintas concentraciones de carbonato de bario sobre la viscosidad de fusión "Instron" del polímero 1 de los ejemplos;

15. la figura 3 la influencia de la adición variable de estabilizadores sobre la viscosidad de fusión "Instron" de cuerpos moldeados turbios, opacos de polímero 1 de los ejemplos;

20. la figura 4 la influencia de la adición variable de estabilizadores sobre la viscosidad de fusión "Instron" de cuerpos moldeados túrbios opacos del polímero 1 de los ejemplos;

25. la figura 5 la influencia de adición variable de estabilizadores sobre la viscosidad de fusión "Instron" del polímero 2 de los ejemplos;

30. la figura 6 los valores de estabilidad de fusión "Instron" para el polímero 3 de los ejemplos con y sin la adición de carbonato de bario.

- En estas figuras se representa, en abscisas el tiempo en minutos y, en ordenadas viscosidad en fundido, expresada



en poises 10^{-4} (medida a $300^{\circ}\text{C}/72 \text{ sec.}^{-1}$).

5. En la figura 1, la curva marcada con \triangle representa el comportamiento del polímero mas 0,3 % de Na_2CO_3 ; la curva marcada con \square representa el comportamiento del polímero mas 0,3 % de MgCO_3 ; la curva marcada con O representa el comportamiento del polímero mas 0,3 % de SrCO_3 ; la curva marcada con o representa el comportamiento del polímero mas 0,33% de CaCO_3 ; y la curva marcada con X representa el comportamiento del polímero con 0,3 % de BaCO_3 .

10. En la figura 2 la curva marcada con \square representa el comportamiento del polímero mas 0,01 % de BaCO_3 ; la curva marcada con \triangle representa el comportamiento del polímero mas 0,05 % de BaCO_3 ; la curva marcada con O representa el comportamiento del polímero mas 0,1 % de BaCO_3 ; la curva marcada con X representa el comportamiento del polímero mas 0,3 % de BaCO_3 y la curva marcada con 0 representa el comportamiento del polímero mas 0,2 % de BaCO_3 .

20. En la figura 3 la curva marcada con \triangle , de trazos, representa el comportamiento de polímero mas 0,1 % de BaCO_3 mas 0,1 % de fosfito de fenil neopentilo (PNPP); la curva de trazos marcada con O representa el comportamiento del polímero mas 0,5 % de BaCO_3 mas 0,1 % de fosfito de fenil neopentilo; la curva marcada con O representa el comportamiento del polímero mas 0,3 % de BaCO_3 y 0,2 % de fosfito de fenil neopentilo; la curva marcada con X representa el comportamiento del polímero mas 0,2 % de fosfito de fenil neopentilo; la curva continua marcada con O representa el comportamiento del polímero sin estabilizar; la curva marcada con \square representa el comportamiento del polímero mas 0,3 % de fosfito de fenil neopentilo y 0,5 % de BaCO_3 ; la curva marcada con \blacktriangle repre-

25.

30.

386991

- 7 -



5. senta el comportamiento del polímero mas 0,3 % de fosfito de fenil neopentilo y 0,1 % de $BaCO_3$ y la curva marcada con \square representa el comportamiento del polímero mas 0,3 % de $BaCO_3$.

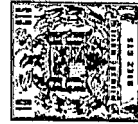
10. En la figura 4, la curva marcada con \bullet representa el comportamiento del polímero mas 0,1 % de difosfito de di-isoo deoil pentaeritritilo (DIPD) y 0,5 % de $BaCO_3$; la curva marcada con X representa el comportamiento del polímero mas 0,2 % de DIPD mas 0,3 % de $BaCO_3$, la curva marcada con O representa el comportamiento del polímero mas 0,1 % de DIPD y 0,1 % de $BaCO_3$; la curva marcada con \triangle representa el comportamiento del polímero mas 0,3 % de DIPD y 0,5 % de $BaCO_3$; la curva marcada con \square representa el comportamiento del polímero mas 0, % de DIPD y 0,1 % de $BaCO$; la curva marcada con \square representa el comportamiento del polímero mas 0,3 % de $BaCO_3$.

15. En la figura 5 la curva marcada con X representa el comportamiento del polímero 2 sin estabilizar; la curva marcada con \bullet representa el comportamiento del polímero 2 mas 0,3 % de $BaCO_3$; la curva marcada con \triangle representa el comportamiento del polímero 2 mas 0,2 % de fosfito de fenil neopentilo (PNPP) y 0,5 % de $BaCO_3$; la curva marcada con O representa el comportamiento del polímero 2 mas 0,2 % de PNPP y 0,3 % de $BaCO_3$.

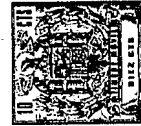
20. En la figura 6 la curva marcada con \bullet representa el comportamiento del polímero 3 mas 0,5 % de $BaCO_3$ y la curva marcada con X representa el comportamiento del polímero 3 sin estabilizar.

25. Si bien los estabilizadores de carbonato se pueden agregar a la mezcla de la presente invención en cantidades arbitrarias se ha demostrado en general que la concentración

30.



- más eficaz se encuentra entre un 0,01 y un 5 % en peso, referido al peso total del policarbonato. Esta concentración es eficaz hasta que la concentración en policarbonato halogenado en la mezcla sea muy alta o que esté presente un 100 % de homopolímero de policarbonato halogenado. Aunque, en caso deseado, se pueden emplear mayores concentraciones de estabilizadores de carbonato en la mezcla de la presente invención, ya que no perjudican las propiedades del polímero y por esta razón se pueden emplear sin perjuicio alguno, se ha demostrado que las concentraciones elevadas no son mucho más eficaces. El efecto de diferentes concentraciones del estabilizador de carbonato, por ejemplo, del carbonato de bario sobre la mezcla de la presente invención se ha representado gráficamente en la figura 2.
5. Si bien los resultados que se logran con la mezcla de la presente invención son verdaderamente sorprendentes, no se puede explicar el mecanismo y la teoría de los efectos de la enseñanza evidenciada. Los resultados logrados son además verdaderamente inesperados ya que los carbonatos de otros
10. miembros del mismo grupo del sistema periódico, en los cuales están encuadrados el bario, estroncio y calcio, no muestran un efecto igual o similar. En relación con esto se evidencia gráficamente en la figura 1 que mientras el carbonato de bario, de estroncio y de calcio, en efecto, producen el particular efecto de estabilización aquí descrito, el carbonato
15. de sodio conduce a un aumento de la viscosidad de la fusión de 1,51 a $2,35 \times 10^{-4}P$, medido después de 5 y 35 minutos en el aparato "Instron" a $300^{\circ}C$ que durante toda la duración del ensayo se mantiene invariable en este valor elevado. Evidentemente el carbonato sódico provoca una prolongación de cade-
- 20.
- 25.
- 30.



5. na o reticulación, de lo cual resulta la alta viscosidad. El carbonato de magnesio, por otra parte, degradaba totalmente el polímero. El polímero halogenado, sin la adición del estabilizador según la presente invención, se descomponía tal y como se desprende de los puntos unidos por la línea discontinua. El mismo resultado está representado en la figura 6, que muestra la influencia estabilizadora del carbonato de bario sobre el polímero 3 de los ejemplos.

10. Se ha descubierto que con la mezcla de la presente invención, bien contenga solo un homo- o copolicarbonato bromado, una mezcla de homopolicarbonatos o de homo- y copolicarbonatos, se evita totalmente la degradación que, bajo las condiciones de elaboración, inevitablemente se presenta debido a la disociación de bromo. Por lo demás, los estabilizadores de carbonato no perjudican las ventajosas propiedades de
15. los policarbonatos ni tampoco las reducen, sino que ejercen un efecto sinérgico sobre las mezclas de policarbonato halogenado y en especial sobre los policarbonatos bromados cuando se emplean junto con estabilizadores de fosfito, por ejemplo, los descritos en las patentes US 3.205.269; 3.305.520; 20. 3.342.767; 3.398.115; 2.867.594; 3.398.115 (sol. de pat. US 654 693) y la patente canadiense 646.424.

