



PATENTE DE INVENCION

Le A 15 108-Sp.

Cl. CI. 2: <u>Co7c</u>

F.C.-7-10-75

421178

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MASAS MOLDEABLES.-

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

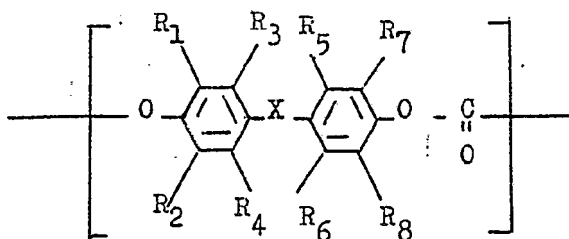
La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de composiciones moldeables transparentes que comprenden:

- (a) 10 - 95 % en peso de un policarbonato aromático transparente,
5. cuyas cadenas lineales se componen como mínimo en un 50 %



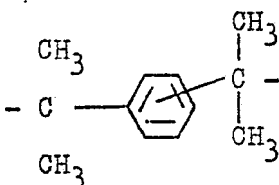
de unidades estructurales repetidas de fórmula (1)

5.



en la que R_{1-8} que pueden ser iguales o diferentes, significan hidrógeno o C_{1-5} -alquilo y X significa un enlace sencillo, C_1 - C_{12} -alquileno o alquilideno o

10.



15.

cuando como mínimo uno de los sustituyentes R_{1-8} es C_{1-5} -alquilo o representan C_{6-12} -alquileno o alquilideno, cuando R_{1-8} es hidrógeno, y

(b) 5-90 % en peso de un caucho y/o de una resina transparente, que contiene caucho, siendo la diferencia de los índices de refracción entre (a) y (b) no superior a 0,010.

20.

En principio, la invención de estos compuestos moldeables se basa en el descubrimiento de que los policarbonatos (a) tienen unos índices de refracción especialmente bajos, de manera que se puede cubrir altamente la exigencia de una concordancia en el índice de refracción con el producto (b).

25.

Los policarbonatos con unidades repetidas de fórmula (1) son conocidos. Entre otros se describen en "Polymer Reviews", Volúmen 9, Chemistry and Physics of Polycarbonates, de H. Schenell, Interscience Publisher, New York, 1.964 y en las publicaciones de las solicitudes de patente alemana

30.

2.063.050, 2.063.052, y 2.211.957 y en la solicitud de patente

421178

- 3 -



alemana P 22 10 604.3. Básicamente se obtienen de bisfenoles y fosgenos en forma en si conocida. Además de los bisfenoles que en la síntesis del policarbonato conducen a unidades de fórmula (1) se pueden emplear dentro del margen de la invención también otros bisfenoles, de manera que se formen copolicarbonatos que, sin embargo, deberán contener como mínimo un 50 % de unidades de fórmula (1).

5.

Según la presente invención se pueden emplear, en lugar de tales copolicarbonatos, también mezclas de policarbonatos con unidades repetidas de fórmula (1) y de policarbonatos, que no contengan unidades de fórmula (1) cuando el contenido total de la mezcla en unidades de fórmula (1) asciende como mínimo a un 50 %.

10.

15.

Las unidades de policarbonato de fórmula (1) pueden estar basadas en bisfenoles tales como, por ejemplo:

1,1-bis-(4-hidroxifenil)-hexano;

1,1-bis-(4-hidroxifenil)-heptano;

1,1-bis-(4-hidroxifenil)-octano;

1,1-bis-(4-hidroxifenil)-nonano;

20.

1,1-bis-(4-hidroxifenil)-decano;

1,1-bis-(4-hidroxifenil)-undecano;

1,1-bis-(4-hidroxifenil)-dodecano;

2,2-bis-(4-hidroxifenil)-4-metilpentano;

2,2-bis-(4-hidroxifenil)-hexano;

25.

2,2-bis-(4-hidroxifenil)-heptano;

2,2-bis-(4-hidroxifenil)-octano;

2,2-bis-(4-hidroxifenil)-nonano;

2,2-bis-(4-hidroxifenil)-decano;

2,2-bis-(4-hidroxifenil)-undecano;

30.

2,2-bis-(4-hidroxifenil)-dodecano;



- 4,4-bis-(4-hidroxifenil)-hexano;
 4,4-bis-(4-hidroxifenil)-heptano;
 4,4-bis-(4-hidroxifenil)-octano;
 4,4-bis-(4-hidroxifenil)-nonano;
 5. 4,4-bis-(4-hidroxifenil)-decano;
 4,4-bis-(4-hidroxifenil)-undecano;
 4,4-bis-(4-hidroxifenil)-dodecano;
 1,1-bis-(2,5-dimetil-4-hidroxifenil)-etano;
 1,1-bis-(2,5-dimetil-4-hidroxifenil)-isobutano;
 10. 2,2-bis-(3-isopropil-5-hidroxifenil)-propano;
 2,2-bis-(3-isopropil-4-hidroxifenil)-pentano;
 4,4-bis-(3-isopropil-4-hidroxifenil)-heptano;
 α, α' -bis-(3-isopropil-4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno;
 α, α' -bis-(3-isopropil-4-hidroxifenil)-m-idisopropilbenceno;
 15. bis-(3,5-dietil-4-hidroxifenil);
 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;
 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-heptano;
 20. 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-dodecano;
 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano;
 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-butano;
 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-pentano;
 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-4-metilpentano;
 25. 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano;
 2,4-bis-(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;
 30. 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-octano;



421178

- 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-decano;
2,2-bis-(3,5-dietil-4-hidroxifenil)-propano;
 α, α' -bis-(3,5-dietil-4-hidroxifenil)-metano;
2,2-bis-(3-metil-5-propil-4-hidroxifenil)-propano;
5. 2,2-bis-(3,5-dietil-4-hidroxifenil)-pentano;
4,4-bis-(3,5-dietil-4-hidroxifenil)-heptano;
 α, α' -bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno;
 α, α' -bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-m-diisopropilbenceno;
 α, α' -bis-(3,5-dietil-4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno; y
10. α, α' -bis-(3,5-dietil-4-hidroxifenil)-m-diisopropilbenceno.

Tienen preferencia los bisfenoles alquil sustituidos en la posición o,o,o',o' con relación a los grupos hidroxifenólicos. Tienen especial preferencia el 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano y el 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano.

15. A continuación figuran ejemplos de bisfenoles que, cuando se emplean en la síntesis de los policarbonatos no conducen a unidades carbonato de fórmula (1), pero que se pueden emplear para la obtención de copolicarbonatos o policarbonatos para las mezclas de policarbonato:

20. hidroquinona;
resorcinol;
dihidroxidifenilos;
bis-(hidroxifenil)-alcanos;
25. bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos;
bis-(hidroxifenil)-sulfuros;
bis-(hidroxifenil)-éteres;
bis-(hidroxifenil)-cetonas;
bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos;
30. bis-(hidroxifenil)-sulfonas; y



- α, α' -bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos; así como sus correspondientes compuestos alquilados y halogenados en el núcleo, siempre que no conduzcan a unidades de carbonato de fórmula (1). Estos y otros compuestos dihidroxi aromáticos
5. adecuados se describen, por ejemplo, en las patentes US 3.028.365, 2.999.835, 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 nº 1.570.703.
- Tienen especial preferencia el bis-(4-hidroxifenil)-
10. metano; 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.
- Los policarbonatos pueden, naturalmente, estar ramificados por la incorporación de pequeñas cantidades de compuestos polihidroxílicos, por ejemplo, 0,05 a 2,0 moles - %
15. (referido a los bisfenoles empleados). Los policarbonatos de esta clase se describen, por ejemplo, en la publicación de la solicitud de patente alemana nº 1.570.533, 2.116.974,
20. y 2.113.347, en las patentes británicas nº 885.442 y 1.079.821, y en la patente U S nº 3.544.514. A continuación se indican algunos compuestos polihidroxílicos que son adecuados para esta finalidad: floroglucinols, 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-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenil-metano, 2,2-bis-
25. $\overline{[4,4-(4,4'$ -dihidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil-4-isopropil)-fenol, 2,6-bis-(2'-hidroxi-5'-metilbencil)-4-metilfenol, ácido 2,4-dihidroxibenzoico, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, y 1,4-bis-(4',4'-
- 30.



dihidroxitriifenil-metil)-benceno.

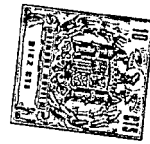
La mayoría de los policarbonatos tienen peso moleculares M_w (peso medio) de 10.000 a más de 200.000, preferentemente 20.000 a 60.000.

5. Los cauchos para las finalidades de la presente invención pueden ser, por ejemplo, cauchos de poliuretano, cauchos de etileno/acetato de vinilo, cauchos de silicona, cauchos de poliéter, cauchos de polialquenameros, cauchos de etileno/propileno/dieno y los así llamados cauchos de dieno, es decir, los homopolímeros de dieno conjugados con 4 - 8 átomos de carbono, tal como butadieno, isopreno, piperileno y cloropreno, los copolímeros de tales dienos entre sí y los copolímeros de tales dienos, con otros compuestos, por ejemplo, con estireno, compuestos de acrílo o metacrilo (por ejemplo acrilnitrilo, metacrilnitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de butilo, metacrilato de metilo) o isobutileno.
- 10.
- 15.

- Tienen preferencia los cauchos que tienen un índice de refracción de $n_D^{20} > 1,50$ tales como por ejemplo, butadieno y poliisopreno, los copolímeros de butadieno e isopreno con estireno y acrilnitrilo, así como los transpolipentameros.
- 20.

- Resinas transparentes que contienen caucho, en el sentido de la presente invención, son bién los polímeros de injerto transparentes, que contienen en caso dado, mezclado caucho, o las mezclas transparentes de polímeros de injerto, resinas termoplásticas y en caso dado, caucho o mezclas transparentes de resinas termoplásticas y caucho.
- 25.

- El contenido de caucho total en las composiciones de moldeo transparente de la presente invención es preferentemente de un 5 a 40 % en peso. Este se compone de caucho
- 30.



421178

que no ha sido injertado, que contiene mezclado el compuesto de moldeo transparente, y el caucho que sirve como base de injerto para los polímeros de injerto transparentes en la mezcla.

5. Los polímeros de injerto transparentes en el sentido de la presente invención se pueden obtener por injerto de monómeros en caucho.

