



PATENTE DE INVENCIÓN

Ref: Le A 14 617-Sp.

F.C.-10-2-76

421179

COSE  
[Faint stamp and text]

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

Procedimiento para preparar masas moldeables termoplásticas.

=====

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

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar masas moldeables, termoplásticas, que comprenden una mezcla de policarbonatos de fenoles divalentes y productos de polimerización de ésteres de ácido acrílico, estireno y acrilonitrilo.



- Es sabido que las propiedades, entre otras la termo-  
plasticidad, de los policarbonatos de compuestos dihidroxi  
aromáticos, se pueden variar mediante mezcla adicional de  
productos de polimerización, por ejemplo, de polímeros de  
5. injerto que se han obtenido de una mezcla de acrilonitrilo  
y de un hidrocarburo de vinilo aromático (vease por ejemplo,  
la publicación de la solicitud de patente alemana 1.170.141).  
Aparte de una mejora en el índice de fusión, aquí se empeo-  
ran otras propiedades, tales como, por ejemplo, la resisten-  
10. cia a la tracción, el alargamiento y la estabilidad contra  
la luz y los agentes atmosféricos. Ya la adición de peque-  
ñas cantidades de polímeros conteniendo butadieno, a las ma-  
sas moldeables de policarbonato, es suficiente para causar  
pronunciados cambios de color bajo los efectos intensos de  
15. la luz y/o del calor, por lo que se puede deducir que tales  
aditivos originan una fuerte sensibilidad en las masas mol-  
deables de policarbonato a la luz y al calor.

- También se conoce la adición de productos de polime-  
rización, similares al caucho, con grupos alifáticamente in-  
20. saturados, en cantidades de hasta un 10 % en peso, a las ma-  
sas moldeables de policarbonato termoplásticas. (Vease la pu-  
blicación de solicitud de patente alemana 1.930.262). Estos  
aditivos, por ejemplo, el caucho natural, el polibutadieno,  
el poliisopreno y el caucho butílico mejoran el así llamado  
25. "espesor crítico" de los cuerpos moldeados fabricados a par-  
tir de ellos. Sobre el "espesor crítico" se hablará mas ade-  
lante con mayor detalle. Puesto que estos aditivos menciona-  
dos tienen una compatibilidad muy limitada con el policarbo-  
nato, en la práctica solamente es posible una cantidad adi-  
30. cional muy pequeña y, por lo tanto, también las mejoras en el

421179

- 3 -



espesor crítico son relativamente reducidas. Ante todo se empeoran, por los mencionados aditivos, la solidez a la luz y al calor.

5. También el polietileno y el polipropileno han sido agregados a los policarbonatos de bisfenoles. Con esto se logra asimismo una cierta mejora del espesor crítico. La capacidad de elaboración en la máquina de moldeo por inyección de tales mezclas limita sin embargo el contenido de polietileno, o bien de polipropileno, a aproximadamente un 5 % de aditivo.
10. Por lo tanto, también estas mejoras están limitadas. Por lo demás la resistencia al golpe con entallamiento disminuye rápidamente según aumenta el contenido en olefinas.

15. La presente invención se refiere a masas moldeables termoplásticas y cuerpos conformados, de un 95 - 5 % en peso de policarbonatos de fenoles divalentes y 5 -95 % en peso de un copolímero de injerto de estireno y acrilonitrilo sobre un homo- y/o copolímero de ésteres de ácido acrílico.

20. En las masas moldeables termoplásticas y cuerpos moldeados según la presente invención pueden estar incorporados pigmentos, colorantes, materiales de carga, fibras de vidrio y ulteriores aditivos, tales como agentes de estabilización y lubricantes.

25. Los polímeros de injerto empleados según la presente invención, que contienen homo- y copolímeros de ésteres de ácido acrílico como base de injerto, son, contrario a los aditivos antes mencionados, ilimitadamente compatibles con el policarbonato. Estos compuestos se pueden, por lo tanto, mezclar en cualquier proporción deseada con el policarbonato. Es
30. tos polímeros de injerto son polímeros de ésteres de ácido



acrílico/estireno/acrilonitrilo estables al en- unto,  
que se denominan productos ASA. Los productos ASA se dife-  
rencian de los polímeros de injerto ABS en que el polibutadie  
no está intercambiado por un poliacrilato elástico, por ejem  
5. plo, por un copolímero de acrilato de polibutilo. Como polí-  
meros de ésteres de ácido acrílico se emplean aquellos con  
un componente éster C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>, por ejemplo, acrilato de buti-  
lo ó acrilato de nonilo, o bién sus copolímeros con acriloni-  
trilo, estireno, vinilalquiléteres, metacrilamidometiloléteres  
10. o butadieno, en caso dado bajo adición de reticulantes, tales  
como divinilbenceno, dimetacrilato de etilenglicol ó -diacri-  
lato.