25. Se ha demostrado que al emplear una cantidad estabilizante de un fosfito, por ejemplo 5,5-dimetil-1,3,2-dioxafosforindeno, un éster orgánico de ácido fosforoso, un trialquil-, triaril- ó tri-(alquil-aril)-fosfito mixto y similares, especialmente trifenil-, tri-(nonilfenil)-, fenil-dicedil-fosfito, pentita, los neopentilfosfitos, diisodecil-pentaeritritil-difosfito, dipentita y similares, junto con uno de los
30. estabilizadores de carbonato a emplear en la mezcla de la pre



- sente invención, especialmente carbonato de bario, se logra una mejora de las propiedades del policarbonato que sobrepasa ampliamente la suma del efecto derivados de cada uno de estos dos estabilizadores individuales. En especial se presentan resultados sinérgicos en una estabilidad de color mejorada y elaboración mejorada, especialmente a temperaturas elevadas y bajo fuertes esfuerzos de cizallamiento al prensar en moldes piezas moldeadas complicadas, especialmente de los lugares delgados de las mismas.
- 5.
10. Cuando los estabilizadores de carbonato se emplean junto con estabilizadores de fosfito, especialmente fenilneopentilfosfito o diisododecilmontaeritritil-difosfito se logra una mezcla de policarbonato que, sin variar el color o degradación del peso molecular, se puede elaborar también bajo las mas severas condiciones de moldeo. El hecho de que este resultado es debido a un efecto sinérgico se desprende tanto de los ejemplos siguientes como también del hecho de que los fosfitos son conocidos como estabilizadores de calor para las mezclas de policarbonatos y aquí se demostró que los carbonatos a emplear en la mezcla de la presente invención son adecuados para estabilizar un policarbonato contra los efectos disociadores del bromo. Cuando, sin embargo, los fosfitos se emplean junto con los carbonatos estabilizan la mezcla de la presente invención, no solo contra el calor y la protegen contra las influencias del bromo, sino que le imprimen a la mezcla de policarbonato estabilidad al color y elaborabilidad incluso las más severas condiciones de temperatura y esfuerzo de cizallamiento, que en otro caso destruirían al polímero. Como no se conoce que los aditivos de fosfito ni de carbonatos se impriman a cualquier polímero, y
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- mucho menos a un policarbonato, tales propiedades de estabilidad, es absolutamente inesperado que los fosfitos y los carbonatos, en el sistema estabilizador de la mezcla de la presente invención, impriman a esta en efecto propiedades de color y de elaboración considerablemente mejoradas a lo que hasta ahora era el caso. Es por lo tanto evidente que los carbonatos, en la mezcla de la presente invención, además de evitar los grandes inconvenientes que se presentan al emplear mezclas de policarbonato halogenado, son capaces, en combinación con fosfitos, especialmente diisodecil-pentaeritritil-difosfito, nonilneopentil-fosfito y dipentita, de producir un efecto sinérgico.
- Adicionalmente a lo arriba expuesto es también evidente que los carbonatos en la mezcla de la presente invención ejercen su efecto único sobre los policarbonatos bromados independientemente de la presencia de otros estabilizadores, tal como por ejemplo estabilizadores de ultravioleta, tal como se describe en la patente US 3.367.958; estabilizadores de hidrólisis, tal como se describe en la patente US 3.404.122; mezclas de policarbonato modificadas, tal como se describe en la patente US 3.294.871; y similares. Es también evidente que los carbonatos en la mezcla de la presente invención ejercen un efecto particular tanto si el policarbonato no es celular, tal como se describe en las patentes US 3.208.365 y 2.999.835, o sea espumado, tal como se describe en las patentes US 3.290.261. Además, las mezclas que contienen policarbonato bromado que adicionalmente contienen también aditivos halogenados, tal como se describe por ejemplo en las patentes US 3.365.517 y 3.357.942 y similares, se pueden estabilizar mediante el empleo de las mezclas de la presente invención.



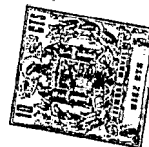
- Aún cuando la mezcla de policarbonato se componga de una mezcla de policarbonato, que no contiene bromo, con un homopolímero que contiene bromo completamente de un policarbonato que contiene bromo, tal como se describe en las patentes US 3.413.266; 3.422.065; 3.340.229; 326.855 y 3.326.854, los estabilizadores de carbono ejercen en la mezcla de la presente invención, a pesar de todo, su efecto peculiar. Sin embargo se ha descubierto que a pesar de que los estabilizadores de carbonato en la mezcla de la presente invención producen resultados superiores y extraordinariamente inesperados con relación al efecto disociador de los átomos de bromo contenidos en el policarbonato mismo, tales resultados no se logran si el halógeno no es introducido por el mismo polímero. Por ejemplo, el polímero no se estabiliza contra el efecto disociador del bromo que se alimenta a través de un aditivo, por ejemplo, tribromuro de fosfato y similares.
- Los estabilizadores de carbonato se pueden adicionar a la mezcla de la presente invención en forma arbitraria que garantice su distribución íntima en toda la mezcla. Por ejemplo, se puede mezclar policarbonatos pulverulentos o granulados con los estabilizadores de carbonato según cualquiera de los distintos métodos empleados para la incorporación de agentes plastificantes y de relleno o carga en los polímeros termoplásticos, por ejemplo, mediante cilindros mezcladores, amasadores, mezcladores "Banbury" extrusionadoras y cualquier otro dispositivo conocido. La mezcla resultante se puede seguir elaborando entonces en forma convencional conocida para la elaboración de materiales sintéticos termoplásticos. La mezcla se puede moldear mediante colada por inyección, laminación, colada o extrusión. Adicionalmente se pueden agregar



5: los estabilizadores de carbonato a una solución del policarbonato durante su fabricación o a una fusión de policarbonato. Se pueden agregar también a los componentes para la obtención del policarbonato durante su preparación en cualquier momento deseado. Cuando en la mezcla según la presente invención el sistema estabilizador anteriormente descrito de un estabilizador de carbonato y un estabilizador de fósforo adicional, por ejemplo fenilneopentilfosfito o diisododecil-pentaciltritol-difosfito o similares, se puede agregar este sistema a la mezcla de policarbonato como anteriormente se ha descrito, ya que los compuestos fosforosos utilizables por lo general también son solubles en policarbonatos.

10. Es de tener en consideración que la mezcla según la presente invención, además del estabilizador de carbonato o bien el sistema de estabilizador antes descrito, puede contener otros aditivos, por ejemplo, lubricantes, antioxidantes, colorantes, pigmentos, materiales de carga y similares. Se pueden emplear arbitrariamente estos aditivos conocidos, por ejemplo, pigmentos, tales como pigmentos de enturbiamiento blancos, tales como óxido de plomo, de cinc, de titanio y de antimonio; pigmentos inorgánicos rojos, marrón-rojizos, y marrones de diferentes óxidos de hierro; amarillo de cadmio, rojo y rojo-amarronado de cadmio, tales como los sulfoseleniuros de cadmio, sulfuros de cadmio y similares; pigmentos verdes; pigmentos azules, tales como azul de hierro y de ultramarino; hollín; negro de óxido de hierro y similares.

15. Pigmentos especialmente adecuados son, por ejemplo, "azul pigmento" 15 C.I. 74160, "diluted Black-PDS" 161 B-192 (Kohnstamm), "Solventviolett" 13 C.I. 60725, amarillo 37 C.I. 20. 77199, rojo de cadmio C.I. 77196, "Croton" tonificador verde 25. 30.



5. sólido 4D-3600 (Harshaw Chemical Co.), "Amoplast" amarillo GHS (Drakenfeld), PDS 987 "Thermaz" negro-azul (Kohnstamm), azul marino (Drakenfeld), rojo escarlata 10177 (Drakenfeld), rojo escarlata 10051 (Drakenfeld), pigmentos ftalocianínicos, tales como por ejemplo ftalocianina de cobre ("Monastral" azul sólido B ó "Azul heliógeno" EA), Ftalocianinas de cobre cloradas (Monastral" verde sólido C ó "verde heliógeno" GA), ftalocianinas de cobre sulfonadas, ftalocianinas libres de metal ("Monastral" azul sólido G) y derivados de ftalocianina,
10. en los cuales uno o varios de los átomos de hidrógeno exteriores están sustituidos por otros grupos, tales como halógeno, alquilo, arilo, amino, nitro, amino sustituido, sulfo, carboxi, alcoxi, ariloxi, tiociano y similares.
15. Todo policarbonato obtenido en forma arbitraria conocida se puede emplear en las mezclas de la presente invención. El policarbonato puede haber sido obtenido de un dihidroxi-diarilalcano y fosgeno o de un diéster de un ácido carboxílico, tal como por ejemplo se ha descrito en las patentes canadienses 578 588; 578 975; 594 805 y las patentes US 3.028 365
20. y 2.999.835. Otros procedimientos de obtención para los policarbonatos que se pueden emplear en las mezclas de la presente invención se describen, por ejemplo, en "Policarbonatos" de William F. Christopher y Daniel W. Fox y también se evidencian en las patentes US ya mencionadas y en las siguientes:
25. 2.999.846; 3.153.008; 3.215.668; 3.187.065; 2.970.131; 2.964.794; 2.991.273; 3.094.508; 3.215.667; 3.277.740; 3.248.414; 3.148.172; 3.380.965; 3.014.891; 3.320.211; 3.277.055; 3.280.078; 3.271.368; 3.271.367; 3.261.808 y 3.251.803.
30. Las mezclas según la presente invención son adecuadas