10. Como monómeros se pueden emplear el estireno y sus derivados, tales como, por ejemplo, α -metilestireno, α -cloroestireno, p-cloroestireno, 2,4-dicloroestireno, p-metilestireno, 3,4-dimetilestireno, o- y p-divinilbenceno, p-metil- α -metilestireno y p-cloro- α -metilestireno, y los compuestos de acrílico y metacrílico, tales como, por ejemplo, el ácido acrílico y metacrílico, acrilnitrilo, metacrilnitrilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n- e isopropilo, acrilato de n- e isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n- e isopropilo, metacrilato de n- e isobutilo, metacrilato de ciclohexilo y metacrilato de isobornilo y, en caso dado, anhídrido del ácido maléico. El anhídrido del ácido maléico se puede emplear en todos los casos como monómero adicional, pero no por sí solo.

15. Monómeros preferentes son estireno, α -metilestireno, acrilnitrilo, metacrilnitrilo, y metilato y etilato del ácido acrílico y metacrílico. Estos monómeros se pueden emplear, al igual que los otros monómeros utilizables, por sí solos o en mezcla con otros. Como base de injerto para la obtención de los polímeros de injerto transparentes se pueden emplear, por ejemplo, los cauchos arriba mencionados. Tienen preferencia los cauchos que se mencionan como preferentes.

20.

25.

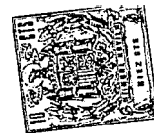
30.

421178

- 9 -



- Como resinas termoplásticas se denominan aquí los polímeros que se pueden obtener por polimerización de uno o bien copolimerización de varios de los monómeros arriba ya mencionados, también utilizables para el injerto. Tienen aquí también preferencia los monómeros mencionados como preferentes. Los cauchos, las resinas termoplásticas y los polímeros de injerto se pueden obtener según los conocidos procedimientos de polimerización radical, por ejemplo, por polimerización en masa, en solución, en emulsión o por procedimientos combinados, tales como el procedimiento de precipitación o de suspensión de masas. También se conocen los procedimientos de polimerización para la obtención de los componentes de caucho con ayuda de catalizadores mixtos organometálicos (catalizadores de Ziegler-Natta).
5. Las mezclas de polímero de esta invención se pueden obtener de distinta forma. Así se pueden disolver los polímeros de partida conjuntamente en un disolvente o en una mezcla de disolventes. Mediante precipitación común de los polímeros mediante adición de un no-disolvente o goteado de la solución en un agente de precipitación se pueden obtener la mezcla de polímero, asimismo como también por evaporación del disolvente.
10. Si se desea, algunos polímeros se pueden mezclar por separado antes de mezclar finalmente todos los componentes de la composición. Así, por ejemplo, los látices de un copolímero resinoso (por ejemplo: estireno/copolímero de acrilnitrilo) y de un caucho (por ejemplo: butadieno/copolímero de acrilnitrilo) se pueden mezclar mediante precipitación conjunta antes de ser mezclados con el policarbonato para formar el compuesto de moldeo final.
15. 20. 25. 30.



Los polímeros empleados como productos de partida se pueden mezclar también en forma de fusiones libres de disolventes en aparatos mezcladores tales como extrusionadoras, amasadoras internas o rodillos mezcladores.

5. El mezclado se puede efectuar también preparando algunos polímeros, que son constituyentes de la mezcla, en presencia de otros polímeros, pudiéndose efectuar como mínimo un injerto parcial en los polímeros presentados de alto peso molecular. Así se pueden, por ejemplo, polimerizar radicalmente, por ejemplo estireno en presencia de policarbonato y polibutadieno. La polimerización se puede efectuar según distintos procedimientos conocidos (polimerización en solución, perlado en emulsión o en bloque).
- 10.

15. La parte del caucho forma en las mezclas de polímero de la invención por lo general una fase independiente que está distribuida en la mezcla del polímero. El caucho puede estar contenido en forma de bolitas individuales, de varias bolitas aglomeradas, en forma de otras partículas y aglomeraciones de partículas regulares e irregulares, pero también en forma de partículas reticuladas que contienen incorporado otro polímero. Las partículas tienen por lo general tamaño de 0,01 - 20 μm , preferentemente 0,06 - 10 μm . Las partículas pueden ser, según el procedimiento de obtención de la mezcla de polímero y la selección de los distintos componentes, de una o de varias clases de partículas, pudiendo ser las distintas clases de partículas muy diferentes en forma, tamaño y distribución de la granulometría. Como consecuencia de una fase de caucho diferente pueden las mezclas de polímero, con igual proporción en caucho, y también con composición por lo demás igual, tener diferentes propiedades,
- 20.
- 25.
- 30.



421178

5. por ejemplo, diferentes tenacidades, resistencias en la costura de soldadura y diferente brillo superficial. Así, por ejemplo, el brillo superficial de las piezas coladas con partículas de caucho muy finas es mejor que con partículas más bastas, y a la inversa la tenacidad es mejor al estar presentes partículas de caucho más bastas que estando presente partículas finas, así como también la resistencia en la costura de soldadura.
10. Unos valores de resistencia en la costura de soldadura especialmente buenos se obtienen cuando las partículas de caucho son muy irregulares en tamaño y forma, tal como por ejemplo, en las mezclas de polímero que contienen caucho sin injertar (estructura reticular). Unos valores de resistencia de costura de soldadura muy buenos se obtienen también
15. cuando la proporción de caucho está presente en forma de un polímero de injerto, que tiene un tamaño de partícula de $0,8 - 10 \mu$, tal y como se puede obtener, por ejemplo, por el empleo de un procedimiento de polimerización de masa - perlada. De gran ventaja es además una distribución del caucho en forma
20. de aglomerados, por ejemplo, de aglomerados de bolitas de caucho muy pequeñas, ya que de esta manera, además de una excelente resistencia de la costura de soldadura se puede obtener también un brillo alto, siempre y cuando no se sobrepase un tamaño de partícula determinado.
25. El contenido total de caucho influencia asimismo las propiedades de las mezclas de polímero. Si dos mezclas contienen el caucho distribuido en una forma esencialmente igual, la tenacidad y la resistencia en la línea de soldadura aumentarán según aumenta el contenido de caucho, mientras que el
30. módulo de elasticidad disminuye. Mientras el componente de cau-



cho forma generalmente una fase independiente en las mezclas de polímero de esta invención, los otros componentes polímeros de la mezcla pueden formar una fase común en la que están los distintos polímeros casi molecularmente dispersados, o también varias fases, pudiéndose componer sin embargo cada fase de una mezcla casi molecularmente dispersa de los distintos polímeros.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

Para obtener composiciones de moldeo transparentes es necesario que los cauchos empleados y las resinas transparentes, termoplásticas, que contienen caucho, tengan una composición tal de manera que su índice de refracción no sean muy diferente del índice de refracción del policarbonato empleado. Así, el índice de refracción de los dos componentes de la aleación no deben de variar entre sí por lo general más de 0,010 unidades, para que se puedan obtener así una transparencia garantizada. Un compuesto de moldeo está definido como transparente cuando una capa de 1 milímetro de espesor tenga un grado de transmisión de luz dispersada T_p de como mínimo 50 (según DIN 5.036 y DIN 4.646). Se da preferencia a las composiciones cuyas capas de 4 mm de espesor tengan un T_p de como mínimo 50. Tienen especialmente preferencia los compuestos que con un espesor de capa de 4 mm tengan un valor T_p superior a 70.

Los compuestos moldeables a base de policarbonatos transparentes del tipo de esta invención aún no han sido descritos. Ya se conocen las mezclas de polímero de policarbonatos a base de bisfenol A y polímeros ABS, así como a base de polímeros de butadieno/estireno (poliestireno resistente al golpe) (véase patente alemana nº 1.109.884 y 1.170.141). Estas, sin embargo no son transparentes por lo que no se pueden utili-



zar para muchas finalidades.

5. Se conocen además polímeros de injerto de ABS y BS transparentes, pero estos, al mezclar con policarbonato a base de bisfenol A, no conducen a aleaciones de polímero transparentes ya que sus índices de refracción son muy distintos.
10. Como es sabido, la transparencia en las mezclas de polímero polifásicos, tales como las mencionadas, solamente se logran cuando los índices de refracción se diferencian solo en forma inessential entre sí. En la literatura se describe que los policarbonatos para materiales sintéticos termoplásticos transparentes poseen unos índices de refracción bastante altos. Los policarbonatos hasta ahora estudiados muestran valores de $n_D^{25} = 1,56$ a $1,65$ (véase "Kunststoff-Handbuch" 1.972, Carl Hauser Verlag, Munich, Volumen VIII). Por esta razón hasta ahora parecía imposible obtener mezclas transparentes utilizables de policarbonatos y polímeros de injerto de ABS o butadieno/estireno. Se ha descubierto ahora que los policarbonatos que se obtienen a base de determinados bisfenoles muestran unos índices de refracción que se encuentran extraordinariamente bajos. Se ha descubierto que los índices de refracción se pueden bajar a menos de $n_D^{20} = 1,56$ si los bisfenoles contienen una mayor proporción de átomos de carbono alifático.
15. Sorprendentemente se ha descubierto también que los índices de refracción en los policarbonatos de bisfenoles o,o,o'o'-tetraalquil-sustituídos son especialmente bajos. De tales policarbonatos con índice de refracción bajo y polímeros de injerto de ABS a base de butadieno/estireno, que se han ajustado a índices de refracción aproximadamente iguales, se pueden obtener aleaciones de polímero tenaces y
- 20.
- 25.
- 30.



- transparentes. En especial se destacan las aleaciones que contienen policarbonatos a base de bisfenoles o,o,o'o'-tetraalquil-sustituidos. Estos muestran, además de una buena transparencia, unas temperaturas de plastificación especialmente altas y una estabilidad a la saponificación extraordinaria contra los alcalis acuosos y ácidos. En comparación con las mezclas no transparentes, hasta ahora conocidas, con policarbonatos de bisfenol A, muestran, además, una mejor compatibilidad, (lo que se aprecia, por ejemplo, en mayor extensiones de alargamiento y una resistencia de la costura de soldadura extraordinariamente alta) y un mayor módulo de elasticidad. Además poseen una buena resistencia al impacto y al golpe con entallamiento, una buena resistencia a las corrientes de fuga, buena elaborabilidad, elevada viscosidad estructural y reducida sensibilidad a las grietas por tracción. Se ha hallado así una nueva clase de materiales sintéticos transparentes que poseen una excelente combinación de propiedades que no se encuentran en otros materiales sintéticos transparentes tales como, por ejemplo, poliestireno, metacrilato de polimetilo, cloruro de polivinilo, ABS transparente, poliamida transparente, policarbonato y polisulfona.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Ejemplo 1

Preparación del componente policarbonato.

