

F. C. 10-2-76



Int. Cl. C 08L

PATENTE DE INVENCION

Le A 15 024-Sp.

421175

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MASAS MOLDEABLES
TERMOPLASTICAS.

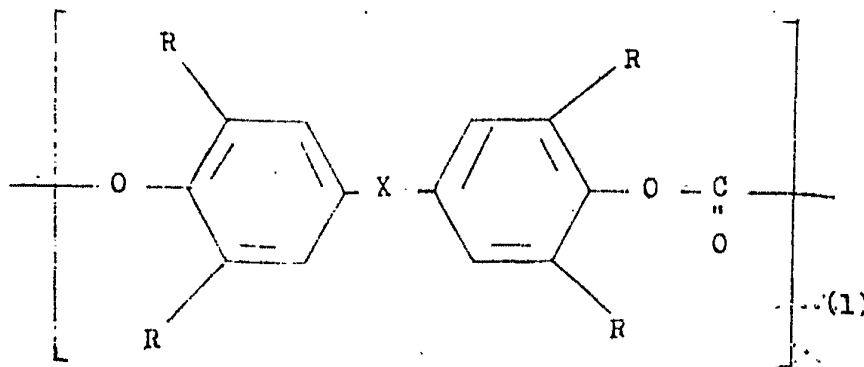
Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, re-
sidente en Leverkusen-Bayerwerk, República Fe-
deral Alemana.

La presente invención se refiere a un procedimien-
to para la obtención de compuestos moldeables termoplás-
ticos de: 1) 10 - 95 % en peso de un policarbonato aro-
mático cuyas cadenas lineales se componen como mínimo en
5 un 50 % de unidades estructurales repetidas de fórmula:

**POOR
QUALITY**

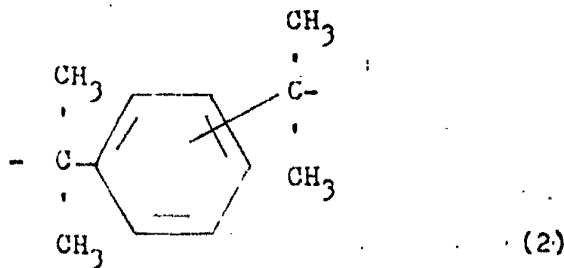


421175



en la que R significa un grupo C₁-C₃ alquilo y X significa un enlace simple, -O-, -CO-, -SO₂-, C₁-C₁₀ alquileno, C₁-C₁₀ alquilideno, C₅-C₁₅ cicloalquileno, C₅-C₁₅ cicloalquilideno

5 6



- 2) 5 - 90 % en peso de una resina termoplástica y/o
- 3) 5 - 90 % en peso de un caucho, en caso dado, modificado.

Estos compuestos moldeables son resistentes a la saponificación y tiene elevada estabilidad de forma bajo el calor. Los policarbonatos que contienen unidades estructurales repetidas de fórmula (1), ya son conocidos. Han sido descritos en las publicaciones de las solicitudes de paten-



te alemanas nº 2.063.050; 2.063.052; 1.570.703; 2.211.957; 2.211.956; y 2.248.817 y en la patente francesa número 1.561.518. Básicamente se preparan en forma conocida a partir de bisfenoles o,o,o',o'-tetraalquil-sustituídos y fosgenos. Empleando al mismo tiempo bisfenoles que no están o,o,o',o'-tetraalquil-sustituídos, se obtienen policarbonatos "mixtos" en los cuales solamente una parte -según la presente invención como mínimo un 50 %- de las unidades estructurales están o,o,o',o'-tetraalquil-sustituídas.

Según la presente invención en lugar de tales policarbonatos mixtos se pueden emplear también mezclas de policarbonatos con unidades estructurales repetidas de fórmula (1) y de policarbonatos a base de bisfenoles que no están o,c,o',o'-tetraalquil-sustituídos cuando la proporción total de unidades estructurales o,o,o',o'-tetraalquil-sustituídas en la mezcla no es inferior a un 50 %. Los policarbonatos con unidades estructurales repetidas de fórmula (1) son excepcionalmente estables a la hidrólisis, a la saponificación y a la aminólisis y tienen unas temperaturas de transición de segundo orden muy altas. Algunas de sus propiedades, sin embargo, son insatisfactorias para ciertos propósitos. Así, su resistencia al impacto y la resistencia al golpe con entallamiento es insuficiente para muchas finalidades. La elaboración de los policarbonatos es difícil debido a su alta viscosidad en función que precisa temperatura de 280 - 340° C. Tales temperaturas altas causan a veces daños a los polímeros, por ejemplo, descoloración. Además, la elaboración termoplástica a unos 300°C exige unas máquinas construídas especialmente para altas temperaturas.

Las unidades de policarbonato de fórmula 1, se pueden



5 derivar, por ejemplo, de bisfenoles o,o,o',o'-tetrametil-
sustituídos, tales como: bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenilo);
bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-éter; bis-(3,5-dimetil-4-
hidroxifenil)-carbonilo; bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-
10 sulfona; bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano; 1,1-bis-
(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-etano; 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-
hidroxifenil)-propano; 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-
propano; 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-butano; 2,4-
bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metil-butano; 2,4-bis-
15 (3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-butano; 3,3-bis-(3,5-dimetil-
4-hidroxifenil)-pentano; 3,3-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-
hexano; 4,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-heptano; 2,2-
bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-octano, 2,2-bis-(3,5-dime-
til-4-hidroxifenil)-nonano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxi-
15 fenil)-decano, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-ciclohe-
xano; 1,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-ciclohexano; α ,
 α' -bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-p-diisopropil-benceno,
y α , α' -bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-m-diisopropil-ben-
ceno.

20 Entre los bisfenoles en que se pueden basar las unida-
des de policarbonato de fórmula (1), tiene especial prefe-
rencia los siguientes: bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-me-
tano; 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano; 2,4-bis-
(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano; 1,1-bis-(3,5-di-
25 metil-4-hidroxifenil)-ciclohexano; y α , α' -bis-(3,5-dime-
til-4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno.

Los bisfenoles que no están o,o,o',o'-tetraalquil-
sustituídos, pero que se pueden emplear para la obtención
de los así llamados policarbonatos mixtos o policarbonatos
30 sin unidades estructurales o,o,o',o'-tetraalquil-sustituf-



5 das, son por ejemplo: hidroquinona; resorcinol; dihidroxi-
difenilos; bis-(hidroxifenil)-alcanos; bis-(hidroxifenil)-
cicloalcanos; bis-(hidroxifenil)-sulfuros; bis-(hidroxife-
nil)-éteres; bis-(hidroxifenil)-cetonas; bis-(hidroxifenil)-
10 sulfóxidos; bis-(hidroxifenil)-sulfonas; α , α' -bis-(hidro-
xifenil)-diisopropil-bencenos; y los correspondientes compues-
tos que están alquilados o halogenados en el núcleo. Estos
y otros compuestos dihidroxi aromáticos adecuados están des-
critos en las patentes U.S. números 3.028.365; 2.999.835;
15 3.148.172; 3.271.368; 2.991.273; 3.271.367; 3.780.078;
3.014.891 y 2.999.846 y en la publicación de la solicitud
de patente alemana número 1.570.703.

15 Tiene especial preferencia: 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-
propano; 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-
bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano y α , α' -bis-(4-
hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno.

20 Los policarbonatos pueden estar naturalmente ramifica-
dos mediante la incorporación de reducidas cantidades de com-
puestos polihidroxílicos, por ejemplo, 0,05-2,0 moles-% (re-
ferido a la cantidad de bisfenoles empleados).

25 Los policarbonatos ramificados han sido descritos por
ejemplo, en las publicaciones de las solicitudes de patente
alemanas números 1.570.533; 2.116.974 y 2.113.347; en las pa-
tentes británicas números 885.442; y 1.079.821 y en la paten-
te U.S. número 3.544.514. Ejemplos de los compuestos poli-
hidroxilo que efectúan ramificación son: floroglucinol; 4,6-
dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano-(2); 4,6-dimetil-
2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano; 1,3,5-tri-(4-hidroxife-
nil)-benceno; 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano; tri-(4-hidro-
30 xifenil)-fenil-metano; 2,2-bis-[4,4-(4,4'-dihidroxifenil)-

421175



ciclohexil 7-propano; 2,4-bis-(4-hidroxifenil-4-isopropil)-fenol; 2,6-bis-(2'-hidroxi-5'-metil-bencil)-4-metil-fenol; ácido 2,4-dihidroxibenzoico, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano y 1,4-bis-(4',4"-dihidroxitrifenil-metil)-benceno.

Los policarbonatos tienen generalmente pesos moleculares \bar{M}_w desde 10.000 a más de 200.000, preferentemente de 20.000 a 60.000.

Las resinas termoplásticas para el objeto de esta invención son especialmente los homopolímeros y copolímeros de monómeros olefinicamente insaturados. Monómeros preferentes son:

1). Estireno y sus derivados tales como α -metilestireno, α -cloroestireno, p-cloroestireno, 2,4-dicloro-estireno, p-metil-estireno, 3,4-dimetilestireno, o- y p-divinilbenceno, p-metil- α -metilestireno, y p-cloro- α -metilestireno.

2). Los ácidos acrílicos y metacrílicos y sus derivados, por ejemplo, nitrilos y ésteres, preferentemente los ésteres de alquilo, tales como del ácido acrílico y metacrílico, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo e isopropilo, acrilato de n-butilo e isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-propilo e isopropilo, metacrilato de n-butilo e isobutilo, metacrilato de ciclohexilo y metacrilato de isobornilo.

3). Anhídrido de ácido maléico.

Las resinas termoplásticas pueden ser homopolímeros o copolímeros de monómeros del grupo 1) y/o monómeros del grupo 2). El ácido maléico se puede emplear en todos los casos como monómeros adicional, pero no se puede utilizar por

421175



sí solo.

Tienen preferencia las resinas termoplásticas que se obtienen por polimerización de un monómero o copolimerización de uno o varios monómeros del grupo 1) o varios monómeros del grupo 2), a los cuales se les puede agregar anhídrido de ácido maléico. Tienen especialmente preferencia los polímeros similares a resinas obtenidos de estireno, que pueden estar parcial o totalmente sustituidos por α -metilestireno y un 0 - 50 % en peso de los otros derivados de estireno mencionados. Asimismo tienen especial preferencia los copolímeros de un 30 - 95 % en peso de estireno y/o uno de los derivados de estireno arriba mencionados y un 5 - 70 % en peso de los compuestos de acrílo y/o metacrilo mencionados.

De los polímeros especialmente preferentes son de especial importancia, a su vez, los polímeros de estireno, los copolímeros de un 20 - 95 % en peso de estireno y un 5 - 80 % en peso de α -metilestireno y los copolímeros de un 30 - 95 % en peso de estireno y/o α -metilestireno y un 5 - 70 % en peso de acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo y/o metacrilato de metilo.

Ejemplos de resinas adecuadas son: poliestireno (PS), metacrilato de polimetilo (PMMA) copolímero de estireno-metilestireno (SMS), copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), copolímeros de estireno-anhídrido de ácido maléico, copolímeros de estireno-metacrilato de metilo y copolímeros de acrilonitrilo-metacrilato de metilo (AMMA).

Las resinas termoplásticas se pueden obtener según el conocido procedimiento de la polimerización radical, por ejemplo, por polimerización en masa, en solución, en emulsión o



421175

por procedimientos combinados tales como procedimientos de solución, precipitación y suspensión de masas. Asimismo se conocen los procedimientos de polimerización con ayuda de catalizadores mixtos organometálicos (catalizadores de Ziegler-Natta).

5

Cauchos en el sentido de la presente invención son especialmente el caucho natural y los cauchos sintéticos. Como cauchos sintéticos se pueden emplear, por ejemplo, el caucho de poliuretano, el caucho de etileno-acetato de vinilo, el caucho de silicona, los cauchos de poliéter. Además de los polipentenámeros y el caucho de etileno-propileno-dieno (diene por ejemplo, hexadien-1,5-norbornadieno-etilideno-norborneno) tienen preferencia los así llamados cauchos de dieno, es decir, los homopolímeros de dienos conjugados con 4 - 8 átomos de carbono, tales como butadieno, isopreno, piperileno y cloropreno, los copolímeros de tales dienos entre sí y los copolímeros de tales dienos con estireno, compuestos de ácido acrílico o metacrílico (por ejemplo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de butilo y metacrilato de metilo) e isobutileno. Tienen especial importancia los cauchos de butadieno, butadieno/estireno, butadieno/metacrilato de metilo, butadieno/acrilato de butilo, etileno/propileno/dieno, polipentenámero y butadieno/acrilonitrilo que, en caso dado, pueden contener condensadas reducidas proporciones de otros monómeros tales como, por ejemplo, en el caucho mencionado en último lugar, divinilbenceno y ácido metacrílico.