- para su aplicación en cualquier finalidad de empleo para las cuales entran en consideración los policarbonatos y especialmente en aquellos casos en los que se exige una mayor estabilidad a la combustión. Por ejemplo se pueden emplear las mezclas de la presente invención para la fabricación de máscaras, placas de decoración interior, componentes estructurales para revestimientos interiores de aviones, equipos eléctricos, por ejemplo, listones de bornas; revestimientos de pared y similares.
- 5.
10. A continuación se describe la preparación de cuatro policarbonatos diferentes denominados como polímeros 1-4. Las indicaciones de partes y porcentajes se refieren, donde no se indica otra cosa, al peso.
15. Como polímero 1 se preparó un copolicarbonato de 4,5 mol-% de tetrabromobisfenol-A y 95,5 mol-% de bisfenol-A de la manera siguiente:
20. 492,5 partes de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol-A) (2,16 moles) y 55,5 partes de 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano (tetrabromo-bisfenol-A) (0,102 moles) y 3,4 partes de p-terc.-butilfenol se suspenden en 1958 partes de agua y se agita bien en un matrás de tres cuellos con tubo para la introducción de gas y un tubo goteador para la introducción de líquido. Después de insuflar nitrógeno durante 15 minutos se elimina el oxígeno de la suspensión y después se agregan 361,6 partes de una solución acuosa al 50 % de hidróxido sódico. El matrás de reacción se enfría desde fuera a 25°C y se introducen después, bajo agitación, 1149 partes de cloruro metilénico. Se introduce fosgeno bajo agitación en la mezcla de reacción de manera que esta recoja en el plazo de 100 minutos 268,5 partes (2,71 moles) de COCl₂.
- 25.
- 30.



- Simultaneamente con el comienzo de la fosgenación se gotea lejía sódica acuosa al 50 % en la mezcla de reacción de manera que esta recoja, en el plazo de 80 minutos, 109 partes de la misma. La temperatura se mantiene durante la reacción de fosgenación mediante enfriamiento desde fuera a 25°C. Terminada la fosgenación la suspensión de reacción se pasa a un mezclador donde se agregan aproximadamente 2 partes de trietilemina y la mezcla se elabora hasta la formación de una masa pesada. La masa obtenida se lava, para retirar el electrolito, con ácido fosfórico y después con agua. El policarbonato así obtenido se separa como polvo seco y muestra una viscosidad relativa de 1,3, determinado a 25° con una solución de 0,5 partes de polímero en 100 cc de cloruro metilénico. El copolímero contiene de 5 a 5,3 % de bromo.
5. Como polímero 2 se preparó un copolicarbonato de 10 mol-% de tetrabromo-bisfenol-A y 90 mol-% de bisfenol-A de la manera siguiente:
10. Se repite el procedimiento de preparación para el polímero con la excepción de que 464,3 partes de bisfenol-A (2,03 moles), 125,1 partes de tetrabromo-bisfenol-A (0,23 moles) y 3,38 partes de p-terc.butilfenol se suspenden en 1958 partes de agua.
15. El polímero obtenido tiene una viscosidad relativa de 1,28, determinado como anteriormente se ha descrito, y un contenido de un 11 a un 12 % de bromo.
20. El polímero 3 se preparó a partir de copolicarbonato de 19 mol-% de tetrabromo-bisfenol-A y 81 mol-% de bisfenol-A de la manera siguiente:
25. Se repite el procedimiento de obtención para el polímero 1 con la excepción de que 417,2 partes de bisfenol-A
- 30.



(183 moles) y 233,9 partes de tetrabromo-bisfenol-A (0,43 moles) se suspenden en 1958 partes de agua.

El polímero obtenido tiene una viscosidad relativa de 1,25, determinado como anteriormente se ha descrito y contiene de un 18 a un 19 % de bromo.

5.

El polímero 4 se obtuvo de la manera siguiente:

10.

454 partes de 4,4'-dihidroxidifenil-2,2-propano y 9,5 partes de p-terc.butilfenol se suspenden en 1,5 litros de agua y se agita bien en un matraz de tres cuellos mientras, por insuflado de nitrógeno durante 15 minutos, se retira el oxígeno de la mezcla. Después se agregan 355 partes de una solución acuosa al 45 % de hidróxido sódico y 1000 partes de cloruro metilénico. La mezcla se enfría a 25°C y manteniendo esta temperatura, mediante enfriamiento, se introducen en el plazo de 120 minutos, 237 partes de fosgeno en forma homogénea. 15 ó bien 30 minutos después de comenzar la introducción del fosgeno se agregan cada vez 75 partes de una solución acuosa al 45 % de hidróxido sódico. A la solución obtenida se agregan 1,6 partes de trietilamina y la mezcla se agita aún durante otros 15 minutos. Se forma una solución altamente viscosa cuya viscosidad se ajusta mediante adición de cloruro metilénico y después se separa la fase acuosa. La fase orgánica se lava con agua hasta estar libre de sal y álcalis. De la solución lavada se obtiene el policarbonato y se seca. El policarbonato obtenido muestra una viscosidad relativa de 1,32, medido a 20°C en una solución al 0,5 % del polímero en cloruro metilénico, lo que corresponde a un peso molecular de 34.000 aproximadamente.

15.

20.

25.

30.

Con los polímeros 1 - 4 obtenidos en la forma que se acaba de describir y las mezclas de polímero preparadas a par



tir de ellos según las tablas I-III a continuación, se efectuaron ensayos para determinar las propiedades reológicas y físicas y la estabilidad a la combustión, cuyos resultados se mencionan asimismo en las tablas I-III.

5. Los ensayos efectuados con los distintos polímeros y mezclas de los mismos se realizaron en la forma siguiente:

Determinación de la estabilidad a la fusión a 300°C.

10. La comprobación según "Instron" determina la viscosidad de fusión ($P \times 10^{-4}$) después de 5, 35 y 65 minutos de tiempo de residencia en el cilindro del aparato "Instron" a 300°C bajo un esfuerzo de cizallamiento de 72 seg^{-1} . La magnitud de la variación de la viscosidad determinada entre 5 y 65 minutos en este ensayo es una buena indicación de la estabilidad del polímero ensayado. Con una gran disminución de la viscosidad entre 5 y 65 minutos se considera el polímero como inestable y con una diferencia correspondiente reducida como estable.

15. Las viscosidades relativas de las probetas se determinaron en el granulado original y en una probeta después de la extrusión durante 65 minutos mediante solución de 0,5 g del polímero en 100 cc de cloruro metilénico y medición a 25°C.

20. La resistencia al golpe "Izod" se determinó según ASTM-normas de ensayo D-256 con muescas de 3,18 y 6,36 mm.

25. El porcentaje de los materiales correspondientes a las exigencias de estabilidad a las llamas U.L. inferiores a la clase 1 se determinó mediante aplicación del método descrito en U.L. memorandum bulletin, Subject 94, "Burning Tests of Plastics" Diciembre 9, 1959, de Underwriter's Laboratories, Inc. En este ensayo se disponen las probetas prensadas, de
- 30.

386991

- 19 -



1,6 x 12,7 x 152 mm, en forma vertical de manera que su extremo inferior se encuentre 9,5 mm por encima del extremo superior del mechero de Bunsen y la llama del mechero se regula a una llama azul con una altura de 19 mm.

5. Esta llama de encendido se coloca central debajo del extremo inferior de la probeta y se mantiene allí durante 10 segundos, después se retira y se anota la duración de la combustión y de la incandescencia después de retirar la llama. Cuando la combustión ulterior y la incandescencia se extingue
10. en el plazo de 30 segundos después de retirar la llama, se vuelve a colocar la llama durante otros 10 segundos debajo de la probeta, después se vuelve a retirar y se anota de nuevo la duración de la combustión ulterior y/o de la incandescencia.
15. La duración de la combustión ulterior o incandescencia de cada una de las probetas no deberá sobrepasar 30 segundos y el promedio de 3 probetas (6 procesos de inflamación) no deberá sobrepasar los 25 segundos. Además, la probeta no deberá consumirse totalmente durante el ensayo. En otras palabras, todas las probetas (100 %) deben pasar el ensayo de los
20. 30 segundos. Los materiales que no corresponden a las exigencias arriba descritas o que ceden partículas ardiendo o gotitas, que durante la comprobación arden, aunque sea durante muy breve tiempo, no se mencionan como pertenecientes a la clase 1.
25. Propiedades reológicas y físicas y datos de la estabilidad a las llamas de policarbonato estabilizado y sin estabilizar del ejemplo 1.