- Los policarbonatos contenidos en la tabla se obtuvieron de fosgeno y de los bisfenoles correspondientes por policondensación de interfases empleando fenoles como agentes limitadores de cadena, tal y como se describe en Polymer Reviews, volumen 9, Chemistry and Physics of Policarbonates de H. Schnell, Interscience Publishers, Nueva York y en las publicaciones de las solicitudes de patente alemana nº 2.063.050
- 25.
- 30.



y 2.211.957 y en la solicitud de patente alemana nº P 22 48 817,1 y P 22 04 380,7.

Tabla: Policarbonatos

Ejemplo	Policarbonato	Proporción de los componentes	M_w	n_D^{20}	
5.	a	TMBPA-PC	-	31,000	1.546
	b	TMBPJ-PC	-	32,000	1.543
	c	TMBPA-PC/BPA-PC- mezcla	70/20 partes en peso	+30,000	1.554
	d	TMBPJ/BPA-CPC	75/25 partes molares	30,000	1.556
10.	e	TMBPA-TCBPA-CPC	83/17 partes molares	31,000	1.553

PC = policarbonato

CPC = copolicarbonato

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

15. TMBPJ = 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metil-butano

BPA = 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano

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

+ = peso molecular de BPA-PC (peso molecular del TMBPA-PC como en el ejemplo 1 a)

20. M_w = peso molecular (peso medio)

n_D^{20} = índice de refracción a 20°C.

Ejemplo 2

Preparación de las bases de injerto.

25. Una solución de 2 partes en peso de agua libre de sal, e partes en peso de sal sódica de ácido abietínico desproporcionado, y p partes en peso de persulfato potásico, se introducen en un recipiente resistente a la presión dotado de un agitador. El aire se desplaza introduciendo nitrógeno y la temperatura interior del recipiente se ajusta

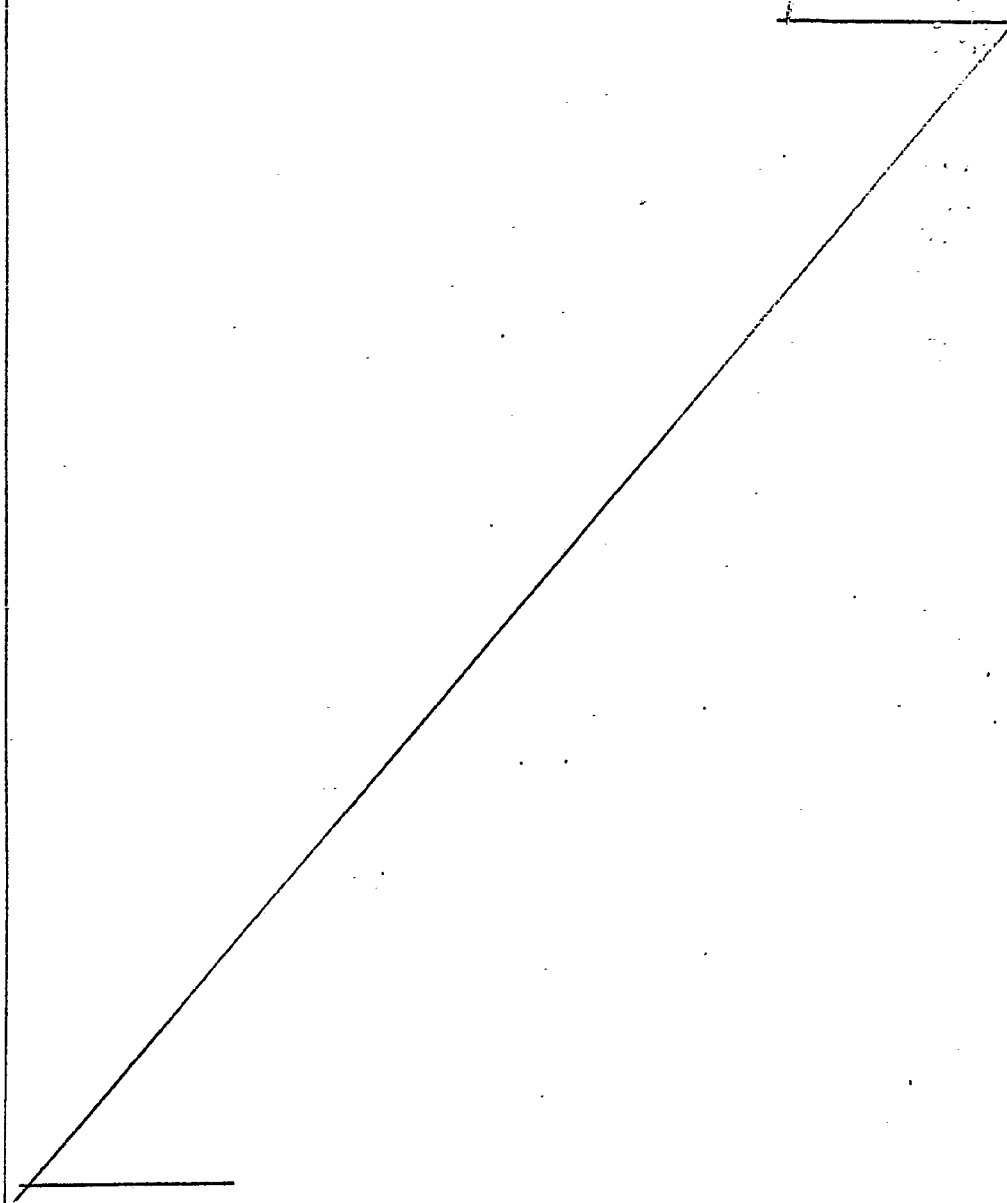
30. aproximadamente 60°C.



Se agregan r partes en peso de dodecilmercaptano seguido de b partes en peso de butadieno y s partes en peso de estireno.

5. Terminada la polimerización se retiran reducidas cantidades del butadieno sin reaccionar mediante agitación del látex bajo presión más reducida.

Detalles de los ensayos individuales están registrados en la tabla 2.





421178

421178

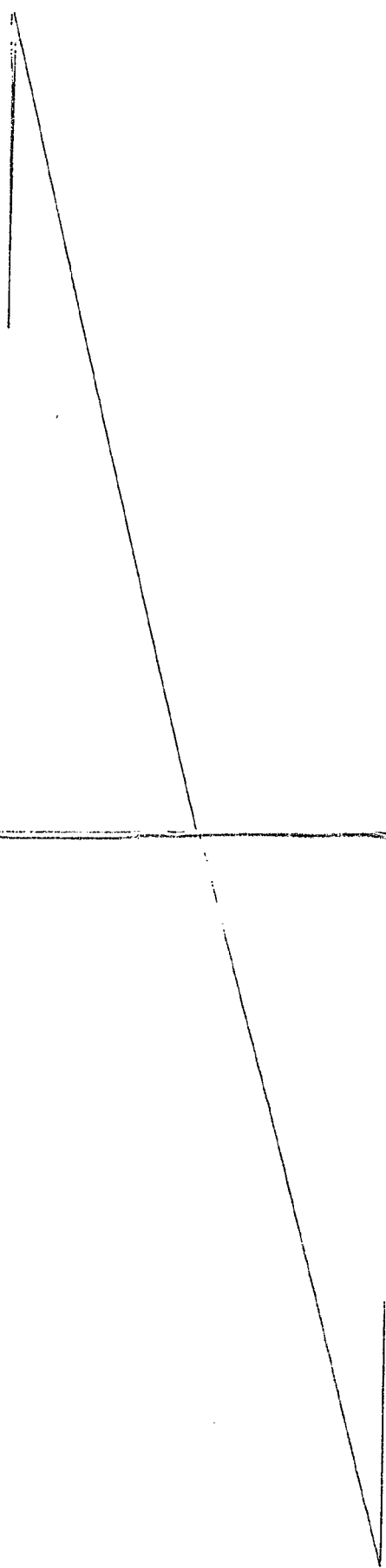
421178

T A B L A 2

Nº de Ensayo	w	e	p	r	b	s	Contenido en sólidos (%)	d 2)	n _D ²⁰
1	180	3.5	0.3	0.2	100	-	36.9	0.02	1.519
2	200	3.5	0.3	0.2	65	35	32.9	0.07	1.544
3	200	3.5	0.3	0.2	45	55	33.0	0.06	1.557
4	150	3.5	0.3	0.2	70	30	35.7	0.07	1.540
5	80	1.5	1) 0.3	0.35	100	-	56.1	0.39	1.519

1) 0,5 partes se introducen al comienzo de la polimerización y otras 1,0 partes se añaden en el transcurso de la polimerización.

2) \bar{d} = diámetro medio de las partículas de látex (μm).



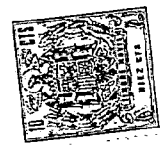
421178

T A B L A 2

Nº de Ensayo	w	e	p	r	b	s	Cor en dos
1	180	3.5	0.3	0.2	100	-	36
2	200	3.5	0.3	0.2	65	35	32
3	200	3.5	0.3	0.2	45	55	33
4	150	3.5	0.3	0.2	70	30	39
5	80	1.5 ¹⁾	0.3	0.35	100	-	56

1) 0,5 partes se introducen al comienzo de la polimerización y otras 1,0 partes se añaden en el transcurso de la polimerización.

2) d = diámetro medio de las partículas de látex (µm).