10

15

20

25

30

Bajo cauchos modificados en el sentido de la invención se entienden los productos que se obtienen por polimerización de monómeros de los grupos 1), ó 2) ó 1) y 2), en caso

421175



dado con anhídrido de ácido maléico, en presencia del caucho. Con esta clase de polimerización se forman copolímeros de injerto.

5 Grupos especialmente preferentes de tales polímeros de injerto se forman por polimerización de (a) estireno, que en caso dado, puede estar sustituido total o parcialmente por α -metilestireno, y (b) 0 - 50 % en peso de los otros derivados de estireno o mencionados en presencia de cauchos de butadieno, butadieno/estireno, butadieno/metacrilato de metilo, butadieno/acrilato de butilo, etileno/propileno/dieno, polipentámero o butadieno/acrilonitrilo, que en caso da-
10 do, pueden contener condensadas reducidas proporciones de otros monómeros. Además, polímeros de injerto especialmente preferentes se forman por la polimerización de un 30 -
15 95 % en peso de estireno y/o uno de los derivados de estireno mencionados y un 5 - 70 % en peso de los compuestos de acrilato y/o metacrilato mencionados (% en peso referido a la suma de los monómeros) en presencia de los cauchos arriba mencionados.

20 De los polímeros de injerto especialmente preferentes tienen, a su vez, especial importancia los polímeros de injerto que se obtienen por polimerización de estireno o de un 20 - 95 % en peso de estireno y un 5 - 80 % en peso de α -metilestireno (% en peso referido a la suma de los monómeros)
25 o de un 30 - 95 % en peso de estireno y/o α -metilestireno y un 5 - 70 % en peso de acrilonitrilo y/o metacrilato de metilo (% en peso referido a la suma de los monómeros) en presencia de los cauchos arriba menciona-
dos.

30 Las mezclas de polímeros de esta invención se pueden



5 obtener de distintas formas. Así, los polímeros de partida se pueden disolver juntos en un disolvente o en una mezcla de disolventes. Mediante precipitación conjunta de los polímeros, mediante adición de un no disolvente, o goteado de la solución en un agente de precipitación, se puede obtener la mezcla de polímeros, así como directamente por evaporación del disolvente.

10 Antes de efectuar la mezcla definitiva de todos los componentes de la mezcla se pueden mezclar por separado por sí solos algunos polímeros individuales de la mezcla final. Así se pueden mezclar, por ejemplo, los latices de un copolímero resinoso (por ejemplo, copolímero de estireno/acrilonitrilo) y de un caucho (por ejemplo, copolímero de butadieno/acrilonitrilo) mediante una precipitación conjunta antes de alearlos con el policarbonato a la masa moldeable definitiva.

15 La mezcla de los polímeros de partida se puede efectuar también, sin embargo, a través de la fusión en dispositivos mezcladores, tales como, por ejemplo, extrusionadoras, amasadoras internas y cilindros mezcladores. El mezclado se puede lograr también preparando algunos polímeros, que son constituyentes de la mezcla, en presencia de otros polímeros pudiéndose efectuar como mínimo un injerto parcial con los polímeros de alto peso molecular ya presentados. Así se puede, por ejemplo, polimerizar radicalmente estireno o en presencia de policarbonato y polibutadieno. La polimerización se puede realizar aquí según distintos procedimientos conocidos (polimerización en solución, en bloque, en perlado, en emulsión y precipitación).

30 Los componentes de caucho en las mezclas de polímero



de la invención forman por lo general una fase separada en la que está finamente repartida la mezcla de polímero. El caucho puede estar presente en forma de bolitas individuales, de varias bolitas aglomeradas entre sí o en forma de otras partículas regulares o irregulares, o aglomeraciones de partículas, pero también en forma de partículas reticuladas que contienen incorporados otros polímeros. Las partículas tienen por lo general tamaños de 0,01 - 20 μ m, preferentemente 0,03 - 10 μ m. Las partículas pueden ser, según el modo de obtención de la mezcla de polímeros y de la selección de los componentes individuales, de una o varias clases de partículas, siendo las distintas clases de partículas muy diferentes entre sí en forma, tamaño y distribución del tamaño de partícula. Debido a las diferencias físicas en la fase de caucho, las mezclas de polímeros que contienen la misma cantidad de caucho y que tienen una composición similar, pueden tener sin embargo diferentes propiedades, por ejemplo, diferentes resistencias, resistencia en la línea de soldadura y brillo superficial. Así, por ejemplo, el brillo superficial de las piezas coladas por inyección con partículas de caucho muy pequeñas son mejores que siendo estas más bastas, y a la inversa la tenacidad, al estar presentes partículas de caucho más bastas, son mejores que al estar presentes partículas finas, así como también la resistencia en la línea de soldadura. (Véase el ejemplo 5).

Valores de resistencia de línea de soldadura especialmente altos, se obtienen si las partículas de caucho son irregulares en tamaño y forma, tales como por ejemplo, en las mezclas de polímero que contienen caucho sin injertar. (Véase ejemplo 10). Valores muy buenos de resistencia en la lí-



nea de soldadura se obtienen si la parte de caucho se presenta en forma reticulada, tal como en los polimeros de injerto de masa perlada (véase el ejemplo 10). De gran ventaja es además una distribución del caucho en forma de aglomerados, por ejemplo, de aglomerados de politas de caucho muy pequeñas, ya que de esta manera, además de una excelente resistencia en la línea de soldadura, se obtiene asimismo unos brillos especialmente altos (véase ejemplo 10).

Además de por la naturaleza de la fase de caucho, las propiedades de la mezclas de polímero están determinadas por el contenido total en caucho. Con una distribución de caucho de aproximadamente la misma clase aumentan, por ejemplo, con el contenido de caucho la tenacidad y la resistencia en la línea de soldadura mientras se reduce el módulo de elasticidad (véase ejemplo 5 y 10).

Mientras la proporción de caucho por lo general forma una fase propia en las mezclas de polímero de la presente invención, los demás componentes polimeros de la mezcla pueden formar una fase común en la que los distintos polimeros están repartidos prácticamente como dispersiones moleculares, o también formar varias fases, pudiendo sin embargo, cada una de estas fases estar compuesta de una mezcla de distintos polimeros dispersados molecularmente.

En comparación con las mezclas de polimeros conocidas, por ejemplo, aquellas de policarbonatos a base de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y polimeros de estireno, butadieno/estireno, acrilonitrilo/butadieno/estireno y metacrilato de metilo/butadieno/estireno (véase las patentes US números 3.239.582, 3.130.177 y 3.162.695 y las publicaciones de las solicitudes de patente alemanas números 1.109.884 y 1.170.141),



muestran las masas moldeables según la presente invención unas propiedades inesperadamente buenas que, en parte, se basan en la compatibilidad extraordinariamente buena de los componentes.

5 Un ejemplo, para ilustrar esto está dado en las mezclas de policarbonato de 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano con poliestireno, que son totalmente homogéneas, transparentes y monofásicas en todas las proporciones de mezcla según se puede demostrar por termoanálisis diferencial
10 (véase ejemplo 3). Otro ejemplo está dado en la completa homogeneidad de las mezclas de copolímeros de estireno/anhidrido de ácido maléico y policarbonato de 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, que son monofásicas y se mencionan en el ejemplo 3. Por el contrario, por ejemplo, las
15 mezclas de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano-policarbonato y poliestireno se componen de 2 fases (véase ejemplo 3). No todas las mezclas polímeras de esta invención tienen solamente una fase polímera adicionalmente a la fase de caucho. Pero cuando están presentes una pluralidad de fases de polímero
20 individuales todas las fases son suficientemente compatibles para obtener mezclas que tienen excelentes propiedades. La compatibilidad excepcionalmente buena es asimismo evidente al inspeccionar las superficies fraccionadas de muestras. Las facturas varían en su textura desde suave a
25 en forma de conchas, pero no se forman de escamas como con los polímeros incompatibles.

 La compatibilidad excepcionalmente buena de los componentes en los compuestos moldeables de esta invención resulta también evidente por la resistencia en la línea de soldadura inesperadamente alta. Así, por ejemplo, las mezclas de
30

421175



5 polycarbonatos basadas en 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano y polímeros ABS tienen unas resistencias en las líneas de soldadura de, por ejemplo, 7 - 29 cm.kp/cm², valores que son iguales y hasta superiores a aquellos de las correspondientes mezclas de polycarbonatos basados en 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propanos (véase los ejemplos 7, 11 y 13).
Además, las mezclas, por ejemplo, de polycarbonatos basados en 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano y polímeros de injerto de poliestireno o butadieno/estireno, tienen resistencias en la línea de soldadura más altas que las correspondientes mezclas con polycarbonato de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (véase los ejemplos 7 y 11). Esto es sorprendente, ya que la resistencia en la línea de soldadura de los polycarbonatos de 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano es de 13 cm.kp/cm² y, por lo tanto, prácticamente 10 veces inferior a la de los polycarbonatos de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, que es de 110 cm.kp/cm².

20 Los compuestos moldeables según la presente invención se pueden preparar de los distintos componentes polímeros a temperaturas sorprendentemente bajas, un hecho que debe ser atribuido también a la buena compatibilidad de estos componentes. Así, por ejemplo, las mezclas de polycarbonato basadas en 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano y polímeros de ABS se pueden preparar a las mismas temperaturas que se pueden emplear para preparar y procesar las mezclas de los polycarbonatos basados en 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y polímeros de ABS (220 - 250°C). La razón de por qué resulta esto sorprendente es que los polycarbonatos basados en 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano tienen una temperatura de transición de segundo orden de 210°C, que es mu-



cho más elevada que la de los policarbonatos basados en 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, que es de 150°C (véanse los ejemplos 6 y 8).

5 A pesar de las temperaturas de preparación y de elaboración relativamente bajas, los compuestos moldeables de la presente invención poseen una estabilidad de forma bajo el calor muy elevada. Parcialmente se encuentra la estabilidad de forma bajo calor sorprendentemente cerca de la del policarbonato, por ejemplo, en las mezclas de policarbonato a base de 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano y polímeros de ABS. Por lo general se encuentra la estabilidad de forma bajo calor de las masas moldeables según la presente invención considerablemente más alta que en las masas moldeables conocidas comparables, por ejemplo, de policarbonato a base de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y polímeros de ABS (véanse ejemplos 1, 3, 6 y 8).

15 La compatibilidad extraordinariamente buena de los distintos componentes en las masas moldeables según la presente invención se puede apreciar, además, en las tensiones al alargamiento especialmente buenas. Así poseen, por ejemplo, las mezclas de policarbonato a base de 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano y polímeros de ABS, unas tensiones al alargamiento superiores que las mezclas comparables con el policarbonato a base de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, (véase ejemplo 6).

20 Las masas moldeables de la presente invención se caracterizan por una alta estabilidad a la saponificación, por ejemplo, en agua caliente, vapor, álcalis acuosos calientes, y ácidos, soluciones acuosas concentradas de amoníaco y aminas. Su estabilidad a la saponificación es muy superior que

25

30



la de los compuestos moldeables comparables, por ejemplo, los compuestos de policarbonato basados en 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propanos y polímeros de ABS (véase ejemplo 6),

5 La resistencia al impacto y la resistencia al golpe con entallamiento de los policarbonatos basados en bisfenoles o,o,o',o'-tetrametil-sustituídos se pueden mejorar considerablemente mezclando estos policarbonatos con otros polímeros según la presente invención, (véanse los ejemplos 2, 5, 8 y 13).

10 La estabilidad al agrietamiento por tensión en los policarbonatos a base de bisfenoles o,o,o',o'-tetraalquil-sustituídos en las mezclas de esta invención está considerablemente aumentada. Los compuestos moldeables según la presente invención tienen asimismo alta resistencia a las corrientes de fuga (véase ejemplo 1).

15 Los compuestos moldeables según la presente invención se pueden elaborar muy bien a cuerpos moldeados, placas, láminas, fibras, recubrimientos y otros más. También se pueden emplear bien en mezclas con materiales de carga, por ejemplo, minerales, serrín, hollín o fibras de vidrio, con
20 elementos decorativos, colorantes, pigmentos, termoestabilizantes, antióxidantes, estabilizadores ultravioletas y otros más, plastificantes, lubricantes, agentes de desmoldeamiento, aditivos inhibidores de la inflamación, tales como por ejemplo, compuestos orgánicos halogenados, óxidos
25 de metal, sales de metal y fosfatos orgánicos, otros polímeros (por ejemplo, poliolefinas o poliamidas) y ulteriores aditivos. Son especialmente ventajosos donde se precisen buenas propiedades de aislamiento eléctrico, alta estabilidad de forma bajo calor, buena estabilidad a la hidrólisis,
30

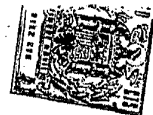


a la saponificación y estabilidad a la aminólisis, alta tenacidad y fácil elaboración. Así se pueden emplear ventajosamente para la fabricación de tuberías para soluciones alcalinas calientes o ácidas, para empaquetadura de alta calidad; utensilios de cocina, aparatos esterilizables con vapor caliente, piezas de máquinas lavadoras, cajas de baterías, cajas de pilas, carcasas y demás piezas aislantes en máquinas de accionamiento eléctrico, láminas electroaislantes, revestimientos para depósitos estables a la saponificación, telas filtrantes químicas y térmicamente resistentes y muchos más artículos.