El copolímero de injerto se compone de 10 - 90 partes  
en peso de homo- ó copolímero de éster de ácido acrílico y  
15. 90 - 10 partes en peso de copolímero de estirenoacrilonitrilo  
que como mínimo parcialmente está enlazado químicamente con  
el homo- o copolímero de éster de ácido acrílico ("injerta-  
do"). Este enlace químico se logra por polimerización de una  
mezcla de estireno-acrilacrilonitrilo en presencia del homo-  
20. ó copolímero de éster de ácido acrílico. Por lo general solo  
una parte del estireno y del acrilonitrilo está realmente in-  
jertada. Esta parte se expresa como el grado de injerto del  
polímero, es decir, la proporción en peso entre copolímero de  
estireno-acrilonitrilo injertado y homo- o copolímero de áci-  
25. do acrílico. Esta deberá encontrarse entre 0,05 y 0,8. Ade-  
más del copolímero de estireno-acrilonitrilo por regla gene-  
ral también está presente copolímero de estireno-acrilonitri-  
lo sin injertar.

La proporción en peso entre estireno y acrilonitrilo  
30. es en el copolímero injertado y en el copolímero sin injertar

421179

- 5 -



de 9:1 a 4:6. Los pesos moleculares del copolímero estireno-acrilonitrilo se encuentran preferentemente entre 60.000 y 300.000 (medio del peso).

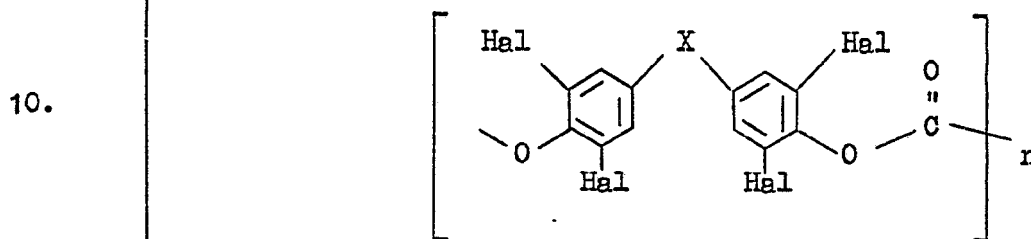
5. Los copolímeros de injerto se pueden obtener en forma conocida por polimerización radicalar de estireno y acrilonitrilo en presencia del polímero de éster de ácido acrílico en masa, en emulsión, en suspensión o en solución, así como por procedimientos combinados, tales como polimerización en masa/suspensión ó polimerización en solución/precipitación.
10. Los policarbonatos termoplásticos, de alto peso molecular, de los fenoles divalentes en el sentido de la presente invención, son los policarbonatos conocidos que se obtienen por reacción de fenoles divalentes, tales como resorcina, hidroquinona, dihidroxidifenileno y especialmente de (hidroxifenil)-alcanos, tales como por ejemplo bis-(4-hidroxifenil)-2,2-propano (Bisfenol A), bis-(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)-2,2-propano, de bisfenoles de tres núcleos, tales como  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -bis-(4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno, de bis-(hidroxifenil)alcanos halogenados, tal como por ejemplo, 4,4'-dihidroxi-3,5,3',5'-tetracloro-difenil-2,2-propano ó 4,4'-dihidroxi-3,5,3',5'-tetrabromodifenil-2,2-propano, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos, -sulfonas, -sulfóxidos, -éteres ó -sulfuros, en caso dado en mezcla con glicoles, con derivados del ácido carbónico, por ejemplo, sus diésteres o dihaluros, en caso dado empleando al mismo tiempo cantidades subordinadas de ácidos dicarboxílicos o de sus derivados adecuados para la formación de ésteres y que tienen un peso molecular promedio de como mínimo unos 10.000, preferentemente entre unos 25.000 y unos 200.000. Esto corresponde a un margen de viscosidad relativa de 1,1 a 1,5 medido en una solu-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



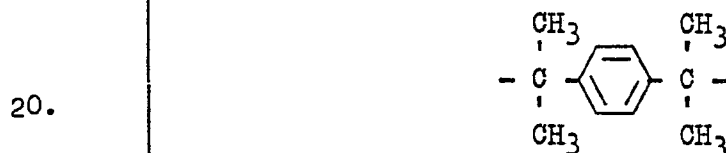
ción al 0,5 % en peso en cloruro metilénico a 25°C.