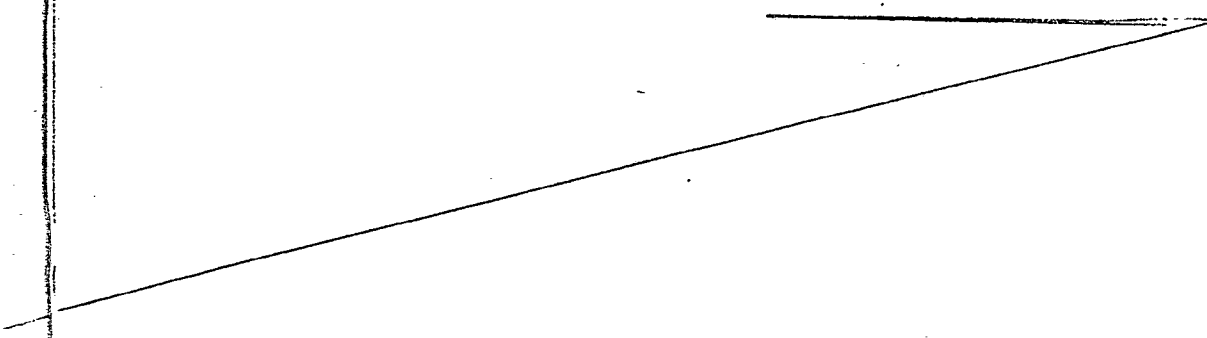
1421178

Contenido
en sólidos (%)

a 2)

n²⁰_D

	36.9	0.09	1.519
5	32.9	0.07	1.544
5	33.0	0.06	1.557
0	39.7	0.07	1.540
	56.1	0.39	1.519
		
		
1e-		
1s		



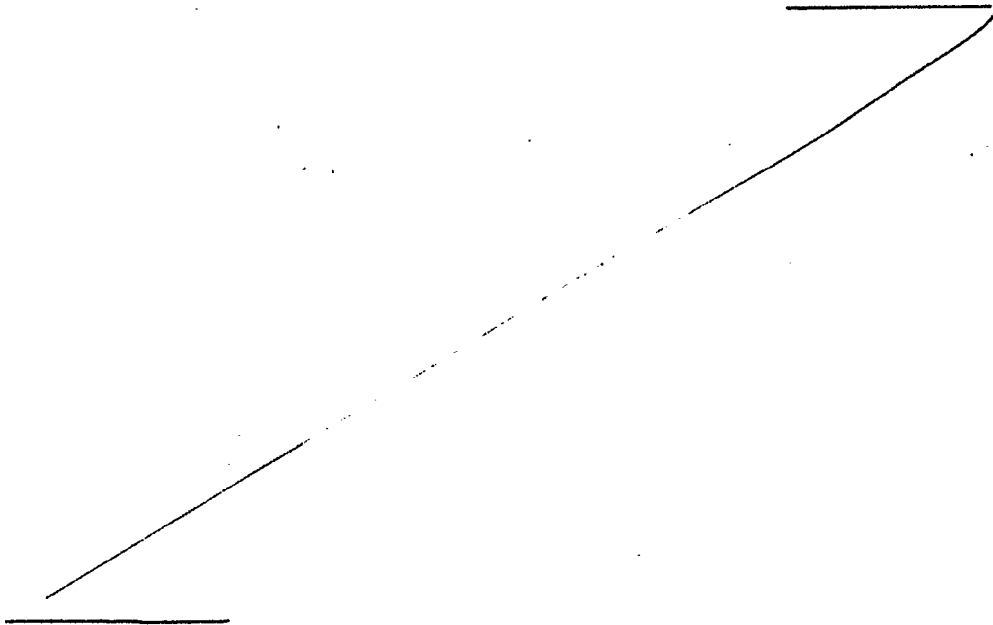
Ejemplo 3

Preparación de los polímeros de injerto.

5. Los látices de caucho el ejemplo 2, se diluyen con agua desmineralizada de manera que contengan g partes en peso de caucho por 175 partes en peso de agua.

10. Se agregan 0,5 partes en peso de persulfato potásico al agua empleada para diluir el látex. El aire se desplaza por nitrógeno y la mezcla de reacción se calienta a 65°C. 2,0 partes en peso de sulfato alquílico se disuelven en 25 partes en peso de agua desmineralizada y a través de alimentaciones independientes se introduce en el plazo de 4 horas la carga total de monómero indicada en la tabla 2, (estireno, metacrilato de metilo y acrilnitrilo) por g partes en peso de caucho. Se continúa la agitación durante 2 horas a 65°C

15. hasta completar la reacción. El látex de polímero de injerto así obtenido se coagula con solución al 2 % de sulfato de magnesio, el coagulado se separa, se lava hasta estar libre de sal y se seca en vacío a 70 - 80°C.



421178

T A B L A 3

Nº de ensayo	Base de injerto = latex del ejemplo 2 nº de ensayo	Partes en peso de caucho	Partes en peso de estireno	Partes en peso de metacrilato dematilo	Parte en peso de acrilnitrilo	Indice de refracción n _D ²⁰
6	1	65	35	-	-	1.544
7	5	48	52	-	-	1.555
8	1	55	33	-	12	1.542
9	5	30	52	-	18	1.555
10	1	34.3	39.3	11.2	15.2	1.544
11	4	94	6	-	-	1.543
12	4	65	35	-	-	1.554
13	4	84	11	-	5	1.545
14	4	42	42	-	16	1.557
15	4	60	19.6	15.4	5.0	1.542
16	4	20.5	50.5	9.5	19.5	1.556



421178

421178

421178

T A B L A 3

Nº de ensayo	Base de injerto = latex del ejemplo 2 nº de ensayo	g-partes en peso de caucho	Partes en peso de estireno	Partes en peso de melato de
6	1	65	35	-
7	5	48	52	-
8	1	55	33	-
9	5	30	52	-
10	1	34.3	39.3	13.
11	4	94	6	-
12	4	65	35	-
13	4	84	11	-
14	4	42	42	-
15	4	60	19.6	15.
16	4	20.5	50.5	9.5



421173

Partes en pe-
so de metacri-
lato demetilo

Parte en
peso de
acrilnitrilo

Indice de
refracción
20
n_D

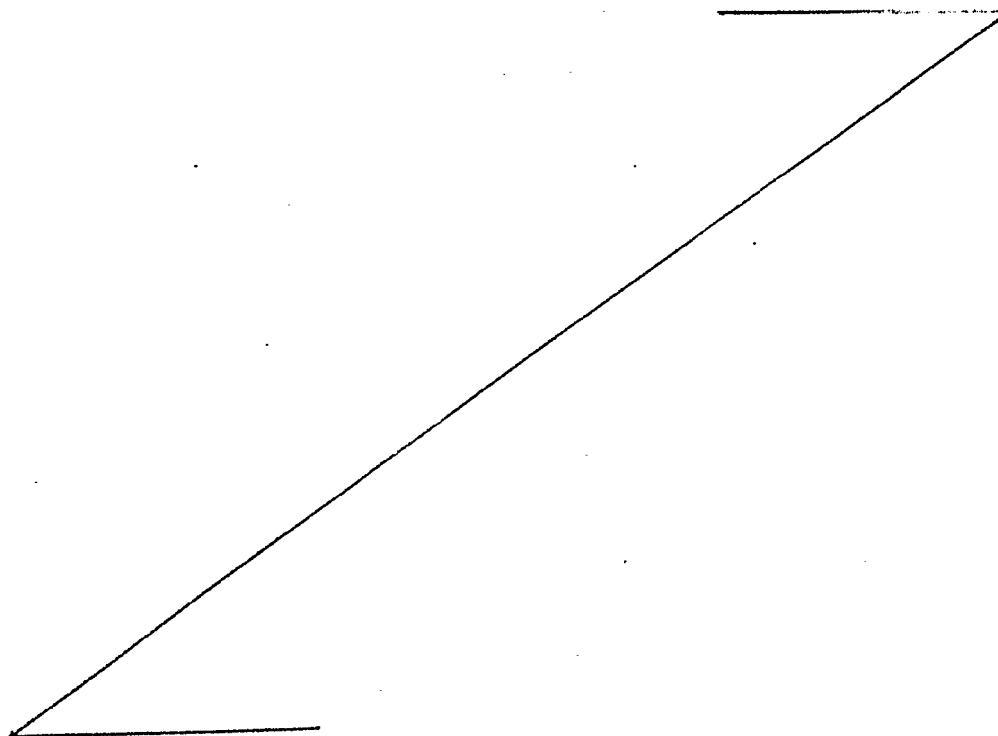
-	-	1.544
-	-	1.555
-	12	1.542
-	18	1.555
13.2	15.2	1.544
-	-	1.543
-	-	1.554
-	5	1.545
-	16	1.557
15.4	5.0	1.542
9.5	19.5	1.556

Ejemplo 4

Preparación de copolímeros termoplásticos.

5. 0,35 partes en peso de persulfato potásico y 0,2 partes en peso de sulfato alquílico se disuelven en 125 partes en peso de agua desmineralizada. La solución acuosa se calienta a 65°C y el aire se desplaza por nitrógeno. A través de 2 alimentaciones independientes se agrega en el periodo de unas 4 horas una solución emulsionada de 25 partes en peso de agua desmineralizada y 1,2 partes en peso de la sal sódica de un ácido resínico desproporcionado y una mezcla monómera del compuesto indicado en la tabla 3.
- 10.

15. Se continúa la agitación durante otras 2 horas a 65°C hasta completar la reacción. El látex de copolímero resultante se coagula con una solución al 2 % de sulfato de magnesio, el coagulado se separa, se lava hasta estar libre de sal y seca bajo vacío a 70 - 80°C.



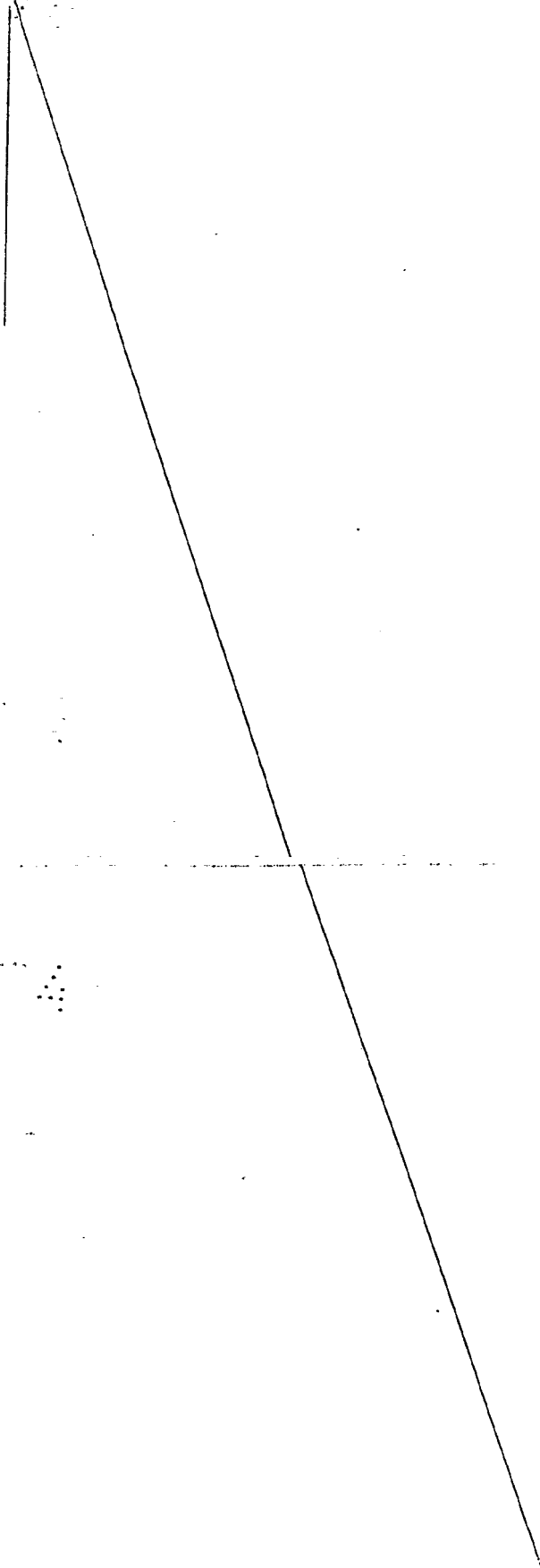
421178



421178

T A B L A 4

Nº de en- sayo	Partes en pe- so de estire- no	Partes en pe- so de metacri- lato de metilo,	Partes en peso de acrilnitrilo	Partes en pe- so de terc.- dodecilmercap- tano	Indice de refracción n_D^{20}
17	53	47	-	0.2	1.546
18	67	33	-	0.2	1.558
19	47.6	40.6	11.8	0.2	1.543
20	60	15	25	0.2	1.547