Ejemplo 1

Mezclas de policarbonatos, copolicarbonatos y mezclas de policarbonato con un polímero de injerto ABS.

Una serie de homopolicarbonatos, copolicarbonatos y mezclas de policarbonato se mezclan con un polímero ABS en proporción de 1 : 1 partes en peso en una extrusionadora de doble tornillo a 220 - 250°C. El polímero ABS se obtuvo por injerto de 14 partes en peso de acrilnitrilo y 36 partes en peso de estireno sobre 50 partes en peso de polibutadieno según el procedimiento de la polimerización radical en emulsión. La parte principal del caucho de butadieno en el polímero ABS, se presentó en las mezclas de polímero definitivas en forma de partículas casi esféricas con un diámetro de unos 0,3 - 0,6 μ m. Los homopolicarbonatos, copolicarbonatos y mezcla de policarbonato se prepararon como descrito en las publicaciones de las solicitudes de patente alemanas números 2.053.050; 2.063.052; 2.211.957 y 2.248.817 y tenían pesos moleculares de aproximadamente 40.000. Las mezclas de polímero obtenidas por la mezcla en la extru



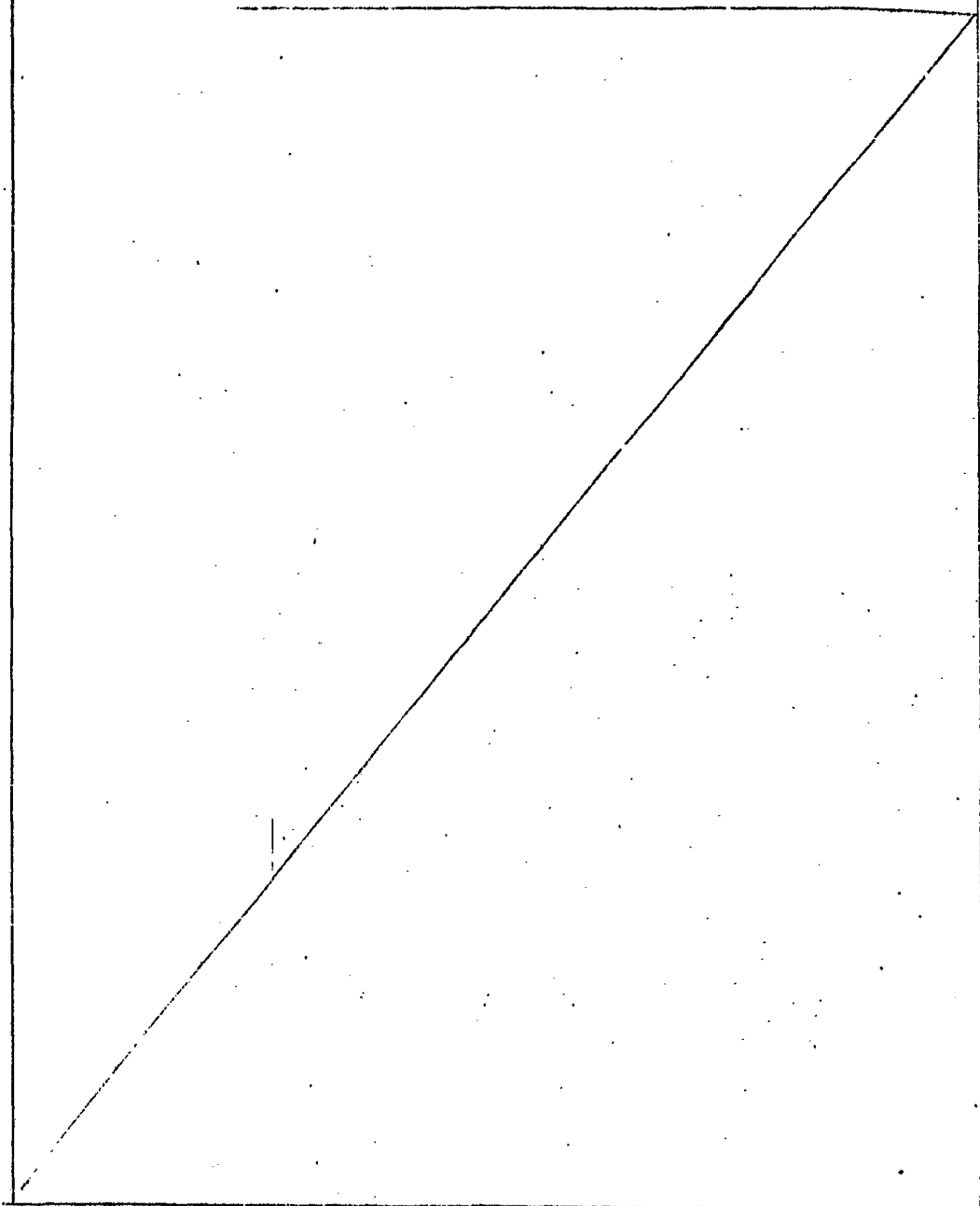
5 sionadora de 2 árboles se hilaron y se granularon. Las mez-
clas de polímero eran tan fluidas que los granulados se pu-
dieron inyectar fácilmente a las temperaturas bajas de 230 -
260°C a cuerpos de ensayo. Como comparación se inyectaron
también de los policarbonatos y de las mezclas de policar-
bonato, que se emplearon para las mezclas de policarbonato,
que se emplearon para las mezclas de polímero, cuerpos de
ensayo, pero debido a la alta viscosidad de fusión aquí se
nubo de aumentar la temperatura de elaboración a 310 - 330°
10 C antes de tener la suficiente fluidez en la fusión para ob-
tener las probetas.

15 La tabla muestra los policarbonatos empleados para
preparar las mezclas de polímero y sus estabilidades a la
forma bajo calor, además la estabilidad de forma bajo calor
de las mezclas de polímero que se encontraban inesperadamen-
te altas si se tiene en consideración la reducida estabili-
dad de forma térmica de los polímeros de ABS (a 90°C).

20 La resistencia al impacto (según DIN 53.453) que en
los policarbonatos A - H mencionados en la tabla, es infe-
rior a 40 cm. kp./cm² y en los policarbonatos I - L, es su-
perior a 40 hasta "no roto" aumenta considerablemente en
las mezclas y asciende en todos los casos a "no roto". Así-
mismo aumenta la resistencia al golpe bajo entallamiento
(según DIN 53.453) que en todos los policarbonatos A - L
25 es inferior a 7 cm.kp/cm², en todas las mezclas a los altos
valores de 14 - 25 cm.kp./cm². La buena compatibilidad de
los polímeros en las mezclas se expresa por la elevada ten-
sión de alargamiento (ϵ_s) (según DIN 53.455) que en todas
las mezclas de polímero se encuentra entre 500 y 800 kp/cm².
30 Las probetas de las mezclas de polímero muestran una super-

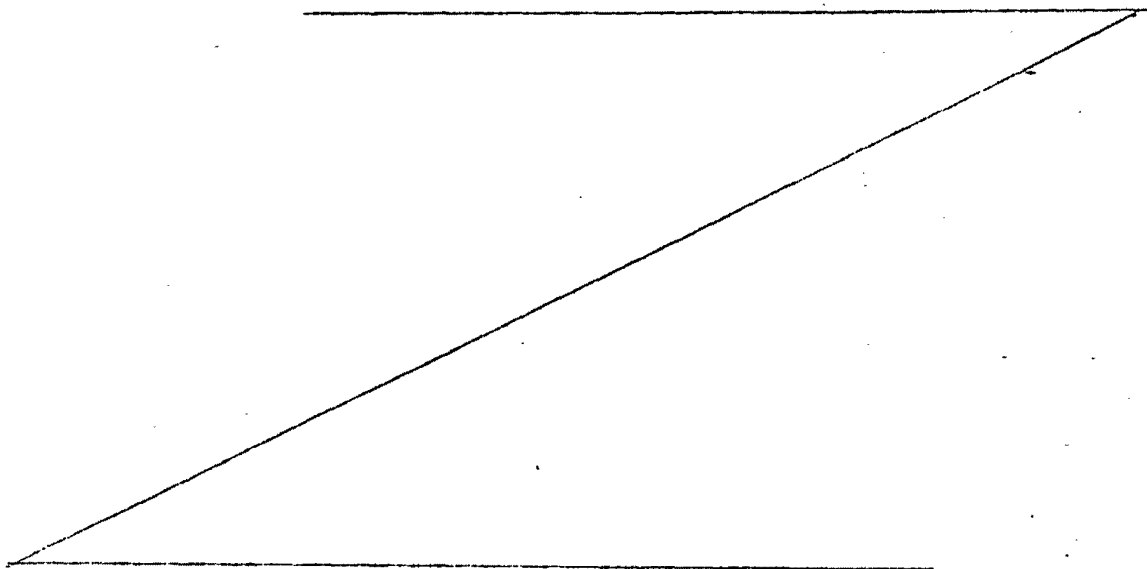


ficie de fracción relativamente lisas hasta en forma de concha. No se halló ninguna fracción laminada, tal y como sucede con las mezclas de polímero incompatibles. La resistencia a las corrientes de fuga se encuentra en todas las mezclas de polímero superiores a 560 V (según DIN 53.480/6; (nuevo), procedimiento de ensayo KB, solución de ensayo F).





Ejemplo	Policarbonato añadido	Distorsión térmica se- gún to/Vi- cat Δ° ($^{\circ}\text{C}$) Policarbonato	Mezcla de poli- mero
a	TMBPF-PC	185	169
b	TMBPA-PC	200	184
c	TMBPB-PC	195	178
d	TMBPZ-PC	210	191
e	TMDKBP-PC	196	184
f	TMBPA/TBBPA-CPC 90/10 ⁺	211	190
g	TMBPA/BPA-CPC 70/30 ⁺	192	173
h	TMBPF/TCBPA/BPA-CPC 65/10/25 ⁺	183	165
i	TMDKBP/BKBP-CPC 65/35 ⁺	181	163
j	TMBPA-PC/BPA-PC/-mezcla 75/25 [□]	193	175
k	(TMBPA-PC/BPA-TBBPA-CPC (80/20 ⁺)-mezcla 60/40 [□]	196	179





Polímero ABS empleado:

421175

14 partes en peso de acrilonitrilo y 36 partes en peso de estireno, injertado en 50 partes en peso de polibutadieno (véase arriba).

5 + = partes molares ° = partes en peso, PC = policarbonato, CPC = copolicarbonato, Δ = según DIN 53.460/A

TMBPF = bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano

TMBPA = 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano

TMBPB = 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metil-butano

10 TMBPZ = 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-ciclohexano

TMDKBP = α, α'-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-p-diisopropil-benceno.

TBBPA = 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano

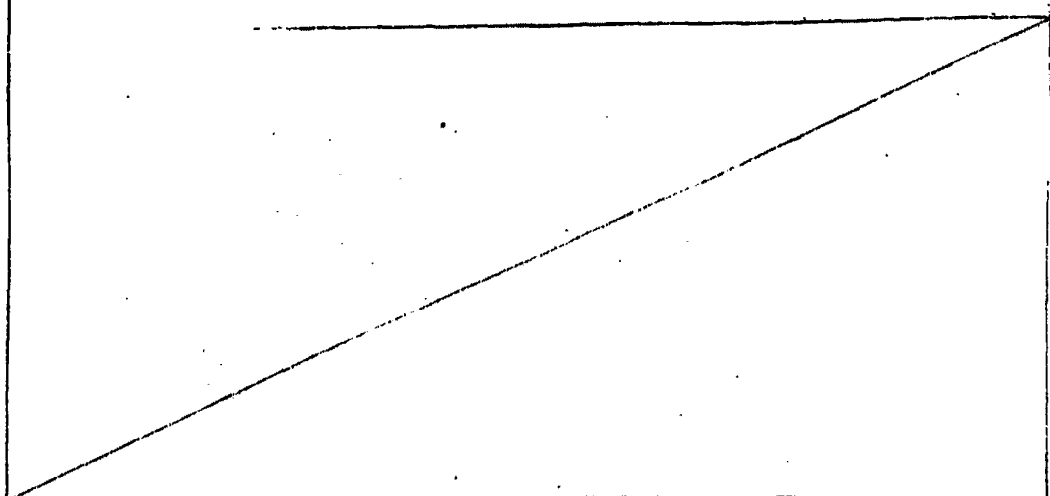
TCBPA = 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano

15 Ejemplo 2

Mezclas de policarbonato TMBPA y policarbonato TMBPB con varios polímeros que contienen caucho.

Las mezclas de polímero mostradas en la tabla se obtuvieron por el método descrito en el ejemplo 1.