En una realización preferente se emplea una mezcla de dos policarbonatos. Esta mezcla contiene

5. 50 - 85 % en peso de un policarbonato obtenido de polifenol libre de halógeno y  
15 - 50 % en peso de un policarbonato conteniendo halógeno de fórmula



15. donde n representa 15 a 200, X significa alquilenos o alquilideno conteniendo 1 a 5 átomos de carbono; cicloalquilenos o cicloalquilideno con 5 - 15 átomos de carbono; un enlace sencillo; -O- ó



y Hal representa cloro o bromo.

Preferentemente la mezcla final contendrá de un 10 a 30 % en peso del policarbonato que contiene halógeno.

25. Según se aprecia en la fórmula, tales policarbonatos conteniendo halógeno se basan en fenoles conteniendo como mínimo dos núcleos de benceno y llevando 4 átomos de halógeno (cloro, bromo). El peso molecular de tales policarbonatos es preferentemente de 16.000 a 35.000.

30. Al emplear las mezclas de policarbonato, la estabili-



dad térmica y el módulo de elasticidad hallado en los productos son excepcionalmente altos.

5. Las masas moldeables y los cuerpos moldeados según la presente invención tienen una termoplasticidad diferente en comparación con el policarbonato puro, lo que se refleja en una temperatura de inyección mas baja en la elaboración por inyección, así como una mayor fluidez.

10. Su resistencia al impacto con entallamiento a temperatura baja es mucho mejor en comparación con el polímero de acrilato/estireno/acrilonitrilo.

El progreso mas importante consiste en una considerable mejora de la resistencia al impacto con entallamiento en comparación con el policarbonato puro:

15. Los cuerpos moldeados de policarbonatos conocidos tienen, en efecto, una resistencia al impacto con entallamiento destacadamente elevada, pero sin embargo solo hasta un espesor de pared limitado. Si se sobrepasa este espesor de pared decaen los valores de resistencia al golpe con entallamiento, directamente sin transición alguna, en forma muy pendiente y esto hasta aproximadamente 1/5 parte del valor original. La rotura "ductil" que se presenta en las paredes delgadas resulta repentinamente una rotura "frágil" en el espesor de pared crítico. El espesor crítico se reduce mas por un contenido en pigmentos o por una larga exposición a temperaturas más altas; vease la tabla 1.

T A B L A 1

<u>Contenido en dióxido de titanio en %</u>	<u>Espesor crítico en mm</u>
0	5,2
1	3,7
2	2,7
30. 0	100 horas de tratamiento térmico a 100°C aprx. 3,0



Mas detalles sobre este fenómeno figuran en el libro de Christopher y Fox "Polycarbonates", Reinholds Plastics Application Series, pág. 50 a 51.

5. Además de por su mejorada resistencia al impacto con entallamiento, las mezclas según la presente invención de polycarbonato y producto ASA superan a las mezclas conocidas, ya mencionadas, en su estabilidad al envejecimiento, en resistencia térmica y en solidez a la luz.

10. Las masas moldeables termoplásticas según la presente invención se pueden elaborar fácilmente a barras, tubos, placas, películas o láminas por el procedimiento de moldeo por inyección o por moldeamiento en vacío.

#### Ejemplos

15. Un polycarbonato, obtenido de bisfenol A y fosgeno con la viscosidad relativa de 1,28, medida en una solución al 0,5 % en peso en cloruro metilénico a 25°C, se mezcla en distintas proporciones en peso (10 : 90 a 90 : 10) con un copolímero de injerto de un 70 % de mezcla de estireno/acrilonitrilo (proporción en peso 75:25) en un 30 % de un copolímero de un 63 % en peso de acrilato de butilo, 26 % en peso de vinilmetiléter, 10 % en peso de acrilonitrilo y 1 % en peso de dimetacrilato de butandiol con un grado de injerto de 0,4.

20. Las mezclas se preparan mezclando homogéneamente los gránulos de los componentes en un mezclador y fundiendo a continuación a temperaturas entre 220 y 250°C a través de una extrusionadora de un solo husillo, extrusionando y volviendo a desmenuzar a gránulos. Las mezclas así obtenidas se inyectan a 230°C en la máquina de moldeo por inyección a probetas.

25. Esta obtención de la mezcla descrita no excluye sin embargo

30. cualquier otra preparación de la mezcla de otra clase.