421178

T A B L A 4

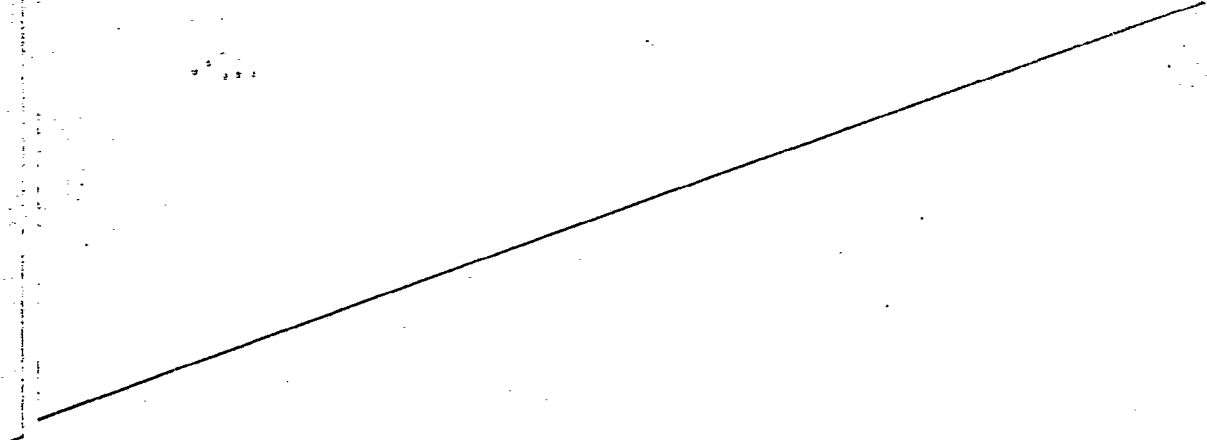
Nº de en- sayo	Partes en pe- so de estire- no	Partes en pe- so de metacri- lato de metilo	Partes en peso de acrilnitri- lo	Par so dod
17	53	47	-	
18	67	33	-	
19	47.6	40.6	11.8	
20	60	15	25	

49 178



<u>i</u>	Partes en peso de terc.- do decilmercap- tano	Indice de refracción n_D^{20}
.....		
.....	0.2	1.546
.....	0.2	1.558
.....	0.2	1.543
.....	0.2	1.557
.....		
.....		
.....		

.....



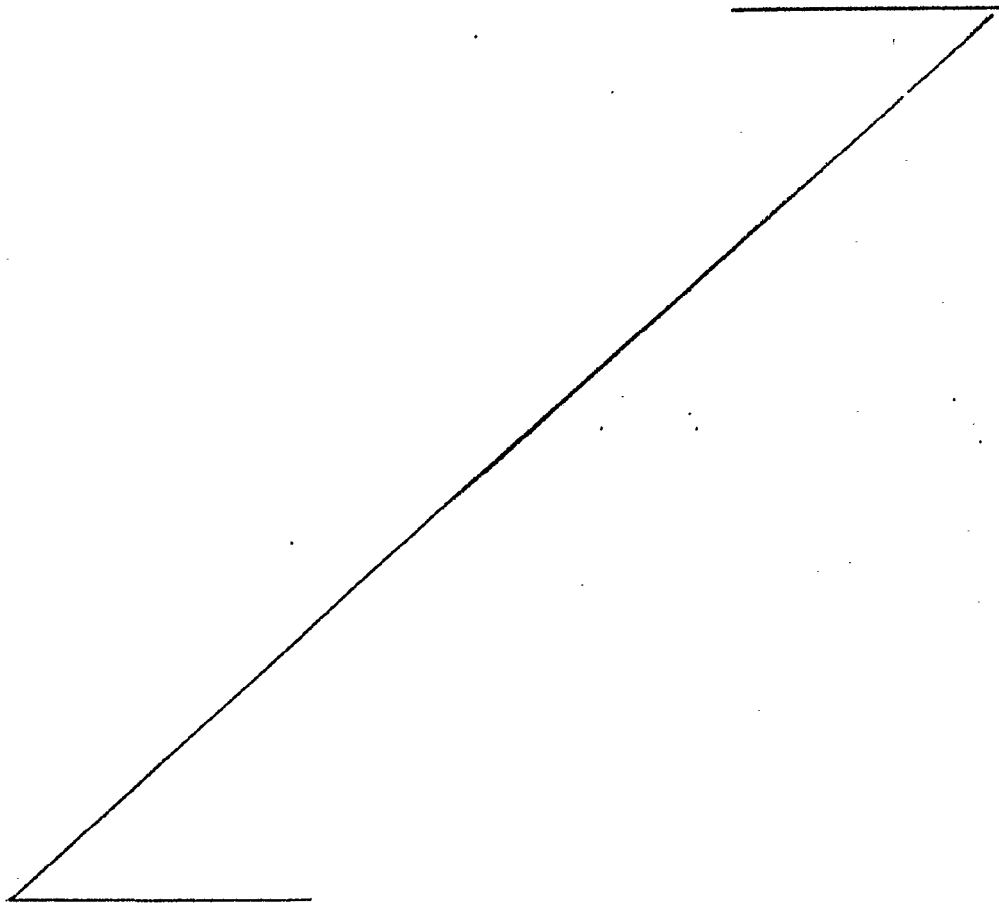


- Los policarbonatos, cauchos, polimeros de injerto y copolímeros termoplásticos de las mezclas en el ejemplo 5 a 9 se describen en los ejemplos 1 a 4. Los policarbonatos y los demás componentes polímeros se mezclan en una extrusionadora de doble tornillo sin fin a 220 - 260°C. El extrusionado polímero se enfría y se granula.
- 5.

Ejemplo 5

Mezcla de TMBPA - PC y TMBPJ-PC con varios polímeros de injerto.

10. Policarbonato de TMBPA y TMBPJ de los ejemplos la y lb, se mezcla con varios polímeros de injerto del ejemplo 3 en proporciones en peso de 50 : 50 y 60 : 40, respectivamente a través de sus fusiones libre de disolvente.



1421178

T A B L A 5

Ejemplo Nº de en- sayo	TMBPA-PC n _D = 1.546 (partes en peso)	TMBPJ-PC n _D = 1.543 (partes en peso)	Polímero de del ejemplo Nº de en- sayo	injerito Hartes, en peso	Indice de refrac- ción n _D mero de injerto	Mezcla trans- parente
a	60	-	5	40	1.544	si
b	60	-	10	40	1.544	"
c	50	-	13	50	1.545	"
d	60	-	8	40	1.542	"
e	-	50	8	50	1.542	"
f	-	50	11	50	1.543	"
g	-	60	15	40	1.543	"

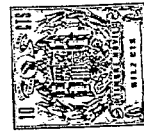


1421178

421178

T A B L A 5

Ejemplo 5 Nº de en- sayo	TMBPA-PC $n_D^{20} = 1.546$ (partes en peso)	TMBPJ-PC $n_D^{20} = 1.543$ (partes en peso)	Polímero de del ejemplo 3 Nº de en- sayo	injer- 3 Partes peso
a	60	-	6	40
b	60	-	10	40
c	50	-	13	50
d	60	-	8	40
e	-	50	8	50
f	-	50	11	50
g	-	60	15	40



42178

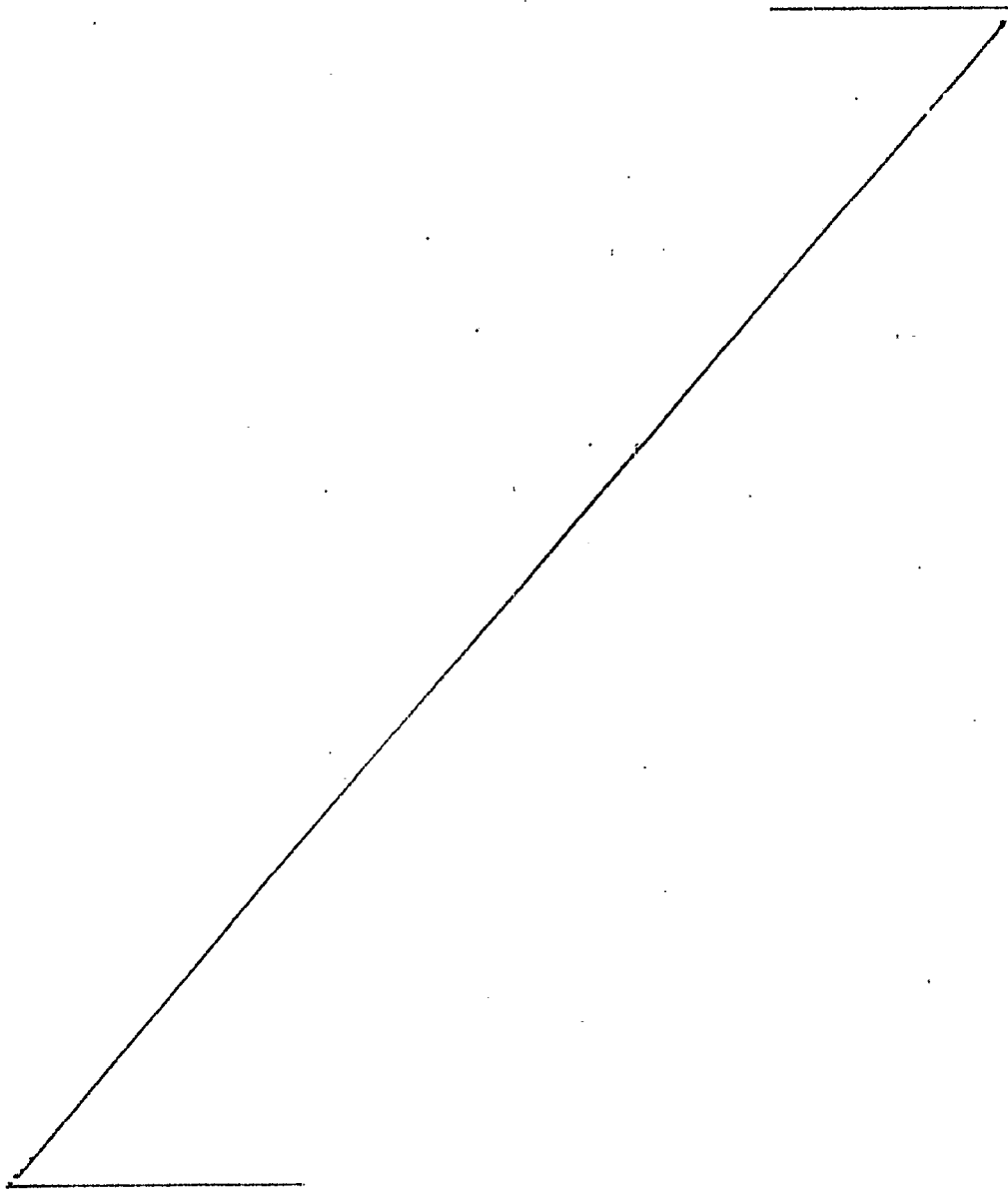
injerito Índice de refrac- Mezcla trans-
lo 3 ción n_D^{20} del poli- parente
Partes en mero de injerto