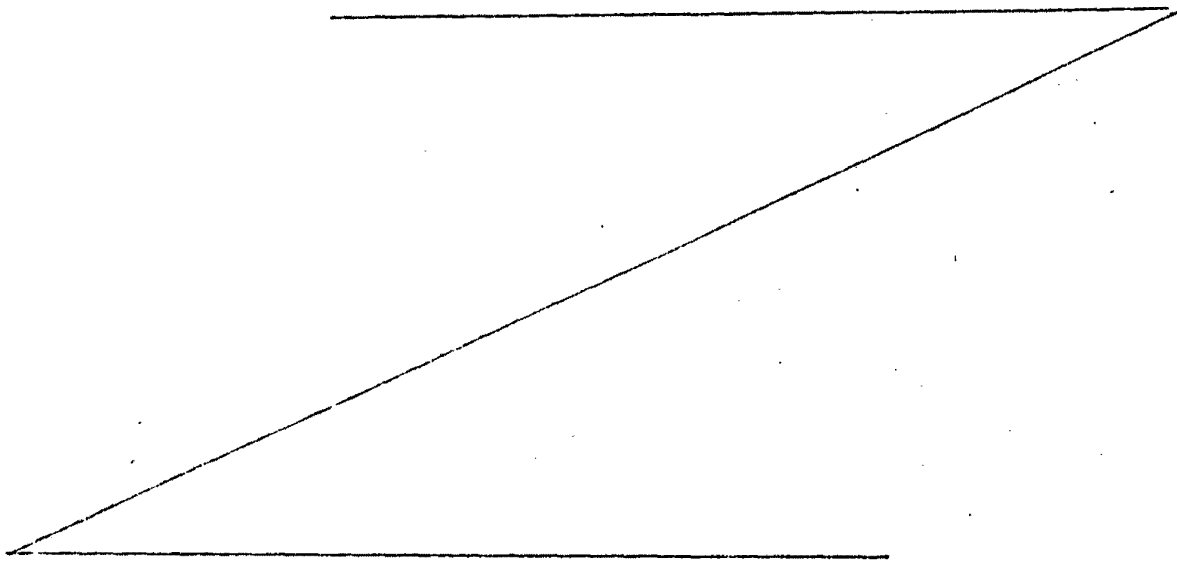
20 Tabla del ejemplo 2: Mezclas de polímero conteniendo 50 partes en peso de policarbonato.



421175



Ejemplo	Polímero añadido al policarbonato	Contenido en caucho ^A (% en peso)	Propiedades de las mezclas de polímero	
			Resistencia al impacto (cm.kp/cm ²) ^B	Resistencia al golpe con entallamiento (cm.kp./cm ²) ^B
a	+ AES + SA	16,5	nb	16
b	+ EA + SA	9	nb	10
c	+ BS + S	12	nb	14
d	+ TPR/S/A	5,5	nb	7
e	+ S/ α/B/A	7,5	nb	8,5
f	+ ninguno	0	34	4
g	o EPDM/A/S	7	nb	8
h	o A/B/S/A	17,5	nb	16
i	o BS	12,5	nb	13
j	o A/B/S/MM	9	nb	10
k	o ninguno	0	31	3





+ = componente de mezcla policarbonato de TMBPA, o = componente de mezcla TMBPA, [□] = según DIN 53.453, nb = sin romper, Δ = solo de monómero formadores de caucho, por ejemplo, la proporción en caucho asciende en el caucho de butadieno/acrilonitrilo (butadieno/acrilonitrilo 65/35 partes en peso) a 65 % en peso.

Polímeros añadidos a los policarbonatos:

a) ABS + Sa = ABS tipo mixto (acrilonitrilo/butadieno/estireno = 20/33/47 partes en peso) de polímero de injerto ABS (injerto 15 partes en peso de acrilonitrilo y 35 partes en peso de estireno en 50 partes en peso de polibutadieno) y copolímero de estireno/acrilonitrilo (70/30 partes en peso).

b) BA + Sa = ABS tipo mixto (acrilonitrilo/butadieno/estireno/ácido metacrílico = 24/18/57/1 partes en peso) de caucho de butadieno/acrilonitrilo/ácido metacrílico (butadieno/acrilonitrilo/ácido metacrílico 63/34/3) y copolímeros de estireno/acrilonitrilo (estireno/acrilonitrilo = 80/20).

c) BS + SA = ABS tipo mixto (butadieno/estireno = 24/76 partes en peso) de caucho de butadieno/estireno (butadieno/estireno = 80/20 partes en peso) y poliestireno.

d) TPR/S/A = y polímero de perlas de masa de polipentenamero, estireno y acrilonitrilo (caucho de polipentenamero/estireno/acrilonitrilo = 11/67/22).

e) S/ Δ /B/A = polímero de polibutadieno (base de injerto), estireno, (-metilestireno y acrilonitrilo (15/11/49/25 partes en peso)).

f) Ninguna = policarbonato de TMBPA empleado para las mezclas (véase ejemplo 1) como comparación ($\bar{M}_w \approx 40.000$).

g) EPIM/A/S = polímero de perlas de masa de caucho de



EP1M, estireno y acrilonitrilo (14/62/24 partes en peso).

5 h) A/B/S/A = copolímero de un caucho de butadieno/acri-
lato de butilo y copolímero de estireno/acrilonitrilo (acri-
lato de butilo/butadieno/estireno/acrilonitrilo = 25/11/51/
13 partes en peso).

i) BS = polímero BS (butadieno/estireno 25/75 partes
en peso) por polimerización de perlas de masa de polibuta-
dieno y estireno.

10 j) A/B/S/MM = polímero de polibutadieno (base de in-
jerto), acrilonitrilo, estireno y metacrilato de metilo (18/
9/23/50 partes en peso).

k) Ninguna = policarbonato de TMBPB empleado para las
mezclas (véase el ejemplo 1) como comparación ($\bar{M}_w \approx 40.000$).

15 La mayor proporción del caucho en la mezcla de políme-
ro estaba presente en forma de partículas con tamaños de 0,3
- 5; μ m.

20 La tabla muestra que la resistencia al impacto y la
resistencia al golpe bajo entallamiento de los policarbona-
tos se puede mejorar sustancialmente mezclándolos con los
polímeros indicados. La temperatura de elaboración de las
mezclas de polímero granuladas a las probetas ascendió a
230 - 260°C, mientras que los policarbonatos sólo se pudie-
ron elaborar a 310 - 330°C (véase ejemplo 1).

25 La estabilidad a la forma bajo calor en todas las mez-
clas de polímero según Vicat A (DIN 53.460) era superior a
140°C y alcanzaron hasta 185°C. La tensión al alargamiento
(según DIN 53.455) ascendió en las mezclas a 500 - 800 kp./
cm². La superficie de fractura de las probetas era lisa has-
30 ta en forma de conchas, no se presentaron fracciones lamina-
das.

421175

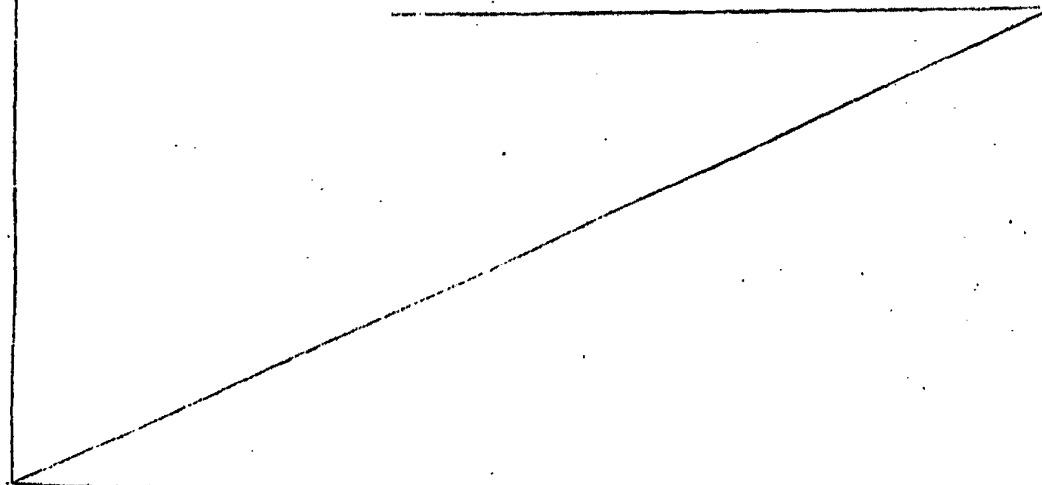


Ejemplo 3

Mezclas de TMBPA-PC y policarbonato de BPA con poliestireno y copolímeros de estireno-anhídrido de ácido maléico.

5 El poliestireno y el policarbonato de TMBPA se disolvieron juntos en CH_2Cl_2 y se colaron películas que se secaron. Asimismo se prepararon películas de policarbonato de TMBPA y copolímero de estireno/anhídrido de ácido maléico así como de policarbonato de BPA (BPA = 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano) y poliestireno o bien copolímero de estireno/anhídrido de ácido maléico (véase tabla). Las películas
10 obtenidas con policarbonato de TMBPA eran transparentes y mostraban en cada caso una temperatura de congelación tal y como es esperada de las mezclas de polímero totalmente homogéneas. Las películas que contenían policarbonato de BPA, por el contrario, estaban turbias y mostraban casi las temperaturas de congelación de los dos componentes de partida, es decir que estaban ampliamente separadas en sus componentes (véase tabla).

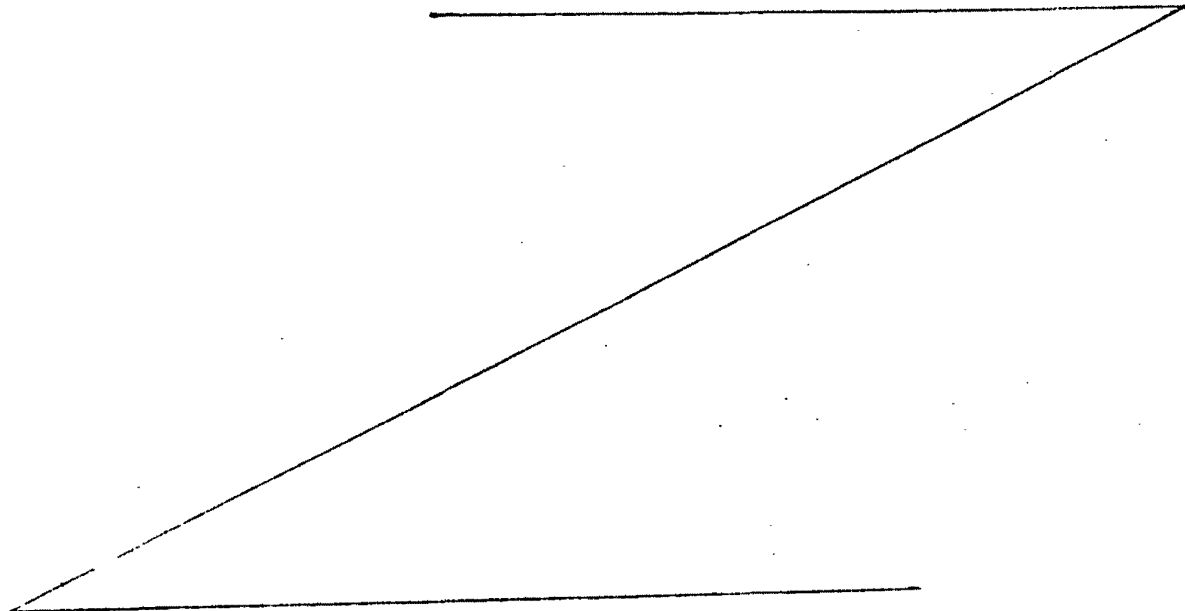
15 Tabla de ejemplo 3: Propiedades de las mezclas de polímero de policarbonatos y resinas de estireno libres de caucho.
20



421175



Mezcla de polimero	(Partes en peso)	Aspecto de la película	ET(°C)	Alargamiento a la rotura (%)
PS/TMBPA-PC	100/0	transparente	85	1
	80/20	"	107	5
	50/50	"	141	46
	20/80	"	169	86
	0/100	"	210	97
PSM/TMBPA-PC	100/0	"	128	-
	80/20	"	138	-
	60/40	"	149	-
PS/BPA-PC	80/20	opaco, separados	93, 146	-
	50/50	" "	92, 146	-
	20/80	" "	93, 148	-
	0/100	transparente	150	-
PSM/BPA-PC	60/40	opaco, separados	130/148	-





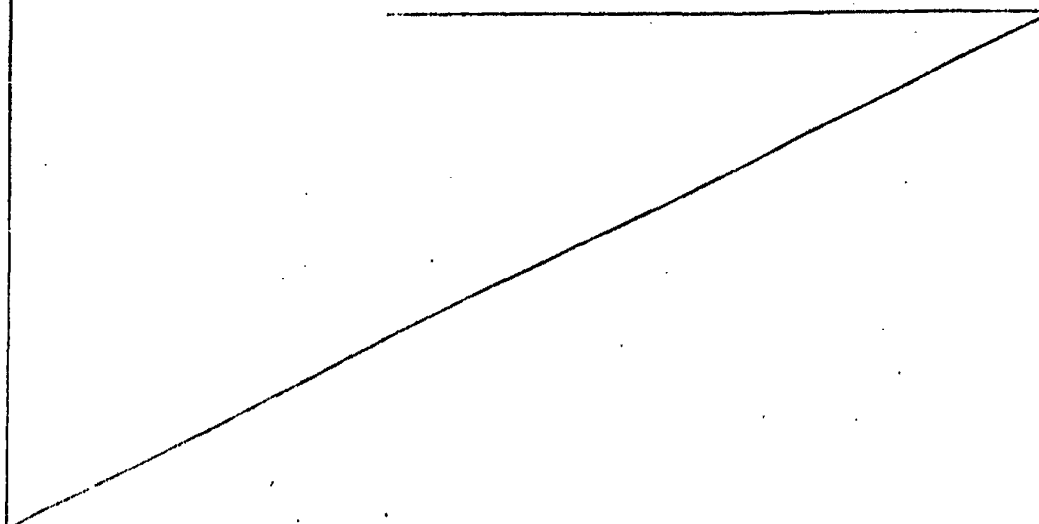
PS = poliestireno, PSM = poliestireno/copolímero de anhídrido de ácido maléico (estireno/anhídrido ácido maléico = 89/11 partes en peso); FT = temperatura de congelación por termografía diferencial; alargamiento a la rotura según DIN 53.455, TMBPA-PC y BPA-PC con \bar{M}_w de 40.000.

