

Int : B29C//B29F



F.C. 9-5-75

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 329-Spa

406674

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR EL DESMOLDEO DE MASAS  
TERMOPLASTICAS DE POLICARBONATOS

-----

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente  
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

-----

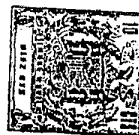
La presente invención se refiere a masas  
moldeables termoplásticas de policarbonatos a base de com-  
puestos bishidroxí aromáticos con un contenido en determi-  
nados ésteres.

5

Se ha descubierto que la adición de ésteres

406674

-2-



5 de alcoholes de cadena larga, monovalentes, con ácidos grasos monovalentes de cadena larga a los policarbonatos, a base de compuestos bishidroxi aromáticos, produce una mejora en el desmoldeo de estos productos polímeros al ser colados por inyección. Estos ésteres de los alcoholes monovalentes pueden emplearse tanto solos cuanto en mezclas entre sí.

10 El objeto de la presente invención son, por lo tanto, masas moldeables termoplásticas de policarbonatos a base de compuestos bishidroxi aromáticos, caracterizados porque contienen, referido al carbonato, un 0,1 a un 2 % en peso de uno o varios ésteres de ácidos monocarboxílicos de cadena larga, alifáticos, saturados y alcoholes de cadena larga, alifáticos, monovalentes.

15 Teniendo en consideración la estructura y la temperatura de elaboración del policarbonato no era de prever que los ésteres según la presente invención fuesen adecuados para mejorar el desmoldeo, máxime cuando los ésteres hasta ahora probados, por ejemplo, los del ácido benzoico, ácido adipico o ácido ftálico con alcoholes monovalentes y bivalentes, a las temperaturas de elaboración usuales para el policarbonato de más de 300°C, producen una reesterificación y un empeoramiento de las propiedades, especialmente de la resistencia al impacto en pieza entallada. Además, estos compuestos muestran únicamente una mejora muy ligera durante el desmoldeo.

25 Por el contrario, los ésteres de la presente invención tiene, sorprendentemente, un efecto facilitador del demoldeo, especialmente de las masas coladas por inyección de policarbonatos, sin ejercer por ello una influencia perjudicial, es decir, sin producir una disociación reductora de la calidad del policarbonato. La cantidad de adición asciende de

30



un 0,1 a un 2,0 % en peso, referido al policarbonato.

La incorporación se efectúa tamboreando las sustancias, que generalmente se presentan en forma pulverulenta, con el granulado del policarbonato y a continuación extruyen  
5 do a través de una estruxionadora, a unos 270°C, y granulando de nuevo.

La adición no produce ningún efecto perjudicial en la transparencia ni en el color. Al policarbonato se le pueden agregar, además, materiales de carga, colorantes,  
10 pigmentos, estabilizadores contra los efectos de los rayos ultravioleta y efectos del calor, fibras de vidrio y/o demás aditivos sin que por ello se influencia la eficacia del agente de desmoldeo.

La incorporación del agente de desmoldeo se puede efectuar también durante la preparación del policarbonato. En este caso se disuelve el éster en un disolvente y antes de la extracción por evaporación se dosifica al disolvente empleado para la obtención del policarbonato.

Otra ventaja del agente de desmoldeo de la presente invención consiste en que para la coloración del policarbonato con ayuda de estos productos se pueden preparar los llamados formadores. Por un formador se entiende, por ejemplo, una mezcla de agente de desmoldeo fundido con hollín. Mediante incorporación en un tren de tres cilindros se puede lograr una fina distribución del pigmento, esto es del hollín.  
25 Estos formadores se pueden dosificar sin dificultades, ante todo, con respecto a la manipulación del pigmento a adicionar, al policarbonato para lograr su coloración. El granulado de policarbonato así coloreado muestra al inyectar no solo una  
30 buena desmoldeabilidad, sino también una buena distribución



del pigmento. Además de hollín se pueden incorporar de esta manera en el policarbonato prácticamente todos los pigmentos de color y blancos.