386991

- 20 -

T A B L A 1

Sistema estabilizador

Estabilidad a la fusión a 300°C/
72 seg. y recastro "Instron"
(P x 10-4)

5 min. 35 min. 65 min.

Viscosidad relativa

Granulado Extrusionado
de partida de 65 minutosResistencia al golpe
"Izod" mkg/cm
Profundidad de la
muesca mm.

386991

Estabilidad a las
llemas U.I. Probe
ta de 1,6 mm grosor

Clase 1

3,18 6,36

0,05 % de "Polygard" tris-(monoy dinonilfenil mixto)-fosfito	Natural	1,02	0,90	0,57	1,296	1,259	0,926	0,103	20
0,05 % de "Polygard" + 0,01 % de trisooctilfosfato	Natural	1,46	1,23	0,29-0,14	1,329	1,290	0,908	0,125	90
0,05 % de "Polygard" + 0,01 % de trisooctilfosfato	Natural	1,32	0,58	0,23-0,12	1,322	1,244	0,897	0,114	65
0,05 % de "Polygard" + 0,01 % de trisooctilfosfato	Natural	1,51	1,25	0,20-0,10	1,332	-	-	-	90
0,2 % "Polygard"	beige(1)	1,20	1,20	0,63-0,36	-	-	-	-	-
ninguno	avocado (3)	1,11	1,03	1,03	1,326	1,308	-	-	-
ninguno	avocado (3)	1,20	1,06	1,06	-	-	-	-	-
0,2 % de "Polygard"	beige(2)	1,23	0,92	0,18	1,316	-	-	-	-
ninguno	beige(2)	0,72	0,62	0,48	1,323	1,276	0,114	0,087	20
ninguno	verde(4)	1,51	1,28	0,48	-	-	-	-	-
ninguno	negro(5)	1,50	0,99-0,84	0,48-0,34	-	-	-	-	-
ninguno	blanco transparente(6)	1,44	0,91-0,84	0,31-0,23	-	-	-	-	-
0,2 % de tetrafenil estaño	Natural	1,44	1,56	1,66	1,332	1,345	-	-	0
0,1 % de tetrafenil estaño	Natural	1,22	1,27	1,30	1,334	1,342	-	-	-
0,05 % de tetrafenil estaño	Natural	1,34	1,33	1,27	1,341	1,339	-	-	-

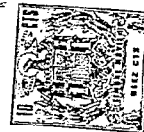
386991

- 20 -

T A B L A 1

Sistema estabilizador	Color	Estabilidad a la fusión a 300°C/ 72 seg ⁻¹ reómetro "Instron" (P x 10 ⁻⁴)			Viscosidad Granulado de partid
		5 min.	35 min.	65 min.	
0,05 % de "Polygard" tris-(mono- y dinonilfenil mixto)-fosfito	Natural	1,02	0,90	0,67	1,296
0,05 % de Polygard" + 0,01 % de triisooctilfosfato	Natural	1,46	1,23	0,29-0,14	1,329
0,05 % de "Polygard" + 0,01 % de triisooctilfosfato	Natural	1,32	0,58	0,23-0,12	1,322
0,05 % de "Polygard" + 0,01 % de triisooctilfosfato	Natural	1,51	1,25	0,20-0,10	1,332
0,2 % "Polygard"	beige(1)	1,20	1,20	0,63-0,36	-
ninguno	avocado (3)	1,11	1,03	1,03	1,326
ninguno	avocado (3)	1,20	1,06	1,06	-
0,2 % de "Polygard"	beige(2)	1,23	0,92	0,18	1,316
ninguno	beige(2)	0,72	0,62	0,48	1,323
ninguno	verde(4)	1,51	1,28	0,48	-
ninguno	negro(5)	1,50	0,99-0,84	0,48-0,34	-
ninguno	blanco transparente(6)	1,44	0,91-0,84	0,31-0,23	-
0,2 % de tetrafenil estaño	Natural	1,44	1,56	1,66	1,332
0,1 % de tetrafenil estaño	Natural	1,22	1,27	1,30	1,334
0,05 % de tetrafenil estaño	Natural	1,34	1,33	1,27	1,341

386991



Viscosidad relativa

Granulado Extrusionado
de partida de 65 minu-
tos

Resistencia al golpe
"Izod" mkg/cm
Profundidad de la
muesca mm.

Estabilidad a las
llamas U.L. Probe
ta de 1,6 mm gro-
sor

3,18 6,36 Clase 1

Granulado de partida	Extrusionado de 65 minutos	Resistencia al golpe "Izod" mkg/cm	Profundidad de la muesca mm.	Estabilidad a las llamas U.L. Probe ta de 1,6 mm grosor
1,296	1,259	0,926	0,103	20
1,329	1,290	0,908	0,125	90
1,322	1,244	0,897	0,114	65
1,332	-	-	-	90
-	-	-	-	-
1,326	1,308	-	-	-
-	-	-	-	-
1,316	-	-	-	-
1,323	1,276	0,114	0,087	20
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
1,332	1,345	-	-	0
1,334	1,342	-	-	-
1,341	1,339	-	-	-

386091

- 21 -

TABLA 1 (Continuación)

- 21 bis -

386091

Sistema estabiliza- dor	Color	Estabilidad a la fusión a 300°C/72 seg. 1 reómetro "Instron" (P x 10-4)	5 min.	35 min.	65 mi.	Viscosidad relativa granulado de partida	Extrusiong do de 65 minutos	Resistencia al golpe "Izod" mkg/cm	Profundidad de la muesca mm.	Estabilidad a las lla- mas U.L. Probeta de 1,6 mm grosor Clase 1
0,01 % de tetrafe- nil estaño	Natural	1,30	1,15	0,74	1,327	1,317	-	3,18	6,36	-
0,3 % de Carboxi- lato de Ba-Cd	Natural	0,73	0,62	0,53	1,318	1,271	-	-	-	-
0,3 % de carboxi- lato de Ba-Cd-Zn	Natural	0,58	0,53	0,42	1,289	1,265	-	-	-	-
0,3 % de laurato de Ba-Cd	Natural	0,67	0,58	0,48	1,310	1,272	-	-	-	-
0,3 % de laurato de Ba-Ca-Zn	Natural	0,53	0,53	0,53	1,291	1,265	-	-	-	-
0,3 % de metaborato de bario	Natural	1,13	0,87	0,82	1,324	1,299	0,169	0,103	50	

386091

- 21 -

TABLA 1 (Continuación)

Sistema estabiliza dor	Color	Estabilidad a la fusión a 300°C/72 seg ⁻¹ reómetro "Instron" (P x 10 ⁻⁴)			Viscosida granulado de partid
		5 min.	35 min.	65 min.	
0,01 % de tetrafe- nil estaño	Natural	1,30	1,15	0,74	1,327
0,3 % de Carboxi- lato de Ba-Cd	Natural	0,73	0,62	0,53	1,318
0,3 % de carboxi- lato de Ba-Cd-Zn	Natural	0,58	0,53	0,42	1,289
0,3 % de laurato de Ba-Cd	Natural	0,67	0,58	0,48	1,310
0,3 % de laurato de Ba-Ca-Zn	Natural	0,53	0,53	0,53	1,291
0,3 % de metaborato de bario	Natural	1,13	0,87	0,82	1,324

386991



<u>Viscosidad relativa</u>		<u>Resistencia al golpe</u>		<u>Estabilidad a las llamas U.L. Probeta de 1,6 mm grosor Clase 1</u>
<u>Granulado de partida</u>	<u>Extrusionado de 65 minutos</u>	<u>"Izod" mkg/cm</u>	<u>Profundidad de la muesca mm.</u>	
1,327	1,317	-	-	-
1,318	1,271	-	-	-
1,289	1,265	-	-	-
1,310	1,272	-	-	-
1,291	1,265	-	-	-
1,324	1,299	0,169	0,103	50



Los coloreamientos denominados en la tabla 1 con los índices (1) - (6) designan los tejidos que se obtuvieron mediante mezcla de las siguientes proporciones de pigmento colorante por kg de policarbonato.