Ejemplo 4

Estabilidad a la saponificación y propensión al agrietamiento bajo tensión.

La tabla muestra, con la ayuda de algunos ejemplos que tanto las mezclas según la presente invención y los policarbonatos contenidos en ellos son muy estables a la saponificación. Además, la reducida propensión al agrietamiento bajo tensión de las mezclas de polímeros en comparación con las de los policarbonatos (por ejemplo, en soluciones acuosas calientes, soluciones acuosas concentradas de amoníaco y disolventes orgánicos) se demuestra con la ayuda de los ejemplos que muestran la estabilidad a las soluciones acuosas calientes y las soluciones acuosas amónicas.

Tabla del ejemplo 4: Estabilidad a la saponificación y susceptibilidad al agrietamiento bajo tensión.

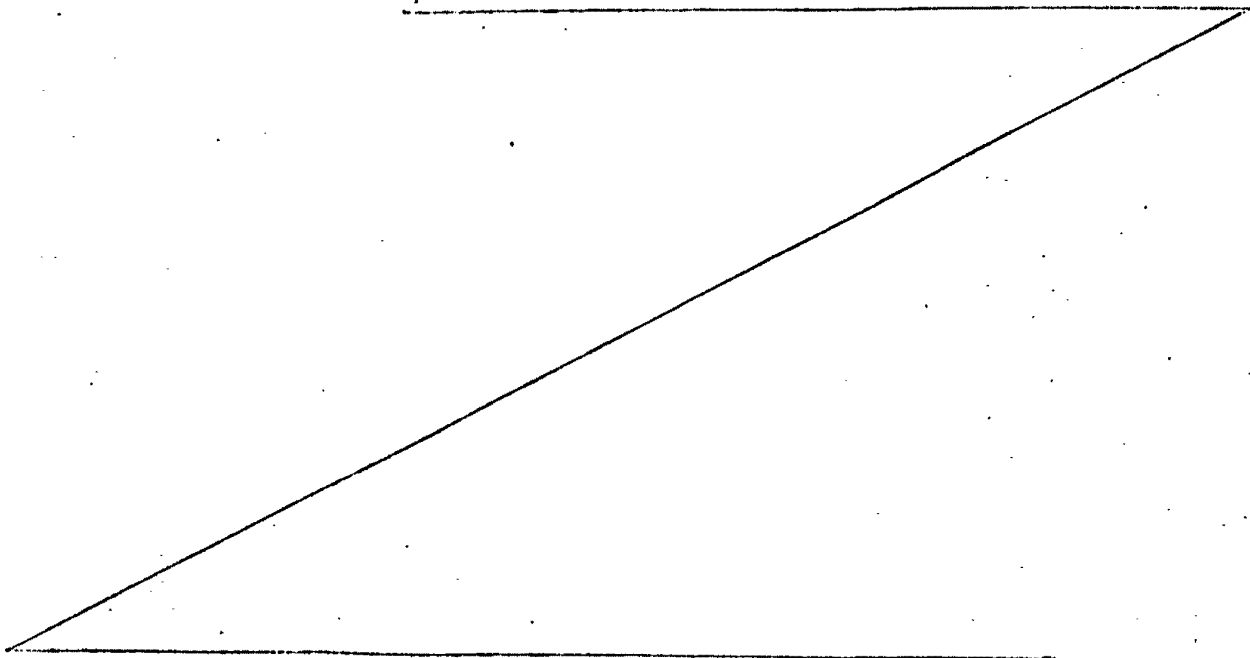


421175



Polímeros	TMBPA/	TMDKBP/	TMBPB/	Mezclas del ejemplo					
	PC	PC	PC	1b	1c	1e	2a	2c	2i
Cambios en barras ST después de almacenar durante 500 horas en:									
H ₂ O / 100°C	is	u	is	u	u	u	u	u	u
10 % acuoso NaOH/100°C	u	u	is	u	u	u	u	u	u
10 % acuoso HCl/100°C	u	is	u	u	u	u	u	u	u
NH ₄ OH acuoso concentrado/25°C	is	is	ms	u	u	u	u	u	u

u = sin cambio, is = pequeñas grietas individuales, ms = muchas grietas grandes, ST-barras = barras de ensayo standard 0,4 x 0,6 cm x 5,0 cm



Ejemplo 5

Influencia de la cantidad de caucho y tamaño de partícula de caucho sobre las propiedades de las mezclas de polímero.

5 Mezclas de polímero (véase tabla) se prepararon como descrito en el ejemplo 1 de policarbonato de TMBPA, 2 polímeros de ABS de un 30 % en peso de polibutadieno, 49 % en peso de estireno y 21 % en peso de acrilonitrilo (partículas de caucho esféricas, diámetro de la partícula de la mayor

10 proporción del caucho 0,4 - 0,5 ó bien 0,1 μ m y 2 otros polímeros ABS de 80 % en peso de polibutadieno, 14 % en peso de estireno y 6 % en peso de acrilonitrilo (tamaño de partículas redondas, diámetro de partículas en la cantidad principal del caucho 0,4 - 0,5 ó bien 0,1 μ m) se prepararon como descrito en el ejemplo 1 mezclas a través de la fusión

15 (véase tabla). En probetas se determinaron las propiedades indicadas en la tabla. Se apreció de que según aumenta el contenido en caucho, con el mismo tamaño de partículas de caucho, se mejora tanto la resistencia al golpe por entallamiento, como también la resistencia a la costura de unión

20 por soldadura, mientras disminuye ligeramente el brillo superficial de las piezas inyectadas. También se apreció que según aumenta la proporción en caucho muy finamente particulada con el mismo contenido en caucho se mejora el brillo

25 de la superficie de las probetas.

Tabla ejemplo 5: Propiedades de las mezclas de polímero con diferentes contenidos en caucho y tamaños de partícula de caucho.

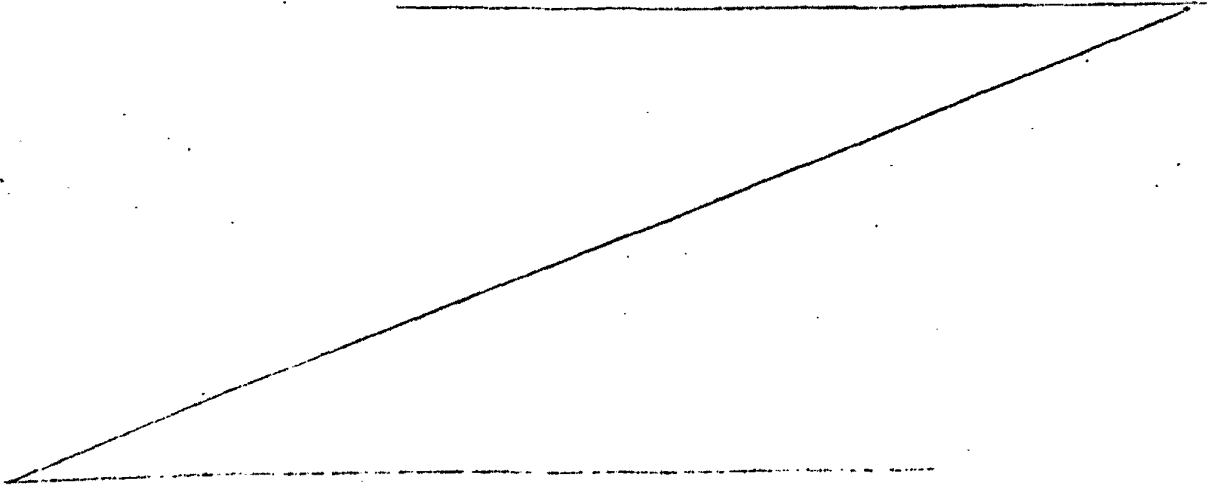
421175



Mezcla de polímero	Composición de la mezcla de polímero (partes en peso):					Proporción de caucho en la mezcla de polímero (% en peso)	
	TMBPA/PC	ABS I	ABS II	ABS III	ABS IV	Partículas bastas	Partículas finas
a	70	30	-	-	-	9	-
b	70	30	-	15	-	21	-
c	70	30	-	-	15	9	12
d	70	-	30	-	15	-	21

m = medio, g = bueno, v.g. = muy bueno, NIS = resistencia al módulo de elasticidad según DIN 53 455

- ABS I = conteniendo 30 % de partículas de caucho bastas
- ABS II = conteniendo 30 % de caucho finamente particulado
- ABS III = conteniendo 30% de partículas de caucho bastas
- ABS IV = conteniendo 30 % de caucho finamente particulado
- WLS = resistencia en la línea de soldadura (véase detalles)



421175

WIS (cm.kp./ cm ²)	WLS (cm.kp./ cm ²)	Gloss	Módulo de elasticidad (kp/cm ²)
12	8	g	22000
17	11	m	18000
15	9	g	18000
13	6	v.g.	18000

olpe con entallamiento según DIN 53 453

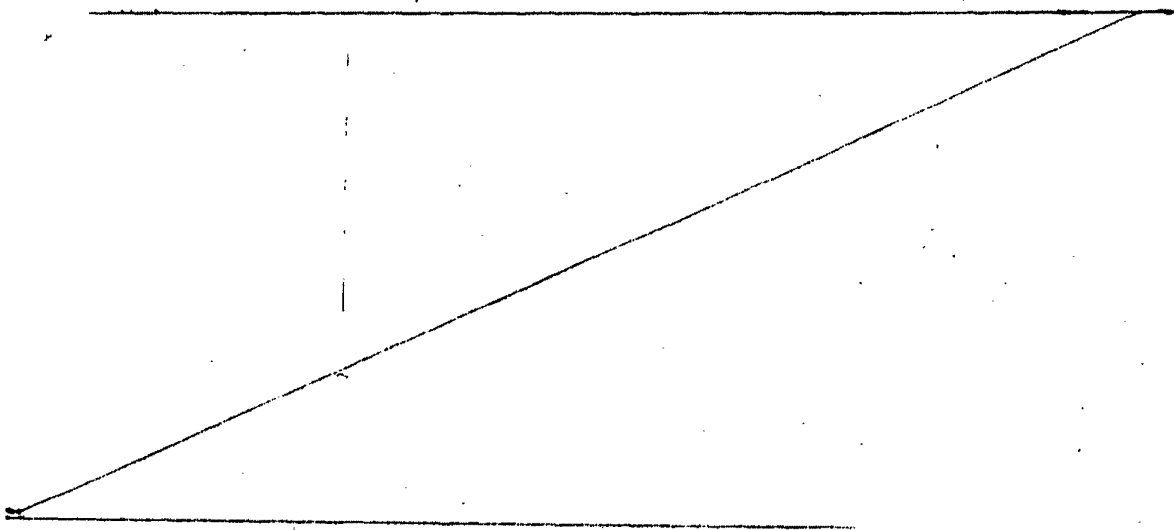
(véase detalles más arriba)

(véase detalles más arriba)

(véase detalles más arriba)

(véase detalles más arriba)

más arriba)





Definición de la resistencia de la línea de soldadura

5 En los artículos moldeados por inyección complicados, tales como rejillas, se presentan líneas de soldadura donde el polímero fundido, fluyendo desde diferentes partes, se une y se suelda. Estas líneas se aprecian frecuentemente a simple vista y la resistencia mecánica de los artículos, especialmente su resistencia al impacto, está generalmente muy reducida en estas líneas ya que hacen el efecto de muescas. Para determinar la resistencia al impacto a lo largo de tales líneas se mide la resistencia al impacto según DIN 53. 10 453 en probetas (4 x 6 x 50 mm) que tienen una línea de soldadura en el centro (costura 6 mm de ancho). Las probetas necesarias para este ensayo se cierran de piezas moldeadas por inyección (solamente una pieza para cada parte). Estas 15 piezas están mostradas en la figura 1, donde 1 significa la probeta normalizada a recortar, 2 es la costura de unión, 3 son las salidas que se han de retirar.