40	1.544	si
40	1.544	"
50	1.545	"
40	1.542	"
50	1.542	"
50	1.543	"
40	1.543	"

Ejemplo 6

Mezclas de copolicarbonatos y policarbonatos con varios polímeros de injerto.

5. La mezcla de TMBPA-PC/BPA-policarbonato del ejemplo 1 (c y los copolicarbonatos de TMBPJ/BPA y TMBPA/TCBPA de los ejemplos 1(d y 1(e se mezclan con varios polímeros de injerto del ejemplo 3 en proporciones en peso de 50 : 50 a través de sus fusiones libre de disolventes.



42117R



T A B L A 6

Ejemplar 6 Nº de en- sayo	Mezcla de TMBPA-PC/BPA-PC- n _D = 1.554 (partes en peso)	TMBPA/BPA-CPC n _D = 1.556 (partes en peso)	TMBPA/TORBA- CPC n _D = 1.553 (partes en peso)	Polímero de in- jerto del ejem- plo 3 nº de en- sayo	Partes en peso	n _D	Mezcla trans- parente
a	50	-	-	7	50	1.555	si
b	50	-	-	16	50	1.556	"
c	-	60	-	9	40	1.555	"
d	-	50	-	14	50	1.557	"
e	-	-	50	12	50	1.554	"

421178

T A B L A 6

Ejemplā 6 Nº de en- sayo	Mezcla de TMBPA-PC/BPA-PC- $n_D^{20} = 1.554$ (partes en peso)	TMBPJ/BPA-CPC $n_D^{20} = 1.556$ (partes en peso)	TMBPA/TCBPA- CPC $n_D^{20} = 1.553$ (partes en peso)	Polim- jerto plo 3 nº de sayo
a	50	-	-	7
b	50	-	-	16
c	-	60	-	9
d	-	50	-	14
e	-	-	50	12



42178

Polímero de in-
jerto del ejem-
plo 3.

Mezcla trans-
parente

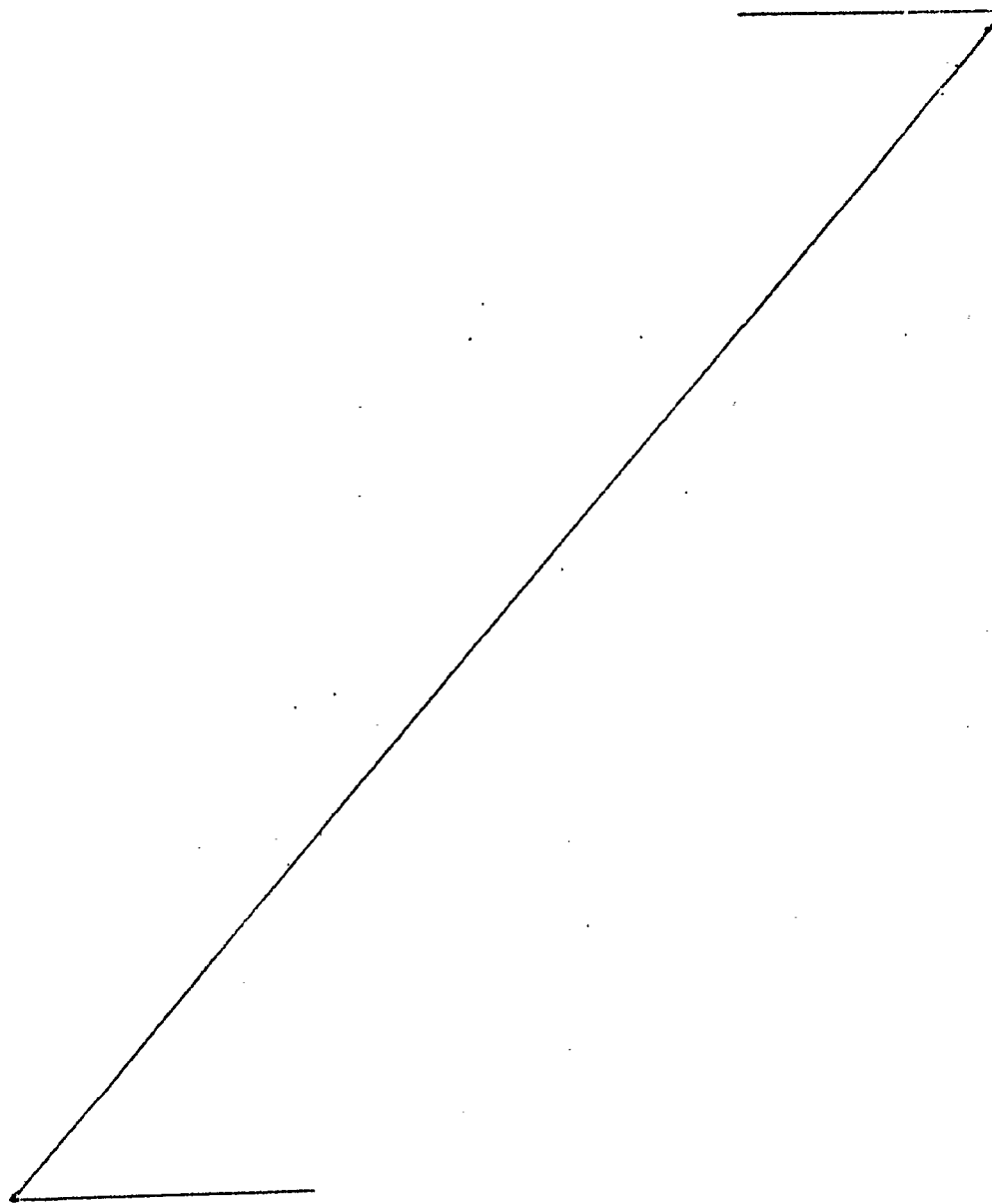
nº de en- Partes nº20
sayo en peso D.

7	50	1.555	si
16	50	1.556	"
9	40	1.555	"
14	50	1.557	"
12	50	1.554	"

Ejemplo 7

Mezclas de policarbonatos y polímeros de injerto en varias proporciones.

5. Policarbonato de TMBPA y TMBPJ y copolicarbonato de TMBPA/BPA de los ejemplos 1(a, 1(b y 1(d se mezclan con varios polímeros de injerto del ejemplo 3 en varias proporciones en peso de 70 : 30, 50 : 50 y 40 : 60 a través de sus fusiones libres de disolventes.



421178

T A B L A 7

Ejemplo Nº de en- sayo	Policarbo- nato	nº poli- carbonato	Polímero de injerto del Ejemplo 3 Nº de ensayo	nº políme- ro de injerto	mezcla trans- parente
a	TMBPA-PC	1.546	6	1.544	si
b	TMBPJ-PC	1.543	15	1.543	"
c	TMBPJ/BPA-CPC	1.556	9	1.555	"



421178

421178

T A B L A 7

Ejemplo 7 Nº de en- sayo	Policarbo- nato	n_D^{20} poli- carbonato	Polímero de injerto del Ejemplo 3 Nº de ensayo	r z
a	TMBPA-PC	1.546	6	
b	TMBPJ-PC	1.543	15	
c	TMBPJ/BPA-CPC	1.556	9	

142978



n_D^{20} polime-
ro de injerto

mezcla trans-
parente

1.544

si

1.543

"

1.555

"