<u>Aditivo</u>	<u>%</u>
(1) Dióxido de titanio	0,883
Pigmento negro diluido	0,013
Naranja de cadmio	0,004
"Polygard"	0,0018
(2) Dióxido de titanio	0,438
Pigmento negro diluido	0,0053
Naranja de cadmio	0,0017
Amarillo de cadmio	0,0009
"Polygard"	0,208
(3) Dióxido de titanio	0,402
Pigmento negro diluido	0,358
Amarillo de cadmio	0,124
Verde ftálico	0,0025
(4) Verde ftálico	0,0044
(5) Pigmento negro diluido	0,33
(6) Sulfato de bario	0,33

386991

T A B L A II

Polímero Sistema estabilizador Color Estabilidad a la fusión a 300°C/72 seg. 1 reómetro "Instron" (P x 10⁻⁴) 5 min. 35 min. 65 min.

1	0,33 % de carbonato de calcio	DW*	1,39	1,25	1,02
1	0,165 % de carbonato de calcio	DW	1,20	1,10	1,05
1	0,0825 % de carbonato de calcio	DW	1,37	1,20	1,05
1	0,3 % de carbonato de bario	DW	1,39	1,39	1,39
1	0,2 % de carbonato de bario	DW	1,37	1,30	1,30
1	0,1 % de carbonato de bario	DW	1,49	1,17	1,20
1	0,05 % de carbonato de bario	DW	1,47	1,27	1,15
1	0,01 % de carbonato de bario	DW	1,54	1,10	0,67
1	0,3 % de carbonato de estroncio	DW	1,42	1,35	1,35
1	0,3 % de carbonato de sodio	DW	1,51	2,35	2,35
1	0,3 % de carbonato de magnesio	DW	0,36	disociado	disociado
1	0,3 % de carbonato de bario	DW	1,46	1,34	1,34
1	0,3 % de carbonato de bario	DW	1,48	1,32	1,32

386991

Viscosidad relativa Granulado Extrusido de partícula de 65 minutos da 1,323 1,330 1,318 1,337 1,342 1,328 1,328 - - - - - Resistencia al golpe "Izod" mkg/cm Profundidad de la muesca mm. 3,18 6,36 Estabilidad a las llamas U.L. Probeta de 1,6 mm grosor Clase 1 - - - - - 70 100 100 90 - - - 80 80

-	-	-	-	-	-
1,323	1,310	-	-	-	-
1,330	1,308	-	-	-	-
1,318	1,322	0,131	0,087	-	70
1,337	1,335	-	-	-	-
1,342	1,326	0,136	0,103	-	100
1,328	1,325	0,381	0,098	-	100
-	-	0,125	0,108	-	90
-	-	0,152	0,092	-	-
-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-
1,332	1,324	0,13	0,11	-	80
1,347	1,331	0,13	0,103	-	80

386991

T A B L A II

Poli mero	Sistema estabilizador	Color	Estabilidad a la fusión a 300°C/72 seg ⁻¹ reómetro "Instron" (P x 10 ⁻⁴)			Visc. Gram de p da
			5 min.	35 min.	65 min.	
1	0,33 % de carbonato de calcio	DW	1,39	1,25	1,02	
1	0,165 % de carbonato de calcio	DW	1,20	1,10	1,05	1,33
1	0,0825 % de carbonato de calcio	DW	1,37	1,20	1,05	1,33
1	0,3 % de carbonato de bario	DW	1,39	1,39	1,39	1,31
1	0,2 % de carbonato de bario	DW	1,37	1,30	1,30	1,33
1	0,1 % de carbonato de bario	DW	1,49	1,17	1,20	1,34
1	0,05 % de carbonato de bario	DW	1,47	1,27	1,15	1,32
1	0,01 % de carbonato de bario	DW	1,54	1,10	0,67	-
1	0,3 % de carbonato de estroncio	DW	1,42	1,35	1,35	-
1	0,3 % de carbonato de sodio	DW	1,51	2,35	2,35	-
1	0,3 % de carbonato de magnesio	DW	0,36	disociado	disociado	-
1	0,3 % de carbonato de bario	DW	1,46	1,34	1,34	1,33
1	0,3 % de carbonato de bario	DW	1,48	1,32	1,32	1,347

386091



<u>Viscosidad relativa</u>		<u>Resistencia al golpe</u>		<u>Estabilidad a las</u>
<u>Granulado</u>	<u>Extrusio-</u>	<u>"Izod" mkg/cm</u>	<u>Profundidad de la</u>	<u>llamas U.L. Probeta</u>
<u>de parti-</u>	<u>nado de</u>	<u>Profundidad de la</u>	<u>muesca mm.</u>	<u>de 1,6 mm grosor</u>
<u>da</u>	<u>65 minutos</u>			<u>Clase 1</u>

-	-	-	-	-
1,323	1,310	-	-	-
1,330	1,308	-	-	-
1,318	1,322	0,131	0,087	70
1,337	1,335	-	-	-
1,342	1,326	0,136	0,103	100
1,328	1,325	0,381	0,098	100
-	-	0,125	0,108	90
-	-	0,152	0,092	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
1,332	1,324	0,13	0,11	80
1,347	1,331	0,13	0,103	80

380991

386991



T A B L A II (CONTINUACION)

Polímero	Sistema estabilizador	Color	Estabilidad a la fusión a 300°C/72 seg-1 reómetro "Instron" (p. x. 10-4)	5 min.	35 min.	65 min.	Viscosidad relativa Granulado de partida	Extrusión- nado de 65 minutos	Resistencia al golpe "Izod" mkg/cm Profundidad de la muesca mm	3.18	6.36	Clase 1
1	0,3 % de carbonato de bario	DW	1,48	1,42	1,32	1,329	1,325	0,11	0,103	60		
1	0,2 % de fenilneopen-til-fosfito + 0,3 % de carbonato de bario	DW	1,30	1,15	1,15	1,326	1,314	0,942	0,103	80		
4	ninguno	Natural	1,01	0,65	0,65	-	-	-	-	-		
4	0,3 % de carbonato de bario	DW	0,94	0,91	0,91	-	-	-	-	-		
4	0,3 % de carbonato de sodio	DW	0,43	0,14	disociado	-	-	-	-	-		
2	0,3 % de carbonato de bario	DW	0,55	0,60	0,60	1,253	1,254	0,08	0,052	100		
2	0,2 % de fenilneopen-til-fosfito + 0,3 % de carbonato de bario	DW	0,55	0,46	0,45	1,253	1,232	0,081	0,059	100		
2	0,2 % de fenilneopen-til-fosfito + 0,5 % de carbonato de bario	DW	0,54	0,51	0,51	1,253	1,237	0,054	0,038	100		
2	ninguno	Natural	0,84	0,36	disociado	1,276	1,232	0,103	0,092	87		

* = blanco transparente.

380991

T A B L A II (CONTINUACION)

Polí- mero	Sistema estabilizador	Color	Estabilidad a la fusión a 300°C/72 seg ⁻¹ reómetro "Instron" (P x 10 ⁻⁴)			Visco- sidad Gran- de pe
			5 min.	35 min.	65 min.	
1	0,3 % de carbonato de bario	DW	1,48	1,42	1,32	1,3
1	0,2 % de fenilneopen- til-fosfito + 0,3 % de carbonato de bario	DW	1,30	1,15	1,15	1,3
4	ninguno	Natural	1,01	0,65	0,65	-
4	0,3 % de carbonato de bario	DW	0,94	0,91	0,91	-
4	0,3 % de carbonato de sodio	DW	0,43	0,14	disociado	-
2	0,3 % de carbonato de bario	DW	0,55	0,60	0,60	1,2
2	0,2 % de fenilneopen- til-fosfito + 0,3 % de carbonato de bario	DW	0,55	0,46	0,45	1,2
2	0,2 % de fenilneopen- til-fosfito + 0,5 % de carbonato de bario	DW	0,54	0,51	0,51	1,2
2	ninguno	Natural	0,84	0,36	disociado	1,2

* = blanco transparente.