421179

- 9 -



- Al determinar, según Izod ASTM D 256, la resistencia al golpe con entallamiento de las mezclas, se aprecia que la resistencia al golpe con entallamiento disminuye según aumenta el contenido en ASA hasta el valor del producto ASA puro.
5. Los resultados se han representado en la figura 1. Las ordenadas indican la resistencia al golpe con entallamiento  $a_K$  (según Izod ASTM 256), las abscisas muestran la proporción de mezcla entre el policarbonato (PC) y el polímero de injerto estireno/acrilonitrilo/éster de ácido acrílico (ASA) en % en peso.
10. Determinando según el mismo método el espesor crítico, se aprecia que el mismo se encuentra, con un policarbonato puro, en 5,76 mm. Todas las mezclas de policarbonato y producto ASA comprobadas (90:10 a 10:90 partes en peso) no poseen ningún espesor crítico hasta 9 mm. Por encima de 9 mm no se hicieron mediciones. El espesor crítico en el producto ASA puro, se encuentra en 6,6 mm. De 6,6 a 7,1 mm se apreciaron fragmentos mixtos, es decir, en parte "dúctiles" en parte "frágiles", a partir de 7,1 solamente se aprecian fragmentos frágiles.
15. Los resultados se han representado en la figura 2. Las ordenadas indican la resistencia al golpe con entallamiento (como se ha definido para la figura 1), las abscisas muestran el espesor de las probetas en mm. Para las 8 curvas superiores se ha indicado en el lado derecho el % en peso del contenido que la masa moldeable tiene en copolímero de injerto de estireno/acrilonitrilo/éster de ácido acrílico (ASA). El resto es policarbonato (PC). Las dos curvas inferiores se refieren al ASA puro y al PC puro.
20. Si antes de la medición las probetas se tratan térmicamente, durante 100 horas, a 100°C, se obtienen, según la com-
- 25.
- 30.



posición, las resistencias al golpe con entallamiento indicadas en la figura 3. El espesor crítico del policarbonato puro se encuentra después de este tratamiento previo en 3,6. En el producto ASA se encuentra el espesor crítico, bajo estas condiciones, en 3,3 mm. Las mezclas preparadas no muestran por el contrario, tampoco después del tratamiento térmico, ningún espesor crítico.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- El ensayo demuestra claramente, sorprendentemente, que dos termoplásticos que individualmente muestran un espesor crítico exactamente determinable con respecto a la resistencia al golpe con entallamiento, en la mezcla ya no muestran ningún espesor crítico. El ensayo demuestra, además, que también después de tratar térmicamente, las proporciones de mezcla entre policarbonato y ASA de 90:10 a 10:90 tienen preferencia en lo que se refiere a la mayor resistencia al golpe con entallamiento. Los resultados se han representado en la figura 3. Las coordenadas son las mismas que la figura 1. Se indica la resistencia al golpe con entallamiento del policarbonato (PC), de copolímero de injerto (ASA) y de sus mezclas después de un tratamiento térmico de 100 horas a 100°C.

#### Ejemplo 2

- 25.
- En igual forma que en el ejemplo 1, se preparan mezclas de policarbonato y producto ASA en una proporción de 90:10 a 10:90, pero con un copolímero de injerto de 80 % en peso de una mezcla de estireno/acrilonitrilo (proporción en peso 75:25), 20 % en peso de un copolímero de un 96 % en peso de acrilato de butilo y 4 % en peso de metacrilamida-N-metilolmetiléter con un grado de injerto de 0,53:

- 30.
- La comprobación de la dependencia de la resistencia al golpe con entallamiento del espesor de la probeta, demuestra



que también estas mezclas - contrario a los componentes empleados - en la zona comprobada, ya no muestran ningún espesor crítico.

5. Los resultados se muestran en la figura 4. Las coordenadas son las mismas que en la figura 2. El contenido en copolímero de injerto de las mezclas está indicado a la derecha en % en peso.

### Ejemplo 3

10. 1. Homopolicarbonatos libres de halógeno y policarbonatos conteniendo halógeno.