5                   Policarbonatos termoplásticos, de alto peso molecular, de compuestos bis-hidroxi, en el sentido de la invención, son los policarbonatos conocidos que se obtienen a partir de fenoles bivalentes tales como resorcina, hidroquinona, de dihidroxidifenileno y especialmente de bis(hidroxifenil)-alcanos, tales como, por ejemplo, bis-(4-hidroxifenil)-propano-2,2 (Bisfenol A), bis-(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)-propano-2,2, de bisfenoles de tres núcleos, tales como  $\alpha, \alpha'$ -bis-(4-hidroxi-fenil)-p-diisopropilbenceno, de bis-(hidroxifenil)-alcanos halogenados tales como, por ejemplo, 4,4'-dihidroxi-3,5,3',5'-tetraclorodifenil-propano-2,2 ó 4,4'--dihidroxi-3,5,3',5'-tetrabromodifenil-propano-2,2, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos, -sulfonas, -sulfóxidos, -éteres ó -sulfuros, en caso dado en mezcla con glicoles, con derivados del ácido carbónico, por ejemplo, sus diésteres o dihaluros, en caso dado, empleando simultáneamente cantidades subordinadas de ácidos dicarboxílicos o sus derivados adecuados para la formación de ésteres, y que tienen un peso molecular medio de unos 10 000 como mínimo, preferentemente entre unos 25000 y unos 200 000.

15                   Esteres eficaces, según la presente invención, son los productos de reacción obtenidos según procedimientos conocidos de  $C_{10}$ - $C_{35}$ -alcoholes monovalentes, tales como, por ejemplo, alcohol decílico, alcohol dodecílico, alcohol laurílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico ( $C_{16}H_{33}OH$ ), alcohol estearílico, alcohol cerílico ( $C_{26}H_{53}OH$ ), alcohol miricílico, con ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados entre



el ácido pelargónico ( $C_8H_{17}COOH$ ) y el ácido cerotínico ( $C_{22}H_{44}O_2$ ), siendo mencionados además de los dos ácidos monocarboxílicos ya indicados, por ejemplo, también el ácido capríco, ácido lauríco, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido estearíco, ácido araquínico, ácido behénico y ácido lignocerínico.

Ejemplos de los ésteres a emplear según la presente invención son el éster cerílico del ácido cerotínico, el éster miricílico del ácido cerotínico y el éster miricílico del ácido palmítico.

También tienen buena eficacia las mezclas de tales ésteres, tal y como se presentan, por ejemplo, en la naturaleza.

El efecto formentador del desmoldeo de los ésteres según la presente invención se puede medir a base de las fuerzas de desmoldeo necesarias para el desmoldeo de masas inyectadas.

Estos se miden en los ejemplos siguientes haciendo visibles las presiones que se forman en el cilindro oleohidráulico del sistema expulsor durante el desmoldeo a través de un aparato indicador óptico y al mismo tiempo registrador.

Ejemplo 1

Se agregan 0,5 kg de un éster, que como alcohol contiene alcohol cerílico y como resto ácido, el resto del ácido cerotínico a 99,5 kg de granulado de policarbonato a base de bisfenol A y fosgeno, con una viscosidad relativa de 1,302, medida en una solución al 0,5 % en cloruro metilénico a 25°C. La mezcla se tamborea en un tambor y a 270°C se extruye a través de un extrusora de un solo husillo y a continuación se granula.



El inyectar un cilindro de 10 cm de longitud, 7 cm de diámetro y 3 mm de espesor de pared se necesitan para la extracción 17 kp/cm<sup>2</sup>. Sin la adición del éster de la presente invención asciende la presión necesaria a 32 kp/cm<sup>2</sup>. Una barra de ensayo inyectada con este granulado a 300°C tiene las propiedades descritas en la tabla.