Ejemplo 6

20 Propiedades de policarbonato de BPA/mezclas ABS como comparación.

Mezclas de polímero se preparan como en los ejemplos 1b y 2a, sustituyendo los policarbonatos TMBPA por policarbonato BPA ($\bar{M}_w \approx 40.000$). Se demostró que se necesitan las mismas temperaturas de mezcla y temperaturas de elaboración. 25 También se demostró que la estabilidad a la forma bajo calor y la estabilidad a la saponificación de estos productos es considerablemente inferior que la de las mezclas según la presente invención con policarbonatos de bisfenoles o,o',o'-tetrametil-sustituídos. Así se obtuvieron resistencias a la distorsión con temperaturas de solamente 130 y 30



135°C (según Vicat A, DIN 53.460). Después de un almacenamiento durante 500 horas en solución de amoníaco concentrada (como en el ejemplo 1), se habfan destruido las probetas componiéndose entonces sólo de una masa blanca blanda.

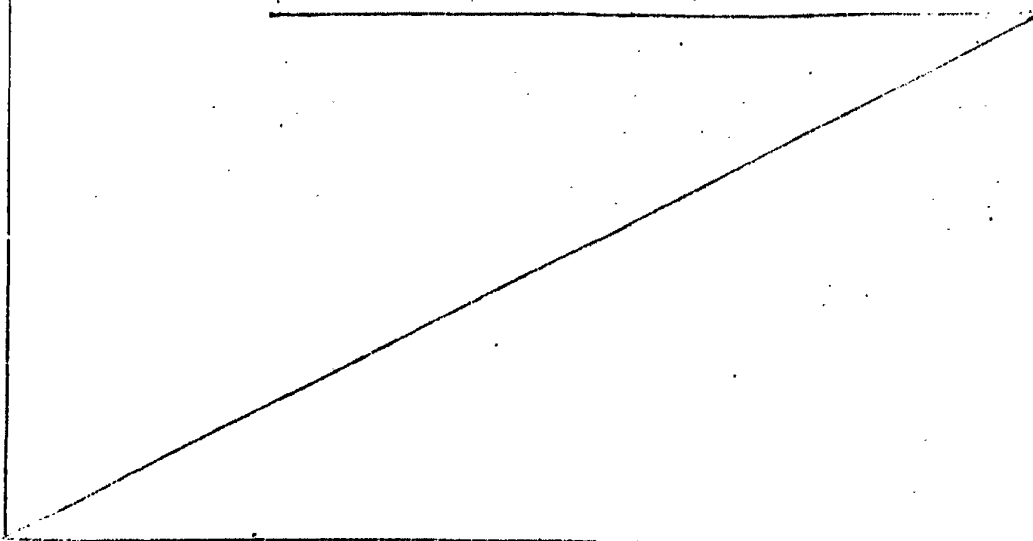
5 Después de un almacenamiento durante 500 horas de NaOH acuoso al 10 % a 100°C (como en el ejemplo 4), las probetas estaban parcialmente disociadas y frágiles. Las tensiones al alargamiento (según DIN 53.455) de las mezclas con bisfenol-A-policarbonato se encontraban con 410 kp/cm² (correspondientes a 1b) y 450 kp/cm² (correspondientes a 2a), considerablemente por debajo de las mezclas a base de policarbonato de TMBPA que tenía 540 kp/cm² (1b) y 590 kp/cm² (2a).

10 Ejemplo 7

15 Resistencia de la costura de unión de las mezclas de polímero

Como descrito en el ejemplo 1, se prepararon, a través de la fusión, mezclas de polímero con las composiciones indicadas en la tabla.

20 La resistencia de la costura de soldadura se determinó como descrito en el ejemplo 5.





421175

Ejemplo 7	Componentes de la mezcla en partes en peso				
	TMBPA/PC del ejem- plo 1	BPA/PC del ejem- plo 6	ABS →		
			del ejem plo 2b	del ejem plo 1	del ejem plo 2 a
a	50		50		
b	40		60		
c	30		70		
d	20		80		
e	50			50	
f	40			60	
g	30			70	
h	50				50
i	40				60
j	30				70
k	20				80
l	70				
m	-	70			
n	100				
o		100			
p	50				
q	40				
r	30				

421175



----->		WLS	WLS
BS del ejemplo	PST del ejemplo	(cm.kp/cm ²)	en % del CSS del componente PC
2i	3		
		12	92
		15	115
		22	170
		29	220
		10	77
		13	100
		30	150
		7	54
		9	69
		12	92
		14	108
	30	6	46
	30	2	2
		13	-
		110	-
50		8	61
60		10	77
70		14	108

421175



Ejemplo 8

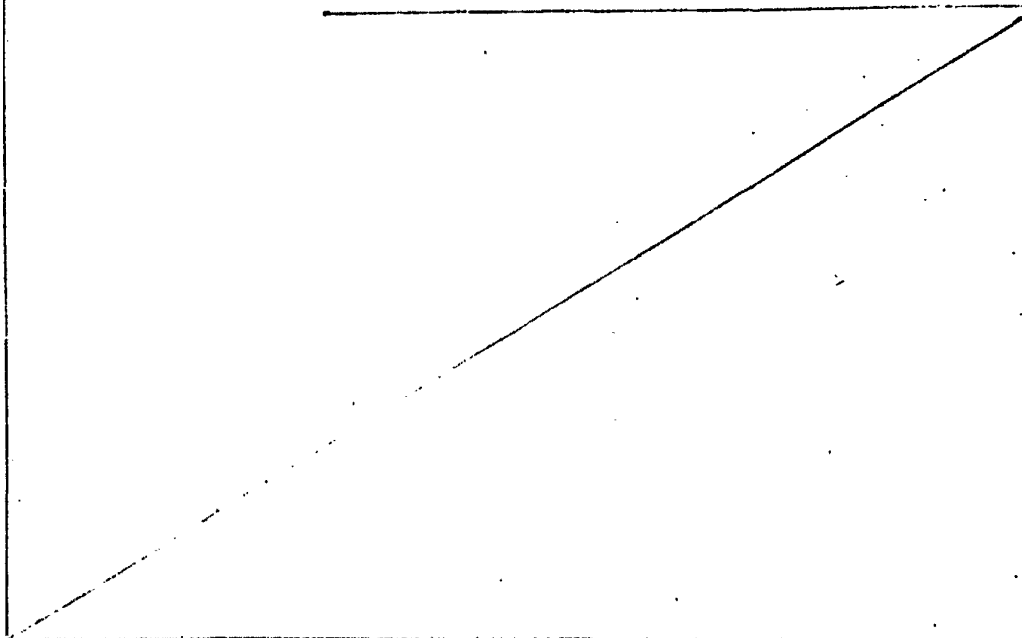
Policarbonatos modificados con caucho a base de bis-fenoles o,o,o',o'-tetraalquil-sustituídos.

5 Las mezclas de polímero mostradas en la tabla se prepararon en una extrusora de doble árbol sin fin a 230°C según descrito en el ejemplo 1. Las mezclas de polímero tenían una resistencia al impacto y una resistencia al golpe bajo entallamiento considerablemente superior que los policarbonatos. Si bien la estabilidad a la forma bajo calor de las mezclas es sólo insignificamente inferior que la de los policarbonatos, la temperatura bajo la cual se pueden preparar las probetas (240°C) es extraordinariamente baja. La temperatura de mezcla y la temperatura de moldeado por inyección son igual de altas que aquellas necesarias para las mezclas en las cuales el único policarbonato empleado es el 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano.

10

15

Tabla del ejemplo 8: Propiedades de los policarbonatos modificados con caucho.





421175

Mezcla de los siguientes polímeros (partes en peso)				Resistencia al golpe bajo entallamiento 2 1) (cm.kp./cm)
TMBPA PC del ejem plo lb	TMBPP PC del ejem plo lc	ABS del ejemplo *) 1	ES **)	
100				4
	100			3
90		10		6
75		25		8
	90	10		7
	75	25		9
90			10	5
75			25	8
			10	6
			25	8

*) Conteniendo 50 % en peso de polibutadieno.

**) Base de injerto como en el caso del ABS del ejemplo 1, pero injertándose estireno (50 % en peso en lugar de estireno/acrilonitrilo)

1) = véase la definición del ejemplo 2

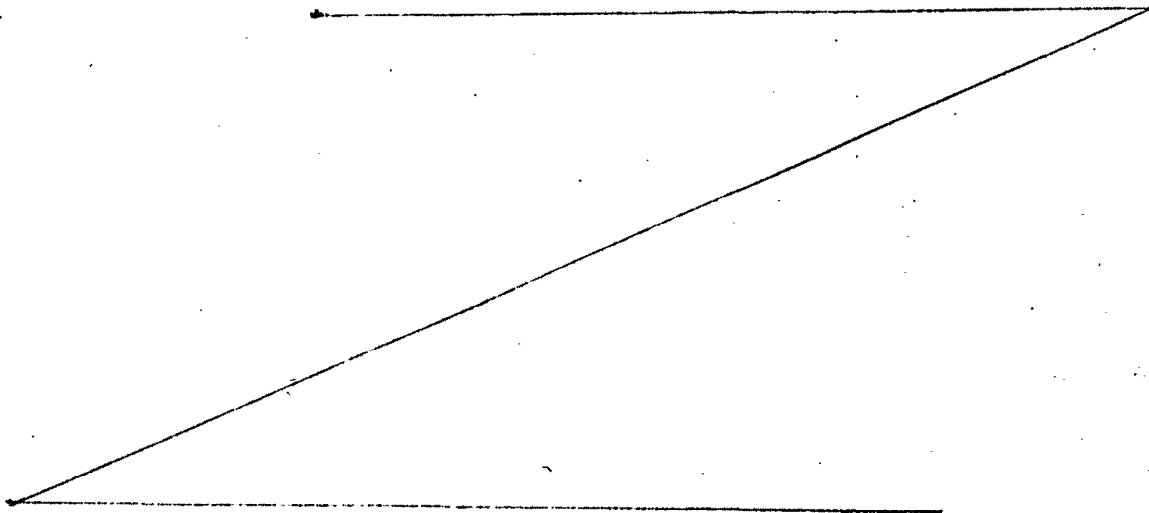
2) = véase la definición del ejemplo 1

nb = sin rotura

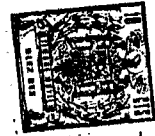
421175



Resistencia al impacto (cm.kp/ cm ²)1)	Vicat A ?) (°C)	Temperatura de elabora- ción mínima (°C)
34	200	320
31	195	320
nb	197	240
nb	194	240
nb	198	240
nb	195	240
nb	192	240
nb	190	240
nb	193	240
nb	190	240



421175

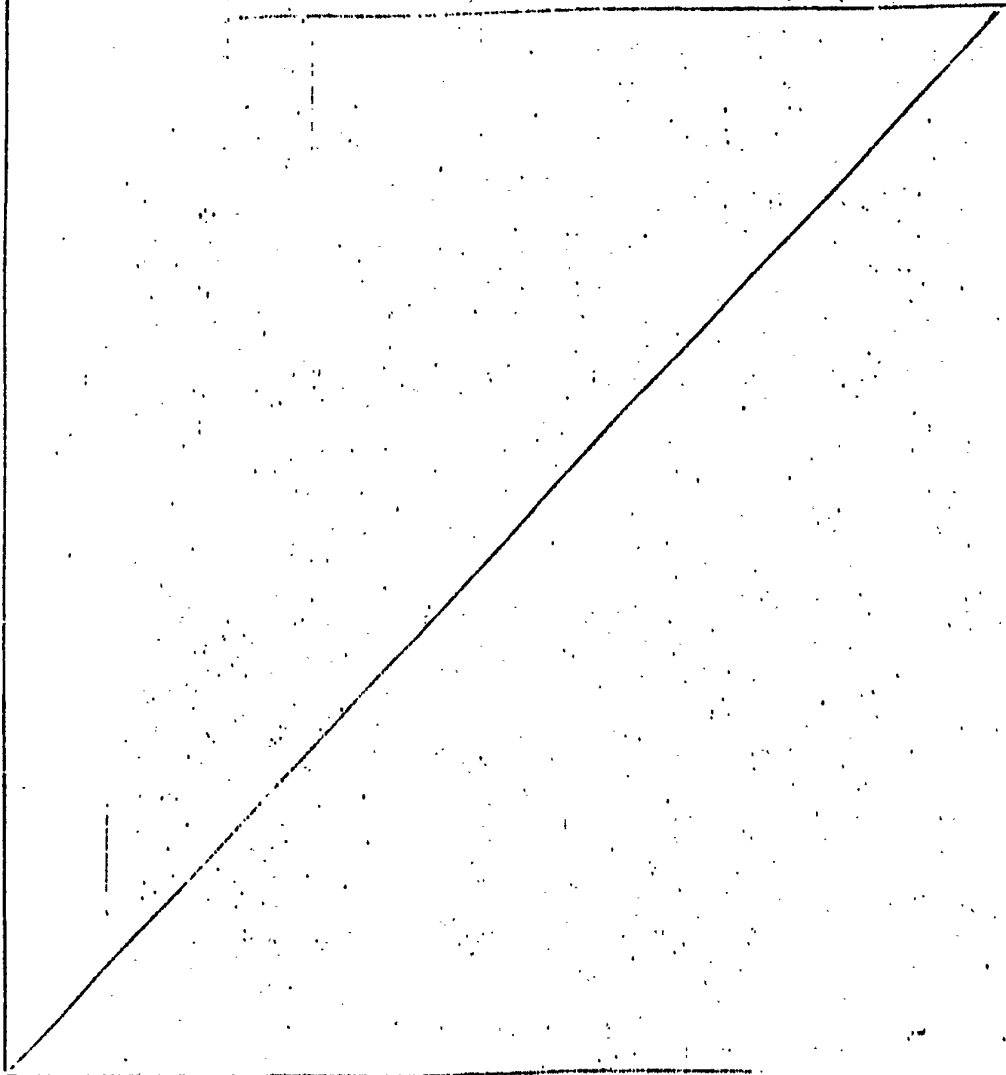


Ejemplo 9

Polímeros de BS y ABS modificados con policarbonato.