Viscosidades determinadas en cloruro metilénico a 25°C en una concentración de 5 g/l ( $\eta_{rel}$ );  $M_w$  = peso molecular (promedio)

15. A) Policarbonato de bisfenol A  $\eta_{rel} = 1,30$   
 $M_w = \text{aprox. } 31.000$
- B) Copolicarbonato de 80 moles % de bisfenol A  $\eta_{rel} = 1,25$   
 $M_w = \text{aprox. } 30.500$
20. C) Copolicarbonato de 84 moles-% de bisfenol A y 16 moles % de tetraclorobisfenol A  $\eta_{rel} = 1,27$   
 $M_w = \text{aprox. } 31.000$

### 2. Halógeno-policarbonatos

- D) Policarbonato de tetrabromobisfenol A de alto peso molecular  $\eta_{rel} = 1,08$   
 $M_w = \text{aprox. } 16.000$
25. E) Policarbonato de tetrabromobisfenol A de alto peso molecular  $\eta_{rel} = 1,14$   
 $M_w = \text{aprox. } 35.000$
- F) Policarbonato de tetraclorobisfenol A de alto peso molecular  $\eta_{rel} = 1,12$   
 $M_w = \text{aprox. } 23.000$

### 3. Polímeros de acrilato

30. G) Mezcla de

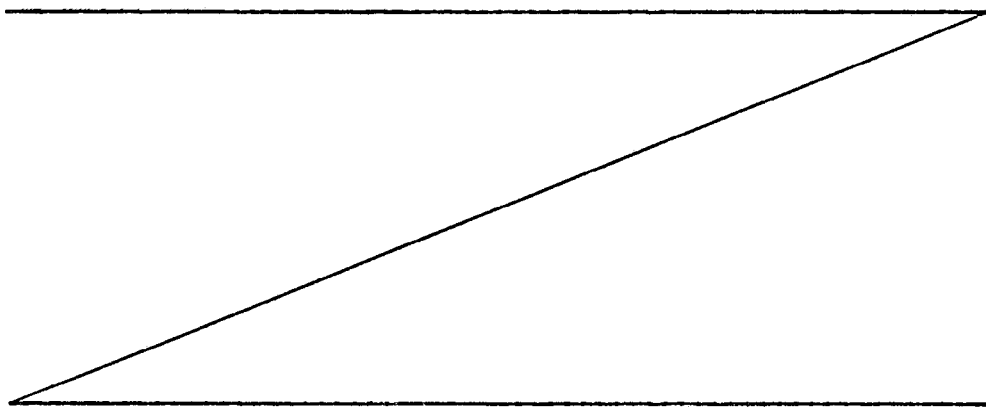


5. 1) 40 partes en peso de una emulsión de polímero de injerto, por injerto de 35 partes en peso de estireno y 15 partes en peso de acrilonitrilo en 50 partes en peso de un copolímero de 96 partes en peso de acrilato de butilo y 4 partes en peso de metacrilamida-N-metilolmetiléter y
10. 2) 60 partes en peso de un copolímero de 70 partes en peso de estireno y 30 partes en peso de acrilonitrilo con una viscosidad intrínseca de  $[\eta] = 80,1$  (en dimetilformamida a 20°C);

H) Mezcla de

15. 1) 30 partes en peso de una emulsión de polímero de injerto, por injerto de 40 partes en peso de estireno y 20 partes en peso de acrilonitrilo en 40 partes en peso de un copolímero de 80 partes en peso de acrilato de butilo y 20 partes en peso de butadieno y
20. 2) 70 partes en peso de un copolímero de estireno/acrilonitrilo en una proporción de 70:30 con una viscosidad intrínseca de  $[\eta] = 79,0$  (en dimetilformamida a 20°C).

La tabla dada a continuación contiene mezclas y sus propiedades físicas. Las mezclas se prepararon mezclando los compuestos en una extrusionadora de dos husillos.



1421179

- 13 -

T A B L A

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8
Policarbonato A)	50	-	-	25	40	45	20	20
Policarbonato B)	-	50	-	-	-	-	20	-
Policarbonato C)	-	-	50	-	-	-	-	-
Policarbonato D)	-	-	-	25	-	-	-	-
Policarbonato E)	-	-	-	-	40	-	20	10
Policarbonato F)	-	-	-	-	-	15	-	-
Mezcla G)	50	50	50	50	-	-	40	-
Mezcla H)	-	-	-	-	20	40	-	70
Módulo de elasticidad $\text{kp/cm}^2$ DIN 53 455	19.400	19.900	18.700	24.900	26.100	25.700	26.400	21.300
Vicat B 9C DIN 53 460	108	107	106	129	134	127	134	113
Resistencia al golpe con entallamiento $\text{cmkp/cm}^2$	30	33	28	27	26	31	30	28

421179



NOTA

5. 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 dos Solicitudes de Patente, presentadas en Alemania, con fechas y números siguientes: 6 de Diciembre de 1.972, nº P 22 59 564.8 y 25 de Octubre de 1.973, nº P 23 53 429.4; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MASAS MOLDEABLES TERMOPLASTICAS; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.