386991



CONTINUACION)

<u>Viscosidad relativa</u>		<u>Resistencia al golpe</u> <u>"Izod" mkg/cm</u>		<u>Estabilidad a las</u> <u>llamas U.L. Probeta</u> <u>de 1,6 mm grosor</u>
<u>Granulado</u> <u>de partida</u>	<u>Extrusio-</u> <u>nado de 65</u> <u>minutos</u>	<u>Profundidad de la</u> <u>muesca mm</u>	<u>Clase 1</u>	
		3,18	6,36	
1,329	1,325	0,11	0,103	60
1,326	1,314	0,942	0,103	80
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
1,253	1,254	0,08	0,052	100
1,253	1,232	0,081	0,059	100
1,253	1,237	0,054	0,038	100
1,276	1,232	0,103	0,092	87

386991

T A B L A III

Valores en productos opacos teñidos de be #9 (1) de polímero 1

Sistema estabilizador determinado

Estabilidad a la fusión a 300°C/12 seg⁻¹
Reómetro "Instrón" (P x 10⁻⁴)
5 min. 35 min. 65 min.

Relativa viscosidad
Granulado Extrusiona
do de 65
de partida
min.

Resistencia al golpe
"Izod" mkg/cm
Profundidad de muesca

Estabilidad a la combustion U.I. Probeta
1,6 mm grosor,

	1,20	0,91	0,74	1,312	1,311	3,18	6,36	Clase 1	%
0,33 % de carbonato de calcio (2)	1,10	1,06	1,10	1,313	1,309	-	-	-	-
0,33 % de carbonato de bario (2)	1,23	0,92	0,18	1,316	-	-	-	-	-
0,2 % de Polygard	1,10	1,10	1,10	1,325	0,147	0,098	0,098	70	70
0,3 % de carbonato de bario	1,15	1,15	1,15	1,323	1,328	0,147	0,198	80	80
0,2 % de PNPP	1,25	0,68	0,41	-	-	-	-	-	-
0,2 % de PNPP + 0,3 % de BaCO ₃	1,25	1,08	1,03	-	-	-	-	-	-
0,1 % de PNPP + 0,5 % de BaCO ₃	1,35	1,22	1,15	1,332	1,311	0,136	0,087	100	100
0,1 % de PNPP + 0,1 % de BaCO ₃	1,39	1,22	0,98	1,331	1,302	0,136	0,131	60	60
0,3 % de PNPP + 0,5 % de BaCO ₃	1,15	0,98	0,87	1,324	1,296	0,131	0,136	90	90
0,3 % de PNPP + 0,1 % de BaCO ₃	1,11	0,84	0,62	1,324	1,283	0,131	0,125	80	80
0,2 % de dodecilo-pentaeritritil-difosfito + 0,3 % de BaCO ₃	1,42	1,19	1,12	-	-	-	-	-	-

386991



386991

T A B L A III

Sistema estabilizador determinado	Valores en productos opacos teñidos de beige (1)			Relat Granu de pa
	Estabilidad a la fusión a 300°C/72 seg ⁻¹ Reometro "Instrón" (P x 10 ⁻⁴)			
	5 min.	35 min.	65 min.	
0,33 % de carbonato de calcio (2)	1,20	0,91	0,74	1,31
0,33 % de carbonato de bario (2)	1,10	1,06	1,10	1,31
0,2 % de Polygard	1,23	0,92	0,18	1,31
0,3 % de carbonato de bario	1,10	1,10	1,10	1,32
0,3 % de carbonato de bario	1,15	1,15	1,15	1,32
0,2 % de PNPP	1,25	0,68	0,41	-
0,2 % de PNPP + 0,3 % de BaCO ₃	1,25	1,08	1,03	-
0,1 % de PNPP + 0,5 % de BaCO ₃	1,35	1,22	1,15	1,33
0,1 % de PNPP + 0,1 % de BaCO ₃	1,39	1,22	0,98	1,33
0,3 % de PNPP + 0,5 % de BaCO ₃	1,15	0,98	0,87	1,324
0,3 % de PNPP + 0,1 % de BaCO ₃	1,11	0,84	0,62	1,324
0,2 % de disodecil-pentaeritritil-difosfito + 0,3 % de BaCO ₃	1,42	1,19	1,12	-



386991

pe ge (1) de polímero 1

<u>Relativa viscosidad</u>		<u>Resistencia al golpe</u>		<u>Estabilidad a la com</u>
<u>Granulado</u>	<u>Extrusiona</u>	<u>"Izod" mkg/cm</u>	<u>Profundidad de muesca</u>	<u>bustión U.L. Probeta</u>
<u>de partida</u>	<u>do de 65</u>			<u>1,6 mm grosor,</u>
	<u>min.</u>	3,18	6,36	Clase 1 %
1,312	1,311	-	-	-
1,313	1,309	-	-	-
1,316	-	-	-	-
1,325	0,147	0,098	0,098	70
1,323	1,328	0,147	0,198	80
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
1,332	1,311	0,136	0,087	100
1,331	1,302	0,136	0,131	60
1,324	1,296	0,131	0,136	90
1,324	1,283	0,131	0,125	80
-	-	-	-	-

386991

386991

TABLA (III) (Continuación)

Sistema estabilizador determinado	Valores en productos opacos teñidos de beige (1) de polímero 1				Estabilidad a la fusión a 300°C/72 seg ⁻¹ Reómetro "Instron" (P x 10 ⁻⁴)	Relativa viscosidad		Resistencia al golpe "Izod" mkg/cm Profundidad de muesca	Estabilidad a la combustión U.I. probeta 1,6 mm grosor, Clase 1
	5 min.	35 min.	65 min.	65 min.		Granulado de partida	Extrusionado de 65 min.		
0,1 % de diisodecil-pentaeritritil-difosfito + 0,5 % de BaCO ₃	1,42	1,32	1,25	1,314	1,325	1,314	0,103	0,087	100
0,1 % de diisodecil-pentaeritritil-difosfito + 0,1 % de BaCO ₃	1,42	1,18	1,06	1,303	1,325	1,303	0,125	0,098	100
0,3 % de diisodecil-pentaeritritil-difosfito + 0,5 % de BaCO ₃	1,25	0,89	0,89	1,296	1,324	1,296	0,141	0,092	100
0,3 % de diisodecil-pentaeritritil-difosfito + 0,1 % de BaCO ₃	1,15	0,87	0,77	1,290	1,334	1,290	0,125	0,125	100
0,2 % de polygard + 0,3 % de BaCO ₃	1,27	1,20	1,20	-	-	-	0,147	0,075	80
0,2 % de diisodecil-pentaeritritil-difosfito + 0,3 % de BaCO ₃	1,32	1,10	1,03	-	-	-	0,158	0,092	100
0,1 % PNPP + 0,1% SrCO ₃	1,49	1,20	0,98	1,304	1,335	1,304	0,098	0,092	80
0,1 % PNPP + 0,5% SrCO ₃	1,49	1,08	1,01	1,308	1,321	1,308	0,125	0,114	60
0,3 % PNPP + 0,5% SrCO ₃	1,20	0,72	0,65	1,283	1,340	1,283	0,131	0,092	50
0,2 % PNPP + 0,3% SrCO ₃	1,30	0,94	0,74	1,280	1,344	1,280	0,158	0,087	60
0,2 % PNPP + 0,3% BaCO ₃	1,32	1,13	1,03	1,310	1,334	1,310	0,103	0,087	70



386991

TABLA (III) (Contin

Sistema estabilizador
determinado

Valores en productos opacos teñidos de beige (

Estabilidad a la fusión a 300°C/72 seg⁻¹
Reometro "Instron" (P x 10⁻⁴)

	Estabilidad a la fusión a 300°C/72 seg ⁻¹ Reometro "Instron" (P x 10 ⁻⁴)			Relat: Granul de pai
	5 min.	35 min.	65 min.	
0,1 % de diisodecil- -pentaeritritil-difos fito + 0,5 % de BaCO ₃	1,42	1,32	1,25	1,32
0,1 % de diisodecil- -pentaeritritil-difos- fito + 0,1 % de BaCO ₃	1,42	1,18	1,06	1,32
0,3 % de diisodecil- -pentaeritritil-difos- fito + 0,5 % de BaCO ₃	1,25	0,89	0,89	1,32
0,3 % de diisodecil- -pentaeritritil-difos- fito + 0,1 % de BaCO ₃	1,15	0,87	0,77	1,33
0,2 % de polygard + 0,3 % de BaCO ₃	1,27	1,20	1,20	-
0,2 % de diisopecil- -pentaeritritil-difosfi to + 0,3 % de BaCO ₃	1,32	1,10	1,03	-
0,1 % PNPP + 0,1% SrCO ₃	1,49	1,20	0,98	1,33
0,1 % PNPP + 0,5% SrCO ₃	1,49	1,08	1,01	1,32
0,3 % PNPP + 0,5% SrCO ₃	1,20	0,72	0,65	1,34
0,2 % PNPP + 0,3% SrCO ₃	1,30	0,94	0,74	1,34
0,2 % PNPP + 0,3% BaCO ₃	1,32	1,13	1,03	1,33