T a b l a 1

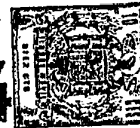
Propiedades de un policarbonato a base de bisfenol A, conteniendo 0,5 % en peso del éster del ejemplo 1 (en comparación con el correspondiente policarbonato libre de éster)

	con 0,5 % de éster	sin éster
Viscosidad relativa del granulado	1,299	1,302
Viscosidad relativa de la pieza inyectada	1,297	1,300
Límite de tensión a la flexión kp/cm seg. DIN 53452	978	980
Resistencia al impacto en pieza entallada cm kp/cm <sup>2</sup> según DIN 53453	48	54
Estabilidad térmica seg. Martens	106	108
Resistencia a la rotura kp/cm <sup>2</sup> seg. DIN 53455	725	730
Alargamiento a la rotura en % seg. DIN 3455	116	117

Ejemplo 2

Se agregan 0,5 kg de un éster, que contiene, como alcohol, alcohol miricílico y como resto ácido el resto del ácido cerotínico, a 99,5 kg de granulado de policarbonato a base de bisfenol A y fosgeno con la viscosidad relativa de 1,29, medido en una solución al 0,5 % en cloruro de metileno a 25°C.

Esta mezcla se tamborea en un tambor y a 270°C



se extruye a través de una extrusionadora y se granula.

Al inyectar un cilindro de 10 cm de longitud, 7 cm de diámetro y 3 mm de espesor de pared se necesitan para la expulsión  $15 \text{ kp/cm}^2$ . Sin la adición de éster, según la presente invención, asciende la presión de expulsión a  $30 \text{ kp/cm}^2$ . Una barra de ensayo, que se inyecta del granulado que contiene el éster a  $300^\circ\text{C}$ , tiene casi los mismos valores de resistencia y propiedades térmicas que una barra de ensayo que se inyecta de un granulado libre de éster a  $300^\circ\text{C}$ .

#### Ejemplo 3

Se agregan 0,4 kg de un éster, que, como alcohol, contiene alcohol miricílico y como resto ácido el resto del ácido palmitínico a 99,6 kg de granulado de policarbonato a base de bisfenol A y fosgeno con la viscosidad relativa de 1,298, medido en una solución al 0,5 % en cloruro metilénico a  $25^\circ\text{C}$ .

Esta mezcla se tamborea en un tambor y a  $270^\circ\text{C}$  se extruye a través de una extrusionadora de un solo husillo y se granula.

Al inyectar un cilindro de 10 cm de longitud, 7 cm de diámetro y 3 mm de espesor se necesitan para la expulsión  $14 \text{ kp/cm}^2$ . Sin la adición del éster, la fuerza de expulsión asciende a  $26 \text{ kp/cm}^2$ .

Una barra de ensayo que se inyecta del granulado que contiene éster, a  $300^\circ\text{C}$ , tiene casi los mismos valores de resistencia y propiedades térmicas (estabilidad térmica) que una barra de ensayo de un granulado libre de éster que se preparó bajo las mismas condiciones.

#### Ejemplo 4

Se agregan 0,5 kg de una mezcla de éster de



alcohol estearílico y una mezcla de ácidos grasos  $C_{20}-C_{24}$  de cadena larga, sin ramificar, alifáticos, saturados (LOXIOL G 47, Producto comercial de la firma Neynaber) a 99,5 kg de granulado de policarbonato de bisfenol A y fosgeno de una viscosidad relativa de 1.295 medido en una solución al 0,5 % de cloruro metilénico a 25°C. Esta mezcla se tamborea en un tambor y a 270°C se extruye a través de una extrusionadora de un solo huxillo y se granula. Al inyectar un cilindro de 10 cm de longitud, 7 cm de diámetro y 3 mm de espesor de pared se necesitan para la expulsión de la probeta 15 kp/cm<sup>2</sup>. Sin la adición de éster la fuerza para el desmoldeo asciende a 25 kp/cm<sup>2</sup>.