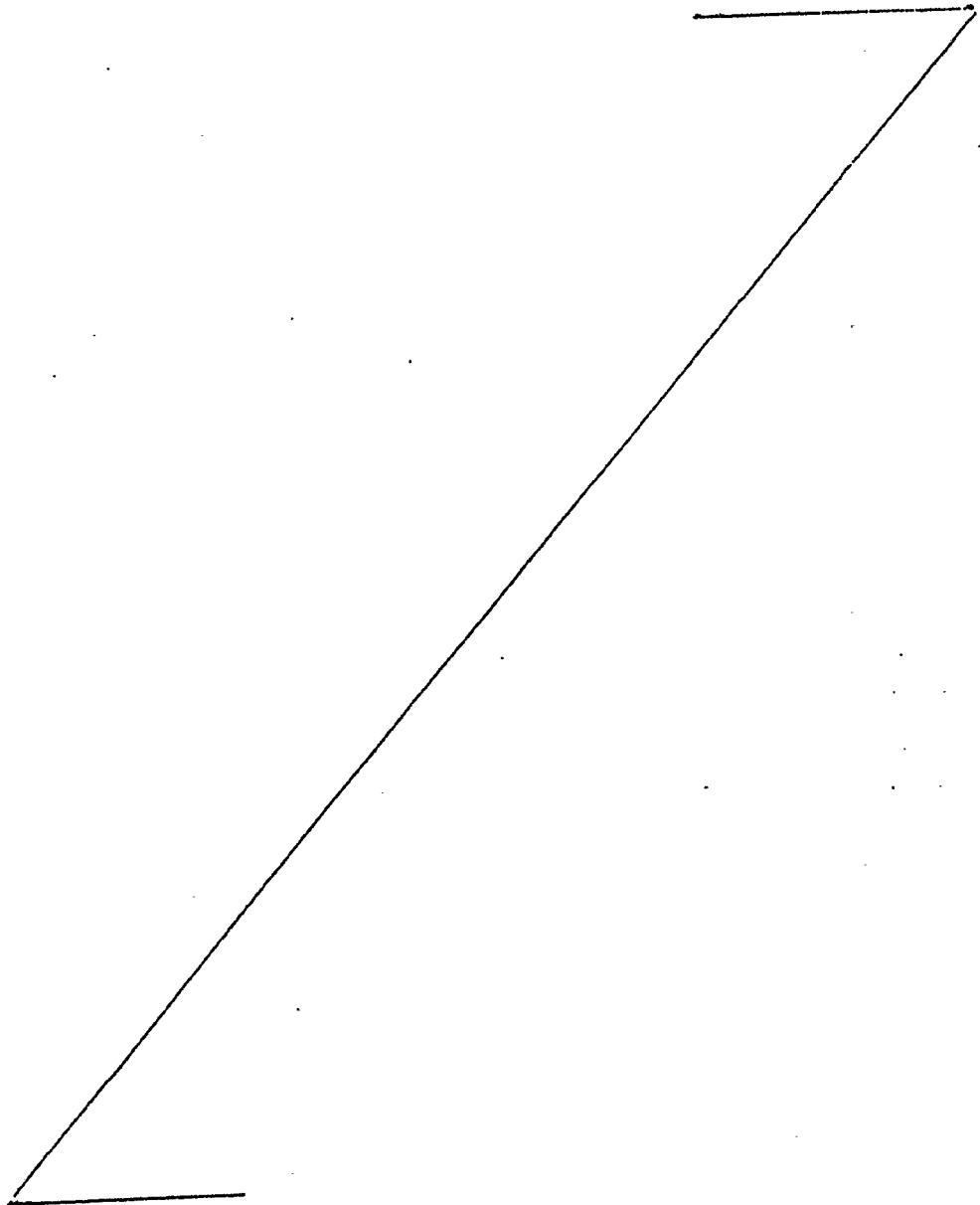
421170



Ejemplo 8

Mezclas de policarbonato con caucho y copolímeros termoplásticos.

5. Policarbonato de TMBPA y TMBPJ y copolicarbonato de TMBPA/BPA de los ejemplos 1a, 1b, y 1c se mezclan con mezclas de varios cauchos del ejemplo 2 y resinas termoplásticas del ejemplo 4 a través de sus fusiones libre de disolvente. Véanse detalles en la tabla 8.



421178

T A B L A 8

Ejemplo 8 Nº de en- sayo	Polícarbo- nato Tipo	20 nº de ensayo	Caucho Nº de ensayo	20 nº de ensayo	Copolímero termoplástico Ejemplo Nº de ensayo	Mezcla total PC/caucho/copolímero termoplástico Partes en peso	Transpa- rencia
a	TMBPA-PC	1.546	2	1.544	17	40/20/40	si
b	TMBPJ-PC	1.543	2	1.544	19	40/20/40	"
c	TMBPJ/ BPA-CPC	1.556	3	1.557	18	40/20/40	"
d	TMBPJ/ BPA-CPC	1.556	3	1.557	20	40/20/40	"



421178

421178

421178

T A B L A 8

Ejemplo 8 Nº de en- sayo	Policarbo- nato Tipo	n_D^{20}	Caucho Nº de ensayo	n_D^{20}	Copolímero ter- Ejemplo Nº de ensayo	n_D^{20}
a	TMBPA-PC	1.546	2	1.544	17	1.544
b	TMBPJ-PC	1.543	2	1.544	19	1.543
c	TMBPJ/ BPA-CPC	1.556	3	1.557	18	1.558
d	TMBPJ/ BPA-CPC	1.556	3	1.557	20	1.557



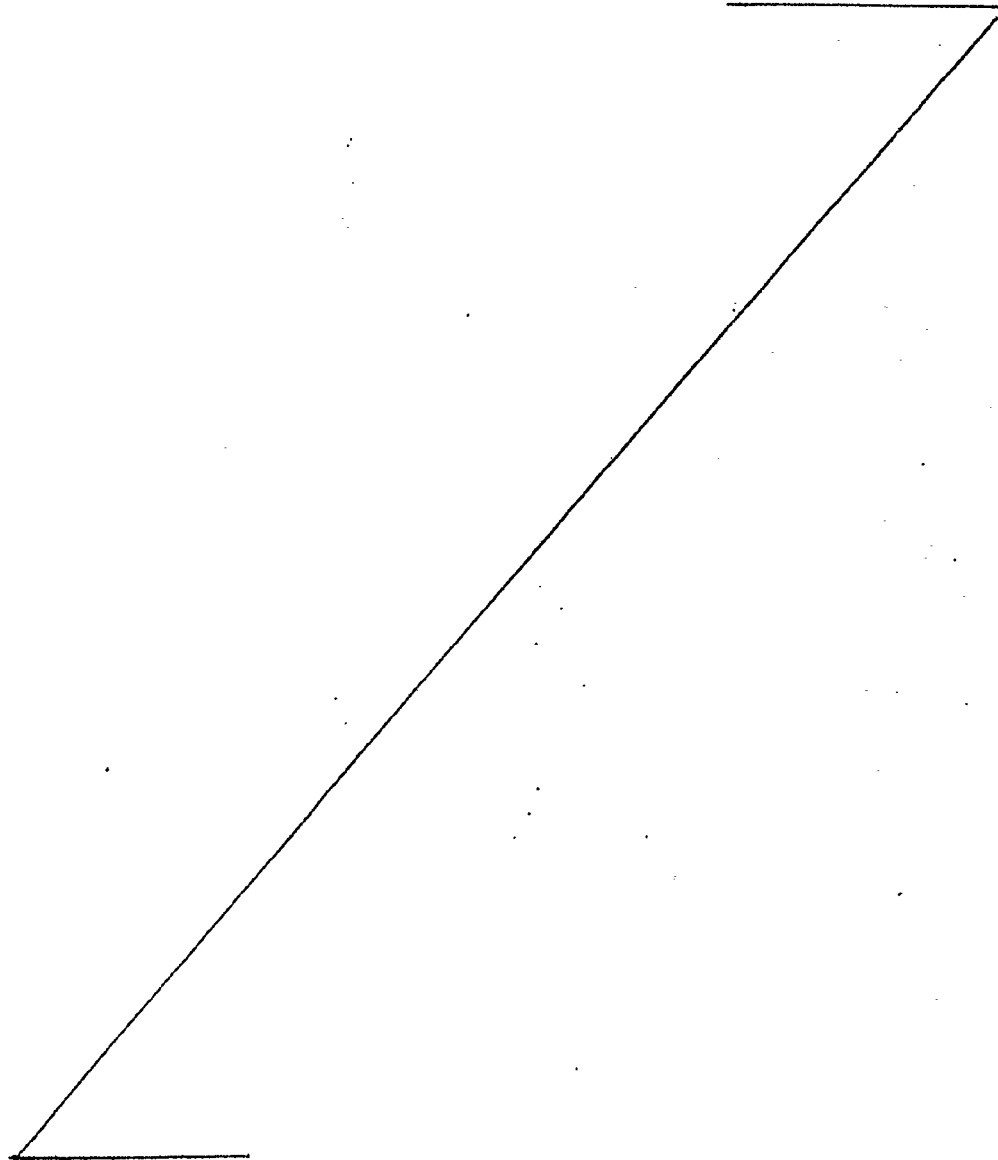
421178

Termoplástico	Mezcla total	
n ²⁰ _D	PC/caucho/copolímero termoplástico	
	Partes en peso	Transparencia
1.544	40/20/40	si
1.543	40/20/40	"
1.558	40/20/40	"
1.557	40/20/40	"

Ejemplo 9

Mezclas de policarbonato, polímeros de injerto y copolímeros termoplásticos.

5. Policarbonato de TMBPJ del ejemplo 1b y mezcla de TMBPA-PC/BPA-PC del ejemplo 1c se mezclan con mezclas de polímero de injerto del ejemplo 3 y copolímeros termoplásticos del ejemplo 4 a través de sus fusiones libres de disolventes. Véase detalles en la tabla 9.



421178

421178



T A B L A 9

Ejemplo Nº de en- sayo	Policarbonato Tipo	20 nD	Polímero de injerto Ejemplo 3 nD	Nº de en- sayo	Copolímero termo- plástico Ejemplo 4 nD	20 nD	Mezcla total PC/caucho/copo- límero termo- plástico (partes en peso)	Transpa- rencia
a	TMBPJ-PC	1.543	16	1.544	19	1.543	40/40/20	si
b	TMBPA-PC/ BPA-PC mezcla	1.554	12	1.554	18	1.558	50/30/20	"



421178

T A B L A 9

Ejemplo 9 Nº de en- sayo	Policarbonato Tipo	n_D^{20}	Polímero de injerto Ejemplo 3 Nº de en- sayo	n_D^{20}	Copolí- plásti- Ejempl- Nº de sayo
a	TMBPJ-PC	1.543	10	1.544	19
b	TMBPA-PC/ BPA-PC mezcla	1.554	12	1.554	18



1421178

Copolímero termo- plástico	Ejemplo, n ^o	N ^o de en- sayo	Mezcla total PC/caucho/copo- límero termo- plástico (partes en peso)	Transpa- rencia
-------------------------------	-------------------------	-------------------------------	--	--------------------