386991

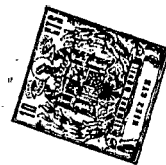
1) (Continuación)

2) beige (1) de polímero 1

<u>Relativa viscosidad</u>		<u>Resistencia al golpe</u> <u>"Izod" mkg/cm</u>		<u>Estabilidad a la</u> <u>combustión U.L.</u> <u>probeta 1,6 mm</u> <u>grosor, Clase 1</u> <u>%</u>
<u>Granulado</u> <u>de partida</u>	<u>Extrusio-</u> <u>nado de</u> <u>65 min.</u>	<u>Profundidad de muesca</u>		
		3,18	6,36	
1,325	1,314	0,103	0,087	100
1,325	1,303	0,125	0,098	100
1,324	1,296	0,141	0,092	100
1,334	1,290	0,125	0,125	100
-	-	0,147	0,075	80
-	-	0,158	0,092	100
1,335	1,304	0,098	0,092	80
1,321	1,308	0,125	0,114	60
1,340	1,283	0,131	0,092	50
1,344	1,280	0,158	0,087	60
1,334	1,310	0,103	0,087	70

386991

- 27 -



El teñido de beige (1) de los productos mencionados en la tabla III se efectuó según la receta indicada anteriormente con relación al teñido de los productos en la tabla I bajo el índice (2).

5. (2) El carbonato de calcio o bien de bario se aplicó en el tambor mezclador sobre la superficie del granulado de polímero teñido y se volvió a extruir.

Ejemplo

10. Para demostrar el efecto sinérgico de la combinación de estabilizadores al calor de fosfito con los estabilizadores de carbonato contenidos en la mezcla de la presente invención para lograr una mejor estabilidad al color en los productos teñidos se preparó una probeta opaca teñida de beige del polímero 1 que contenía los siguientes pigmentos colorantes en las concentraciones en porcentos indicadas a continuación.

15.	Dióxido de titanio	0,438
	Pigmento negro diluido	0,0053
	Naranja de cadmio	0,0017
20.	Amarillo de cadmio	0,0009

25. Probetas del producto teñido obtenido se disolvieron bajo preparación de una solución de polímero al 5 % en cloruro metilénico. Los pigmentos se separaron por filtración empleando un aparato de filtro a presión y el filtrado libre de cuerpos sólidos se analizó espectrofotométricamente. El índice amarillo (VI) se calculó a partir de los resultados de los análisis. El índice amarillo es una medida para comparar el grado de amarilleamiento entre las distintas probetas comparadas entre sí. Cuanto mayor es el índice amarillo mayor es el grado de amarilleamiento.
- 30.



El índice amarillo se calculó según la siguiente fórmula

$$Y.I. = \frac{128X - 106Z}{Y}$$

5. donde X, Y y Z significan los valores del tristímulo que se obtienen por el integrador sobre el espectrómetro GE registrado y se emplean para localizar el color en el recinto de colores.

Se obtuvieron los valores siguientes:

10.	<u>Sistema de estabilizador:</u>	<u>X.I.</u>
	ninguno	106,8
	0,2 % de carbonato de bario	205,9
	0,3 % de carbonato de bario	180,6
	0,2 % de fenilneopentilfosfito	71,9
15.	0,1 % de PNPP + 0,1 % de BaCO ₃	17,6
	0,1 % de DIPD + 0,1 % de BaCO ₃	19,6


No se logró el mismo efecto sinérgico cuando se empleaban los mismos sistemas de estabilizadores en un policarbonato que no contenía bromo.

20. Ulteriores datos obtenidos empleando la mezcla teñida de beige, opaca, obtenida a partir del polímero 1, descrita en el presente ejemplo, se aprecian en las figuras 3 y 4, mientras el efecto del estabilizador en la mezcla según la presente invención obtenida empleando polímero 2 se representa gráficamente en la figura 5.
- 25.

- N O T A -

30. 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 Norteamérica, con fecha y número siguientes: 2 de enero de 1970, nº 000.342; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor.
5. 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 PREPARACION DE POLICARBONATOS ESTABILIZADOS; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª.- Procedimiento para la preparación de policarbonatos estabilizados, del tipo que se compone de homo- ó copolicarbonatos o mezcla de homo- ó/y copolicarbonatos, que contiene policarbonato bromado o se compone de estos, caracterizado porque se adiciona a la composición un carbonato de bario, estroncio o de calcio.
15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se adiciona el carbonato de metal alcalino térreo en una proporción de un 0,01 a un 5 % en peso, referido al peso total del homo- ó/y copolicarbonato.
20. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se adiciona además a la composición un fosfito orgánico, preferentemente diisodecil-pentaeriltritol-difosfito, fenilneopentil-fosfito y dipentita como estabilizante.
25. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el policarbonato bromado además de los restos -O-C-O- contiene hasta un 96 - 80 mol-% de restos de 4,4'-isopropiliden-di-fenileno y hasta 4 - 20 mol-% de restos de 4,4'-isopropiliden-bis-(dibromofenileno).
30. 5ª.- Procedimiento para la preparación de policarbonatos estabilizados; tal y como queda sustancialmente descrito
- 

386991

- 30 -



en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

Esta Memoria consta de 30 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 9 MAYO 1973