- 1.- Procedimiento para preparar masas moldeables termoplásticas, caracterizado porque en una primera etapa una mezcla de estireno y acrilonitrilo, en una proporción en peso de -:1 a 4:6, se polimeriza en presencia de un polímero de éster acrílico, con catalizadores radicalares, empleándose 90 - 10 partes en peso de una mezcla de estireno/acrilonitrilo y 10 - 90 partes en peso de polímero de éster acrílico; y en una segunda etapa, se mezclan y homogenizan 95 - 5 partes en peso del polímero de injerto así obtenido y 5 - 95 partes en peso de policarbonato de un fenol bivalente, en caso dado bajo fusión.
- 20.
- 25.

- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como policarbonato se emplea una mezcla de un 50 - 85 % en peso de un policarbonato a base de fenol libre de halógeno y un 15 - 50 % en peso de un policarbonato conte-
- 30.

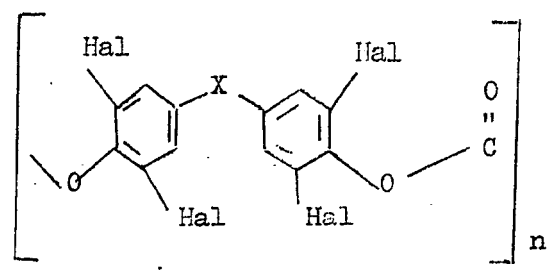


421179



niendo halógeno de fórmula

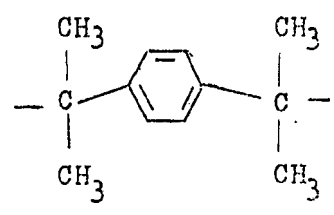
5.



donde n representa 15 - 200, X significa alquileno o alquilideno con 1 - 5 átomos de carbono, cicloalquileno o cicloalquilideno con 5 - 15 átomos de carbono, un enlace sencillo, -O-, ó

10.

15.



y Hal significa cloro o bromo.

20.

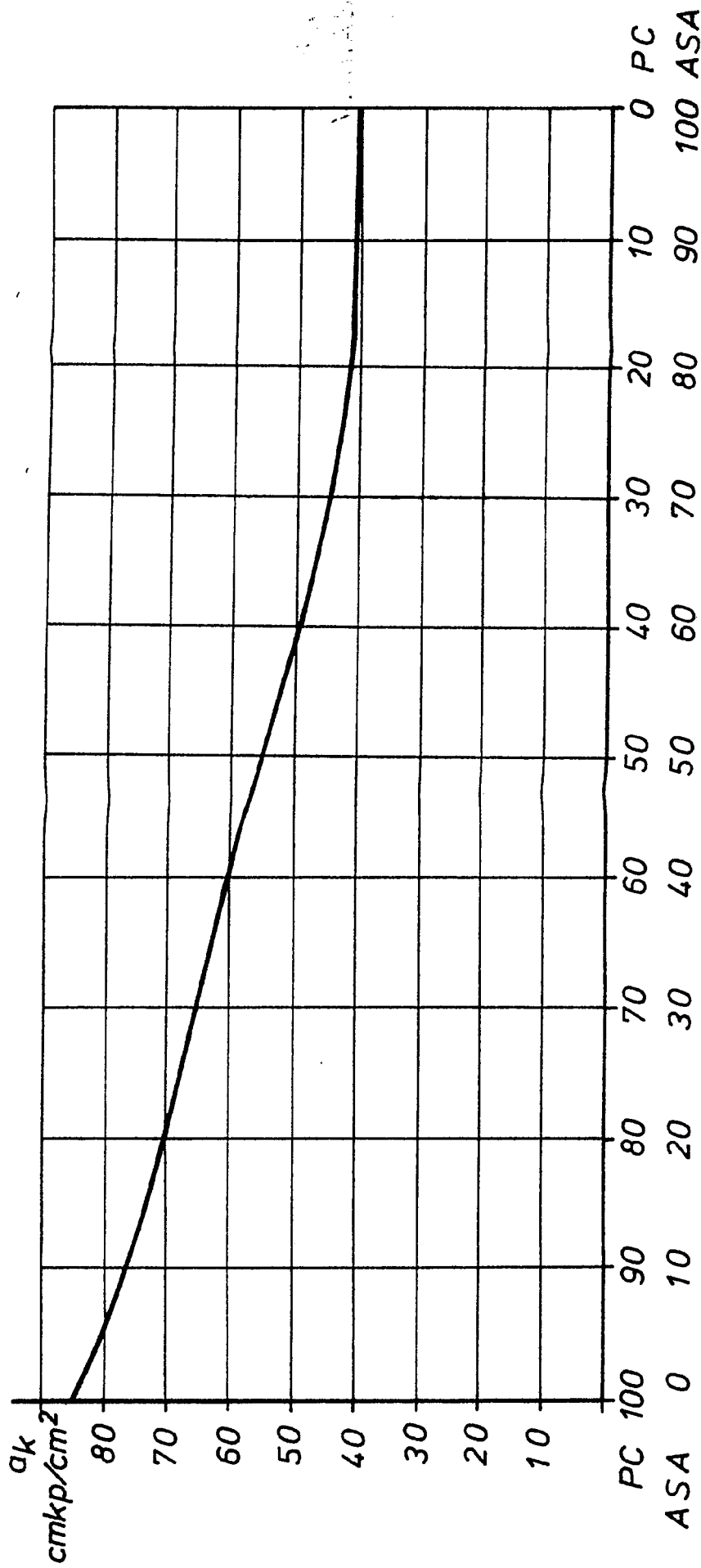
3.- Procedimiento para preparar masas moldeables termoplásticas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 ENE. 1976  
 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-  
 LOPEZ ACELLO Y ROUET  
 p. p. Firmados L. Costa Fernández