En las propiedades mecánicas y térmica de la masa de inyección que contiene éster no varía casi nada mediante la adición de esta mezcla de éster.

Ejemplo comparativo

En cada caso, se agregan 0,5 kg de uno de los ésteres 1 a 6, a 99,5 kg de granulado de policarbonato a base de bisfenol A y fosgeno, con una viscosidad relativa de 1,281, medido en una solución al 0,5 % de cloruro metilénico a 25°C. Las mezclas se tamborean en un tambor y a 270°C se extruyen en una extrusionadora de un solo árbol y a continuación se granula. Al inyectar un cilindro de 10 cm de longitud, 7 cm de diámetro y 3 mm de espesor de pared se miden al extraer de la herramienta determinadas fuerzas de desmoldeo. Sin la adición de un éster, asciende la fuerza de expulsión necesaria a 33 kp/cm<sup>2</sup>. La resistencia al impacto en pieza entallada, medida según DIN 53 453 en una barra de ensayo baja más o menos fuertemente (véase la tabla 2). Se aprecia en la tabla 2 que el efecto de estos ésteres es relativamente reducido sobre el desmoldeo.



Por el contrario se presenta en todos los ésteres un gran empeoramiento de la resistencia al impacto en pieza entallada.

Se emplearon los siguientes ésteres, obtenibles según procedimientos conocidos:

- 1º éster (Índice de ácida 0,1) peso molecular unos 750, de ácido adípico y 1,2-propilenglicol
- 2º éster " " peso molecular unos 1500, de ácido adípico y 1,3-butanodiol
- 3º éster " " de ácido ftálico y alcohol bencílico 1,3-butanodiol (1:1)
- 4º éster " " de ácido ftálico y alcohol dicitclohexílico
- 5º éster " " de ácido acético y glicerina
- 6º éster " " de ácido benzoico y 1,3-butanodiol.

T a b l a 2

Influencia de aditivos de diferentes ésteres a policarbonatos sobre el desmoldeo y la resistencia al impacto en pieza entallada:

	Presión de desmoldeo en, kp/cm <sup>2</sup>	Mejora del desmoldeo en %	Resistencia al Impacto en pieza entallada seg. DIN 43453 en cmkp/cm	Caida de la resistencia al impacto en pieza entallada en %
Sin adición de éster	33	100	49	100
Adición de un 0,5% del éster 1	32	97	10	20
" " 0,5% " 2	30	90	19	39
" " 0,5% " 3	31	94	22	45
" " 0,5% " 4	30	90	16	33
" " 0,5% " 5	30	90	24	49
" " 0,5% " 6	32	97	17	35



NOTA .-

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, 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 MEJORAR EL DESMOLDEO DE MASAS TERMOPLASTICAS DE POLICARBONATOS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para mejorar el desmoldeo de masas termoplásticas de policarbonatos, al colar por inyección masas de moldeo termoplásticas, compuestas de policarbonatos termoplásticos a base de compuestos bis-hidroxi aromáticos y, en caso dado materiales de carga, colorantes, pigmentos, estabilizadores y/o fibras de vidrio, caracterizado porque para la colada por inyección se ponen con combinación sinérgica una composición de masas de moldeo termoplásticas mencionadas y 0,1-2 % en peso, referido al policarbonato de uno o varios ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos de cadena larga, saturados, y alcoholes de cadena larga alifáticos monovalentes, estos últimos reaccionando entre sí.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la composición sinérgica el policarbonato se emplea en forma de granulado y los ésteres de los ácidos monocarboxílicos de cadena larga alifáticos, saturados y los alcoholes de cadena larga alifáticos monovalentes en forma pulverulenta.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la composición sinérgica se pre-



575

para preferentemente a una temperatura de aproximadamente 270°C.

5 4.- Procedimiento para mejorar el desmoldeo de masas termoplásticas de policarbonatos; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

16 ABR. 1975

Madrid,

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GÓMEZ ASESÚ Y REBEN  
Firmados: L. Gómez Fernández