5 Como descrito en el ejemplo 1 se prepararon las mezclas de polímero indicadas en la tabla en la extrusora de 2 árboles sinfin. Se demostró que las mezclas tenían una estabilidad a la forma bajo calor considerablemente superior que los polímeros de BS y ABS empleado.

10 Tabla del ejemplo 9: Estabilidad a la forma bajo calor de los polímeros de BS y ABS modificados con policarbonato.



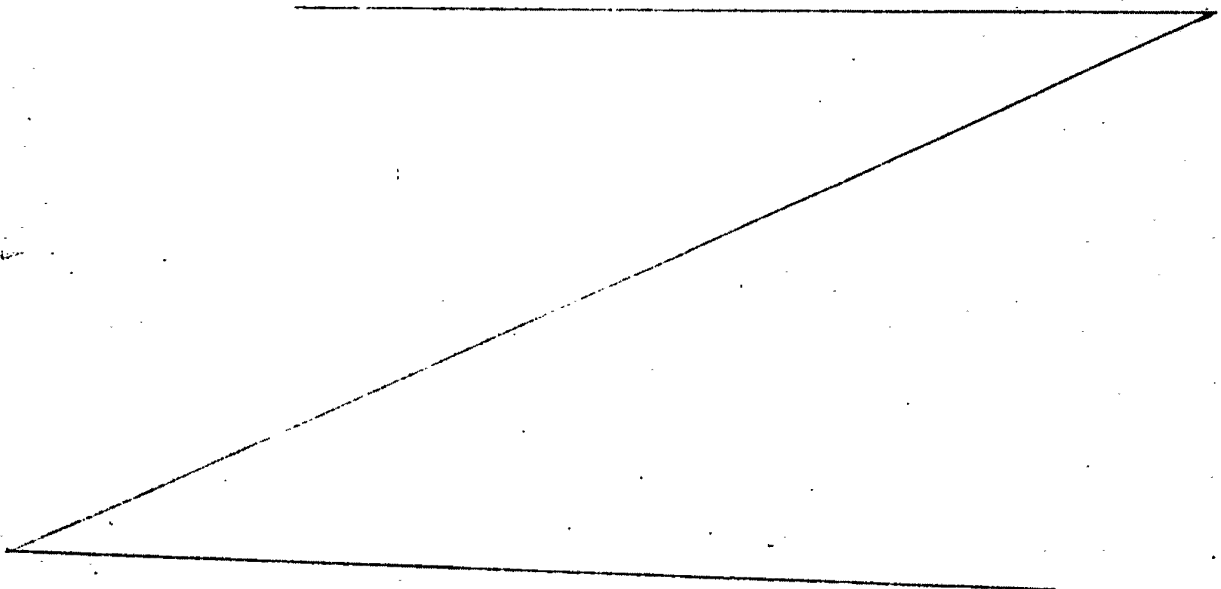
421175



Mezcla de los siguientes polímeros (partes en peso)

TMBPA PC del ejem plo 1 b	TMBPZ PC del ejem plo 1 d	BS del ejemplo 2 i	ABS + SA del ejem plo 2 a	Temperatura de esta- bilidad térmica Vi- cat A (°C) Δ
		100		90
			100	105
15		85		119
25		75		135
	15	85		121
	25	75		136
15			85	120
25			75	134
	15		85	120
	25		75	137

Δ = véase definición en el ejemplo 1



421175



Ejemplo 10

Mezclas de policarbonato de TMBPA con polímeros modificados con caucho en los cuales se presenta una diferente distribución del caucho.

5 En la forma descrita en el ejemplo 1, se prepararon las mezclas de polímero mencionadas en la tabla. Se empleó policarbonato de TMBPA con un peso molecular de 40.000. Las mezclas se prepararon en proporción de 40 partes en peso de policarbonato de TMBPA/60 partes en peso de los polímeros
10 mencionados en la tabla. Se determinó la resistencia de la línea de soldadura como descrito en el ejemplo 5.

Polímeros adicionados a los policarbonatos:

- 15 a) tipos de mezcla ABS del ejemplo 2a, partículas de caucho esféricas injertadas con estireno/acrilonitrilo;
- b) tipo de mezcla ABS del ejemplo 2b, partículas de caucho irregulares y sin injertar;
- c) tipo de mezcla ABS (acrilonitrilo/butadieno/estireno 24/15/61 partes en peso) de polímero de injerto ABS (15 partes en peso de acrilonitrilo y 35 partes en peso de estireno sobre 50 partes en peso de polibutadieno) y copolímero de estireno-acrilonitrilo, partículas de caucho esféricas.
- 20 d) tipo de mezcla ABS de caucho de butadieno/acrilonitrilo/ácido metacrílico (butadieno/acrilonitrilo/ácido metacrílico = 63/34/3 partes en peso) y copolímero de estireno/acrilonitrilo (estireno/acrilonitrilo = 80/20 partes en peso), partículas de caucho irregulares;
- 25 e) tipo de mezcla ABS de polibutadieno (16 partes en peso de estireno y 4 partes en peso de acrilonitrilo en 80 partes en peso de butadieno) ligeramente injertado con esti-
- 30

421175

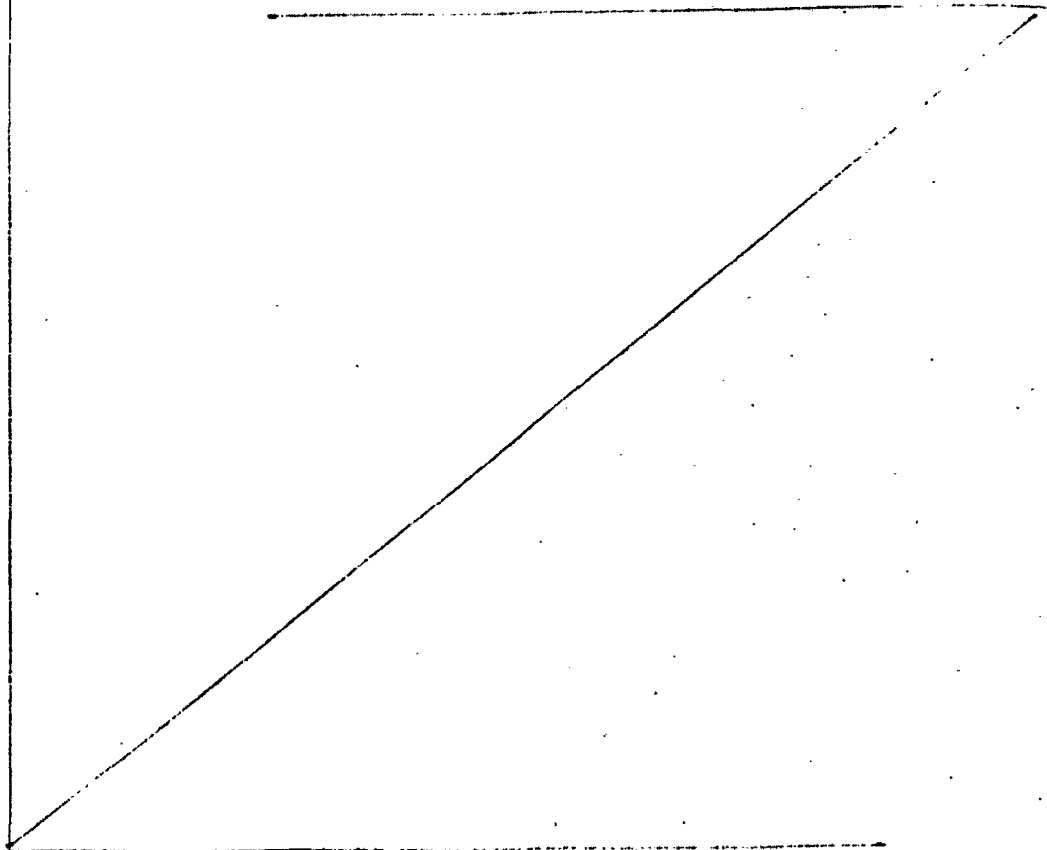


reno/acrilonitrilo y copolímero de estireno/acrilonitrilo (acrilonitrilo/estireno = 72/28) partículas de caucho esféricas que aglomeran al moldear por inyección;

5 f) polímero de masa perlada de caucho EPDM, estireno y acrilonitrilo (caucho EPDM/estireno/acrilonitrilo = 14/24/62 partes en peso) partículas de caucho con polímero de estireno/acrilonitrilo incorporado (de estructura reticular del caucho, "estructura de mora");

10 g) polímero de masa-perlada del ejemplo 2d, partículas de caucho TPR con polímero de estireno/acrilonitrilo incorporado (estructura reticular del caucho, "estructura de mora").

Tabla del ejemplo 10: Mezclas de polímero con distinta distribución del caucho.



421175



Mezcla de polímero conteniendo 40 partes en peso de TMBPA PC

1 = alto brillo 2 = brillo, 3 = brillo medio, 4 = mate

WLS = resistencia línea soldadura, x = tamaño partícula

0,1 - 0,15 μ m, aglomerados 0,5 - 2 μ m

Ejemplo	Polímero añadido al policarbonato (60 partes en peso)	Caucho en la mezcla (% en peso)	Forma y tamaño de las partículas de caucho	WLS (cm.kn/cm ²)	Brillo
a	ABS + SAN	20	esféricas 0,3 - 0,6 μ m	10	3
b	BA + SAN	17	irregulares 0,3 - 2 μ m	14	4
c	ABS + SAN	9	esféricas 0,3 - 0,6 μ m	5	2
d	BA + SAN	9	irregulares 0,3 - 2 μ m	7	3
e	ABS + SAN	9	esféricas/aglomeradas x)	8	1
f	EPDM - SAN	8	estructura reticular 0,3 - 3 μ m	7	2
g	TPR - SAN	7	estructura reticular 0,3 - 3 μ m	7	2



421175

Ejemplo 11

Comparación de la resistencia de línea de soldadura de la mezclas de polímero conteniendo policarbonato de BPA y policarbonato de TMBPA.

5 En la forma descrita en el ejemplo 1 se prepararon las mezclas de polímero mencionadas en la tabla. Se empleó policarbonato de TMBPA como en el ejemplo 1 y policarbonato BPA como en el ejemplo 6. La resistencia de la línea de soldadura se determinó según se describe en el ejemplo 5.

10 Polímeros adicionados al policarbonato:

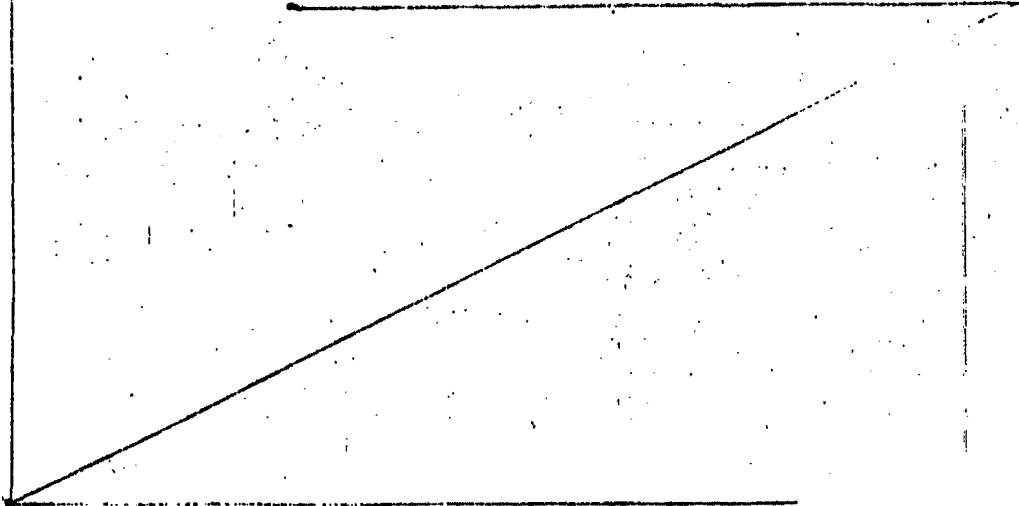
PST = poliestireno del ejemplo 3.