42



1. 1. 1980. 10. 10.

FIG. 1

*Handwritten signature*

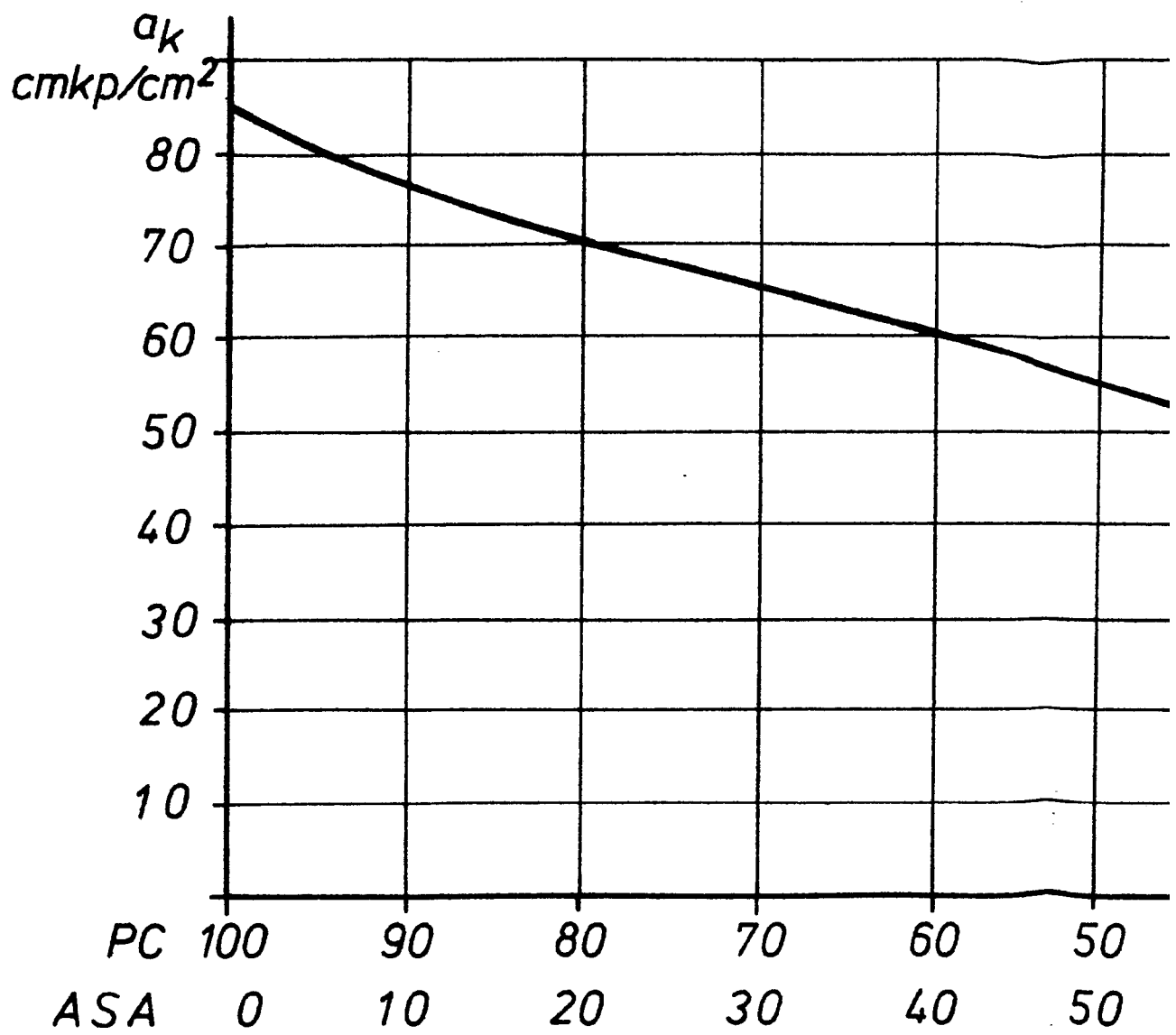


FIG. 1