MOBAY CHEMICAL COMPANY

5.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

Apdo. Firmado: L. Goeta Fernández

386991



16 ABR 1971

ESCALA VARIABLE

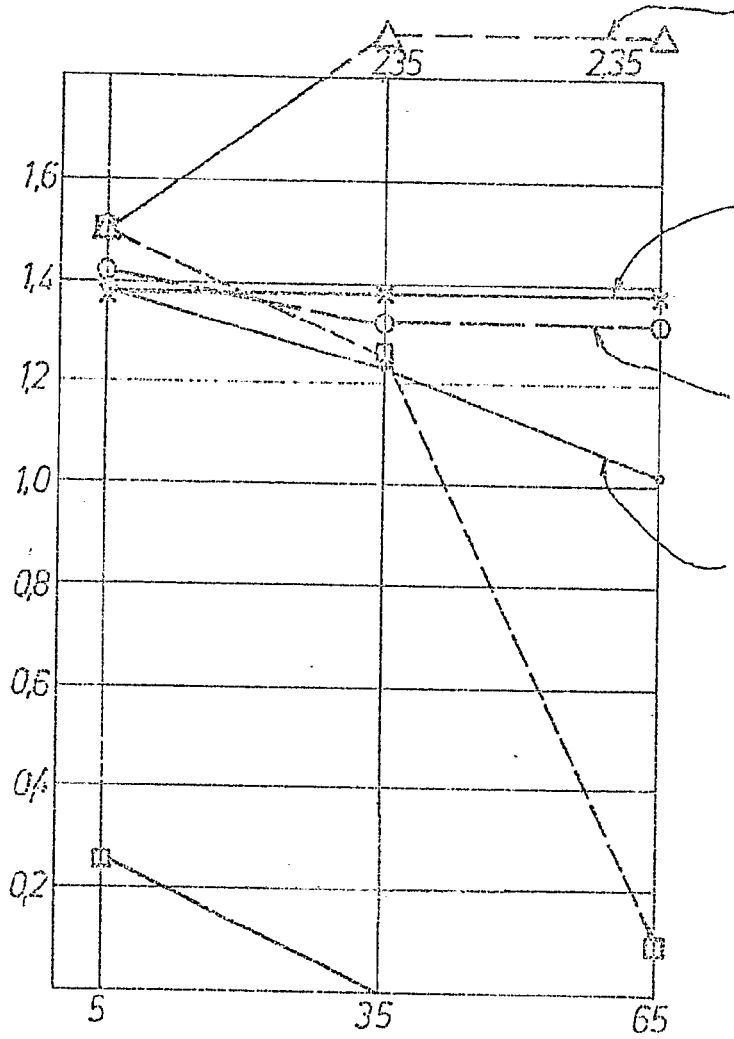


FIG. 1

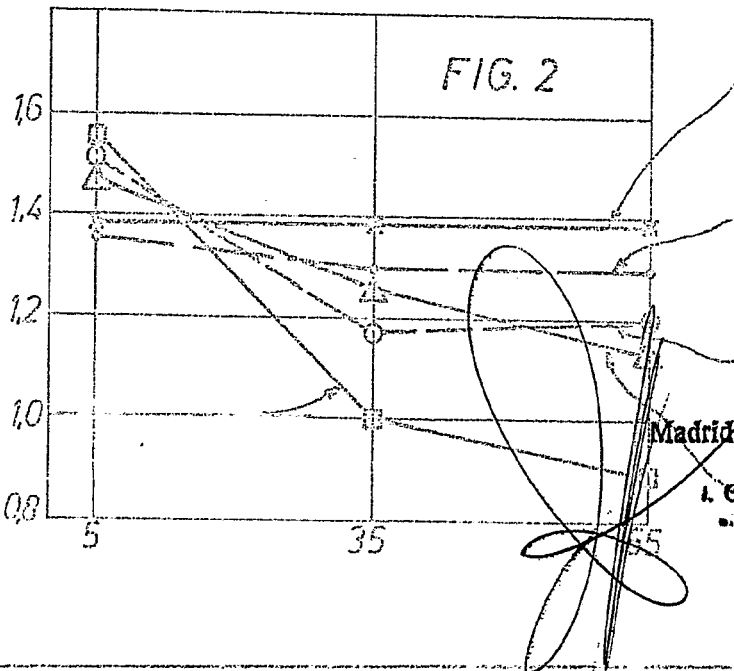


FIG. 2

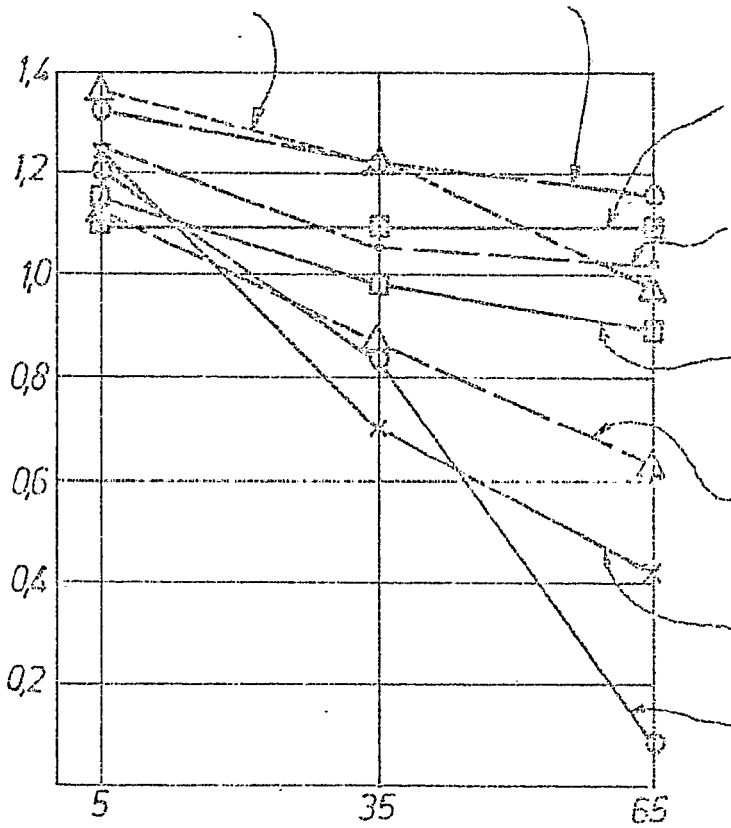
16 ABR. 1971

Madrid

I. GOMEZ ACEBO Y MODOY
E. Firmador: F. Hernández Ruiz

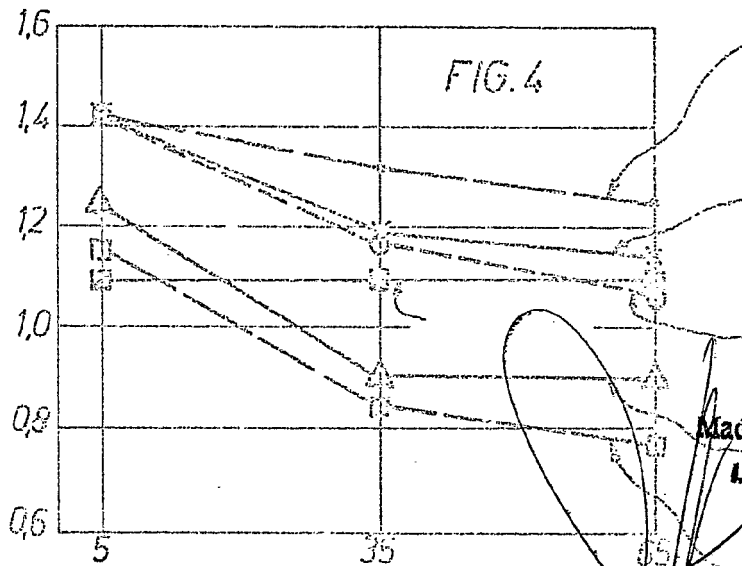
386991

FIG. 3



ESCALA VARIABLE

FIG. 4

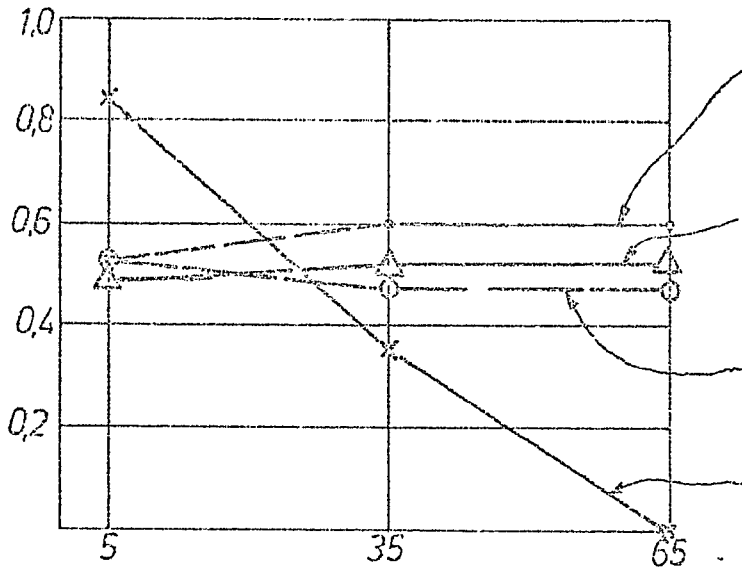


Madrid 16 ABR. 1971

L. GÓMEZ ACEBO Y MODEY
S. S. Firmador: F. Hernández Ruiz

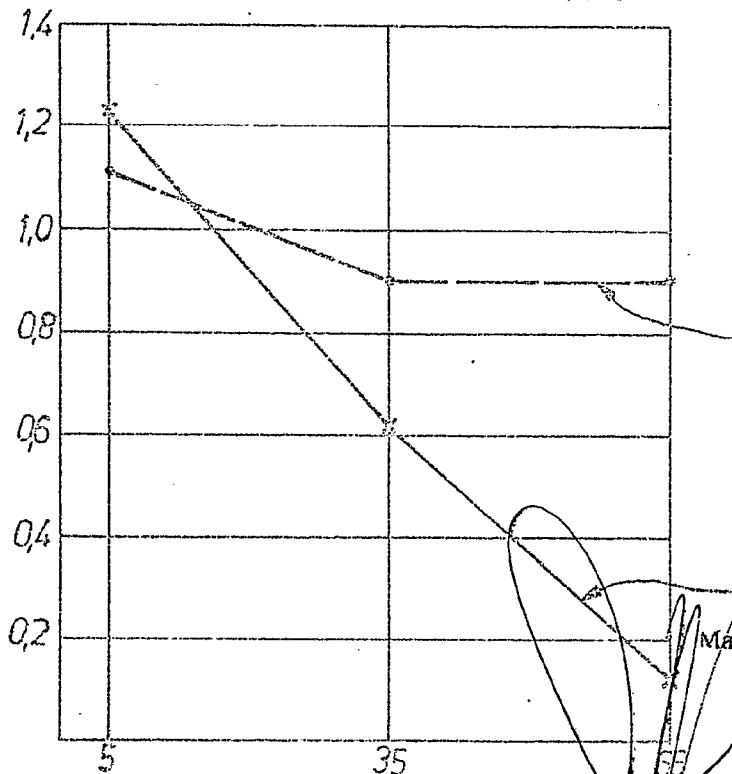
386991

FIG. 5



ESCALA VARIABLE

FIG. 6



16 ABR. 1971

Madrid

GOMEZ ACEBO Y MODEY

Firmado: F. Hernández Ruiz