BSI = polímero de masa perlada de butadieno/estireno del ejemplo 2 y

15 BS II = tipo BS de caucho de butadieno/estireno injertado con estireno (butadieno/estireno en el caucho = 90/10 partes en peso) mezclado con poliestireno, partículas de caucho unos 0,1 - 0,15 μ m, que aglomeran al inyectar; aglomerados 0,5-2 μ m contenido en caucho 25 % en peso.

ABS I = polímero de ABS del ejemplo 2a.

20 ABS II = polímero de ABS del ejemplo 2b.



421175



Ejemplo	Componentes de la mezcla en partes en peso						
	BPA-PC	TMBPA-PC	PST	BSI	BSII	ABS I	ABS II
a	70		30				
b		70	30				
c	50			50			
d	40			60			
e	30			70			
f		50		50			
g		40		60			
h		30		70			
i	50				50		
j	30				70		
k		50			50		
l		30			70		
m	50					50	
n	30					70	
o		50				50	
p		30				70	
q	50						50
r	30						70
s		50					50
t		30					70

Resistencia a la línea de soldadura BPA-PC = 110 cm.kp/cm²

Resistencia a la línea de soldadura TMBPA-PC = 13 cm.kp/cm²

421175



Resistencia línea soldadura (cm.kp/cm ²)	Resistencia línea soldadura de la mezcla/resistencia línea soldadura de policarbonato (%)
2	2
6	46
4	4
5	5
5	5
8	61
10	77
14	108
5	5
5	5
9	69
16	123
10	9
14	13
7	54
12	92
5	5
6	6
12	92
22	169

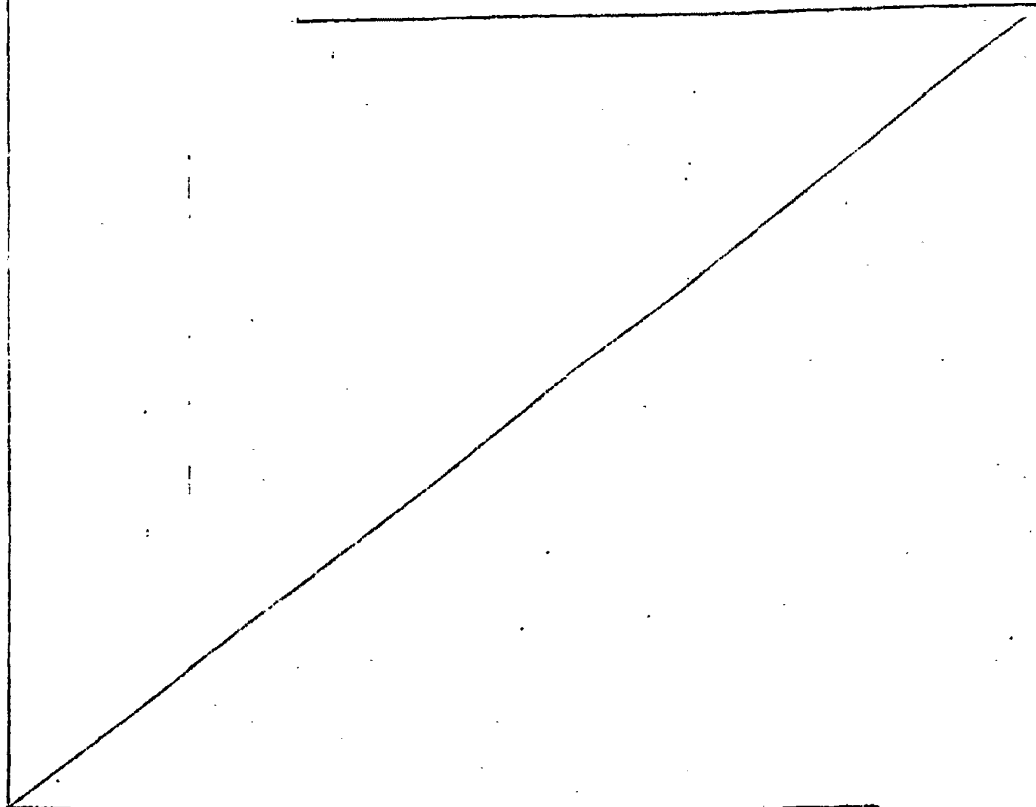


421175

Ejemplo 13

Comparación de la resistencia al golpe con entallamiento y resistencia de la línea de costura de las mezclas de polímero con policarbonato de BPA y policarbonato de TMBPA.

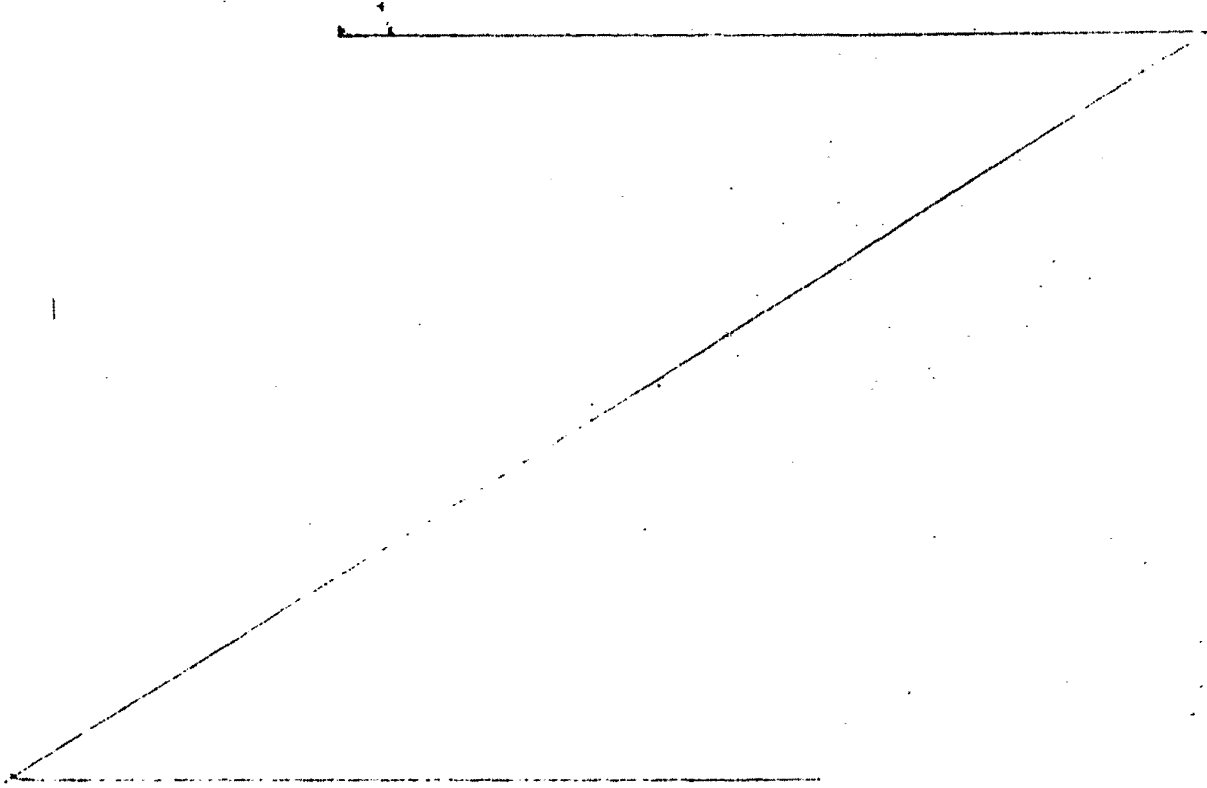
5 En la forma descrita en el ejemplo 1 se prepararon las mezclas de polímero mencionadas en la tabla. Se empleó policarbonato de TMBPA como en el ejemplo 1 y policarbonato de BPA como en el ejemplo 6. La resistencia al golpe con entallamiento se midió según DIN 53.453. La resistencia de la
10 línea de soldadura se determinó como descrito en el ejemplo 5. Los valores de la resistencia al golpe con entallamiento y la resistencia de la línea de soldadura permiten apreciar en las mezclas con policarbonato de TMBPA una compatibilidad considerablemente mejor de los componentes de la mezcla que
15 en las mezclas que contienen policarbonato de BPA.



421175



Componentes de la mezcla en partes en peso					
Ejemplo	BPA-PC	TMBPA-PC	ABS del ejemplo 2	Resistencia al golpe con entalladura (cm.kp/cm ²)	Resistencia línea de soldadura (cm.kp/cm ²)
a	40		60	7	7
b	50		50	3	6
c	60		40	14	6
d	70		30	22	7
e		40	60	12	16
f		50	50	10	12
g		60	40	8	10
h		70	30	7	7

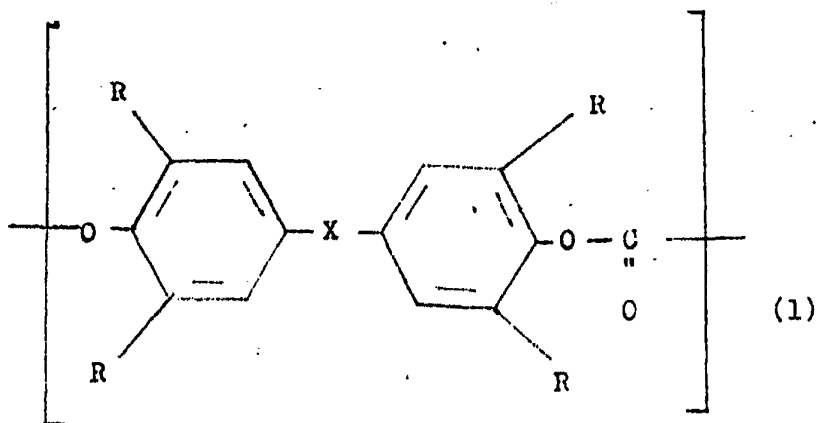


N O T A 421175



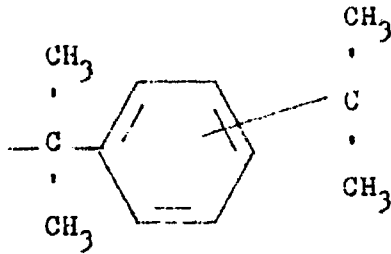
5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer-
se constar que las disposiciones anteriormente indicadas son
susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alte-
ren su principio fundamental. También se hace constar que
el invento corresponde a una solicitud de Patente, presenta-
da en la República Federal Alemana con el número P 23 29585.4
de fecha 9 de Junio de 1973, acogiéndose por lo tanto a los
10 beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vi-
gor, siendo lo que constituye la esencia del referido inven-
to y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años
en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MASAS
MOLDEABLES TERMOPLASTICAS; caracterizándose por lo siguien-
15 te:

1.- Procedimiento para la obtención de masas moldeables termoplásticas, caracterizado porque en una primera etapa se hace reaccionar un derivado de ácido carbónico con bisfenoles correspondientes bajo adición de un policarbonato, para preparar un policarbonato en el que como mínimo un 50 % de las unidades estructurales corresponden a la fórmula





en la que R significa alquilo C₁-C₃ y X significa un enlace sencillo, -O-, -CO-, -SO₂-, alquileno C₁-C₁₀, alquilideno C₁-C₁₀, cicloalquileno C₅-C₁₅, cicloalquilideno C₅-C₁₅,
6



en una segunda etapa a este policarbonato se agrega primeramente una resina termoplástica y después un caucho, que también puede estar modificado con resina, y en una tercera etapa, la mezcla se homogeneiza a través de la fusión, de manera que estén presentes un 10 - 95 % de policarbonato, un 5 - 90 % de resina y un 5 - 90 % de caucho en la masa moldeable.

2.- Procedimiento para la obtención de masas moldeables termoplásticas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

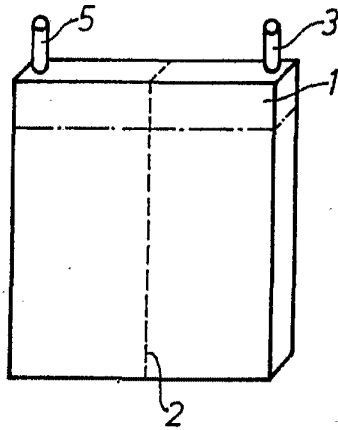
Esta Memoria consta de 50 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 ENE. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GONZALEZ MORALES Y MORALES
Firmado: L. GONZALEZ MORALES

421175



ESCALA
VARIABLE

~~MAR 25 MAD 1974~~

J. GÓMEZ ACEBO Y CA. S.A.
P.º de Firmado: L. Gascón Faruá