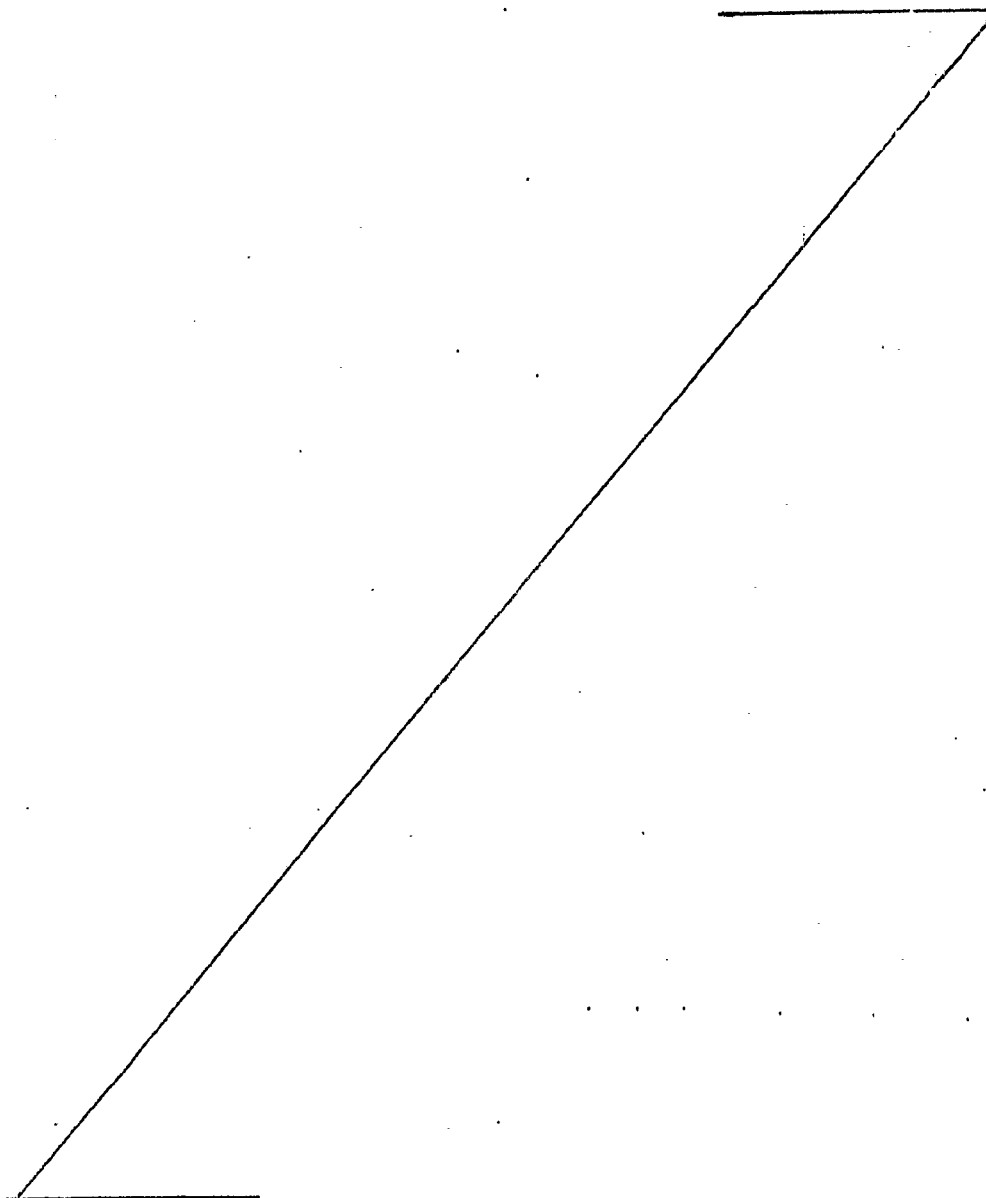
19	1.543	40/40/20	si
----	-------	----------	----

18	1.558	50/30/20	"
----	-------	----------	---

Ejemplo 10

5. Propiedades de las mezclas de policarbonato de TMBPA/
polímero de injerto transparentes de esta invención en compara-
ción con aquellas de las mezclas de policarbonato de BPA/polí-
mero de injerto.

Las mezclas de polímero mostradas en la tabla se pre-
pararon de las fusiones libres de disolvente como ya se ha des-
crito.



421178

T A B L A 10

Ejemplo Nº de en- sayo	Mezcla de PC/polime- ro de in- jerto	% en peso de caucho en la mez- cla	% en peso de policarbonato en la mezcla	CSS : 2 (cmkp/cm ²)	Modulo de elasticidad (kp/cm ²)	Vicat A(9C)	Tensión de alargamiento to (kp/cm ²)	Estabili- dad a la seponifi- cación	Transpa- rencia
a	del ejemplo 5a TMBPA-PC/ polimero de injerto	26	60	11	15,000	171	480	a	h
b	del ejemplo 5d TMBPA-PC/ polimero de injerto	22	60	9	16,500	178	520	a	h
c	mezcla BPA-PC/ polimero de injerto, polif- mero de injer- to como en el ejemplo 5a	26	60	5	13,000	135	390	d	o
d	mezcla BPA-PC/ polimero de injerto, polimero de injerto como en el ejemplo 5d	22	60	9	14,600	138	410	d	o

421178



421178

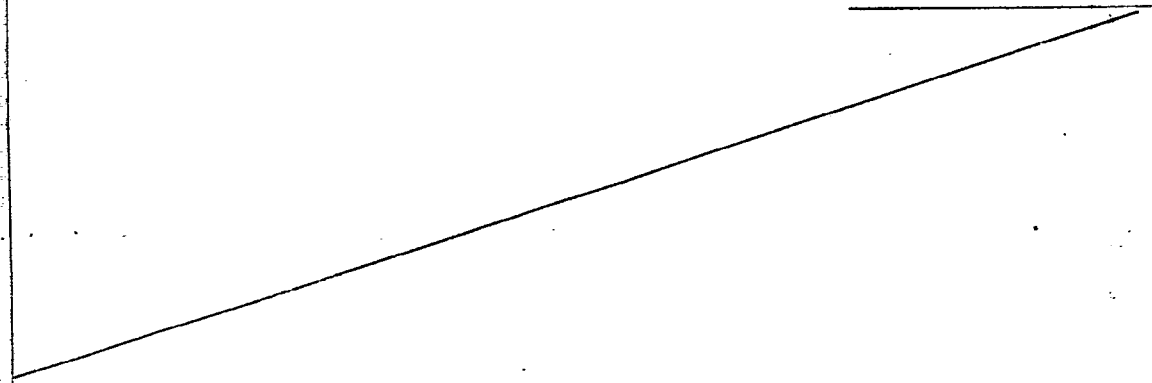
T A B L A 10

Ejemplo 10 Nº de en- sayo	Mezcla de PC/políme- ro de in- jerto	% en peso de caucho en la mez- cla	% en peso de policarbonato en la mezcla	CSS; (cmkp/cm ²)	Modul elast (kp/cm ²)
a	del ejemplo 5a TMBPA-PC/ polímero de injerto	26	60	11	15,0
b	del ejemplo 5d TMBPA-PC/ polímero de injerto	22	60	9	16,5
c	mezcla BPA-PC/ polímero de injerto, polí- mero de injer- to como en el ejemplo 5a	26	60	5	13,0
d	mezcla BPA-PC/ polímero de injerto, polímero de injerto como en el ejemplo 5d	22	60	9	14,6

424179



Modulo de elasticidad (kp/cm ²)	Vicat A(°C)	Tensión de alargamiento (kp/cm ²)	Estabilidad a la saponificación	Transparencia
15,000	171	480	a	h
16,500	178	520	a	h
13,000	135	390	d	o
14,600	138	410	d	o





Explicaciones:

- Columna 2: Las mezclas del ejemplo 10c y 10d son mezclas para su comparación con las mezclas del ejemplo 10a y ejemplo 10b.
- Columna 5: CSS = línea de resistencia de soldadura, determinado como sigue: Una barra de ensayo pequeña standard se prepara por moldeado por inyección introduciendo fusión de polímero desde ambos extremos del molde de manera que se forme una línea de soldadura en el centro de la barra; la resistencia al impacto se determina entonces según DIN 53.453.
- 5.
- Columna 6, 7 y 8: El módulo de elasticidad, el número (Vicat A) y el punto de tensión de alargamiento se determinan según DIN 53.455, DIN 53.460/A y DIN 53.453 respectivamente.
- 10.
- Columna 9: La estabilidad a la saponificación se determina mediante inmersión durante 100 horas en NaOH acuoso al 20 % hirviendo y durante 500 horas en solución concentrada de amoníaco a 25°C.
- 15.
- Los resultados fueron aproximadamente los mismos en ambos medios. a = casi sin cambiar, d = sustancialmente destruido.
- 20.
- Columna 10: h = altamente transparente o = opaco.
- El CSS del TMBPA-PC empleado es de 13 cmkp/cm² y el del BPA/PC es de 110 cmkp/cm².
- N O T A
- 25.
- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 9 de junio de 1.973, bajo el número P 23 29
- 30.



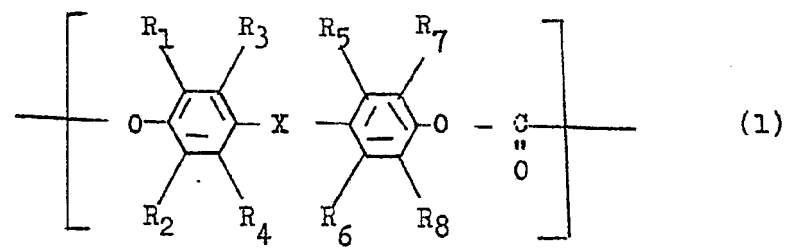
646.0; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que en los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MASAS MOLDEABLES; caracterizándose por lo siguiente:

5.

1.- Procedimiento para la obtención de masas moldeables, caracterizado porque en una primera etapa, se hace reaccionar un derivado de ácido carbónico con bisfenoles correspondientes, para preparar un policarbonato transparente cuyas cadenas lineales se componen como mínimo en un 50 % de unidades de fórmula

10.

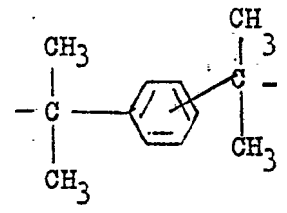
15.



20.

donde R₁₋₈ significan hidrógeno o alquilo C₁₋₅ y pueden ser iguales a diferentes, y X significa un enlace simple, alquileo o alquilideno C₁₋₁₂ ó

25.



30.

cuando como mínimo uno de los sustituyentes R₁₋₈ es alquilo C₁₋₅ o puede ser alquileo o alquilideno C₆₋₁₂ cuando R₁₋₈ es hidrógeno; en una segunda etapa, a este policarbonato se





15.4

adiciona un caucho y/o una resina conteniendo un caucho transparente y la mezcla de homogeiniza, debiendo estar presentes un 10-95 % en peso de policarbonato a un 5- 90 % en peso de caucho o bién de resina y no debiendo ser la diferencia de los índices de refracción del policarbonato y del caucho, o bien de la resina, superior a 0,010.

5.

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

10.

Esta Memoria consta de 36 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 12 MAR 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. GOMEZ AGUIRRE Y ARBET
P. de firma: L. Cacho Fernandez