12

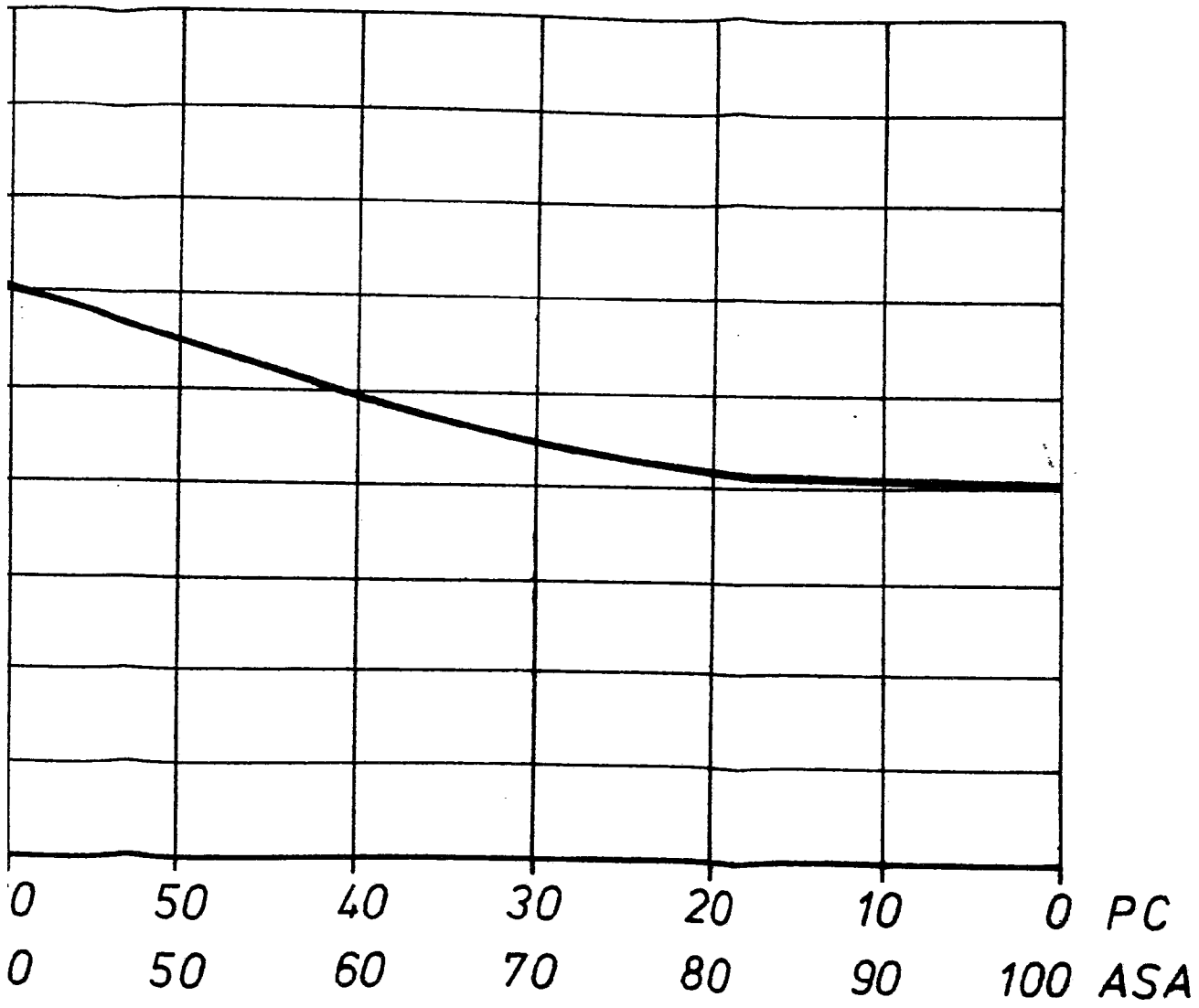


FIG. 1

*[Handwritten signature]*

1000000000

1000000000

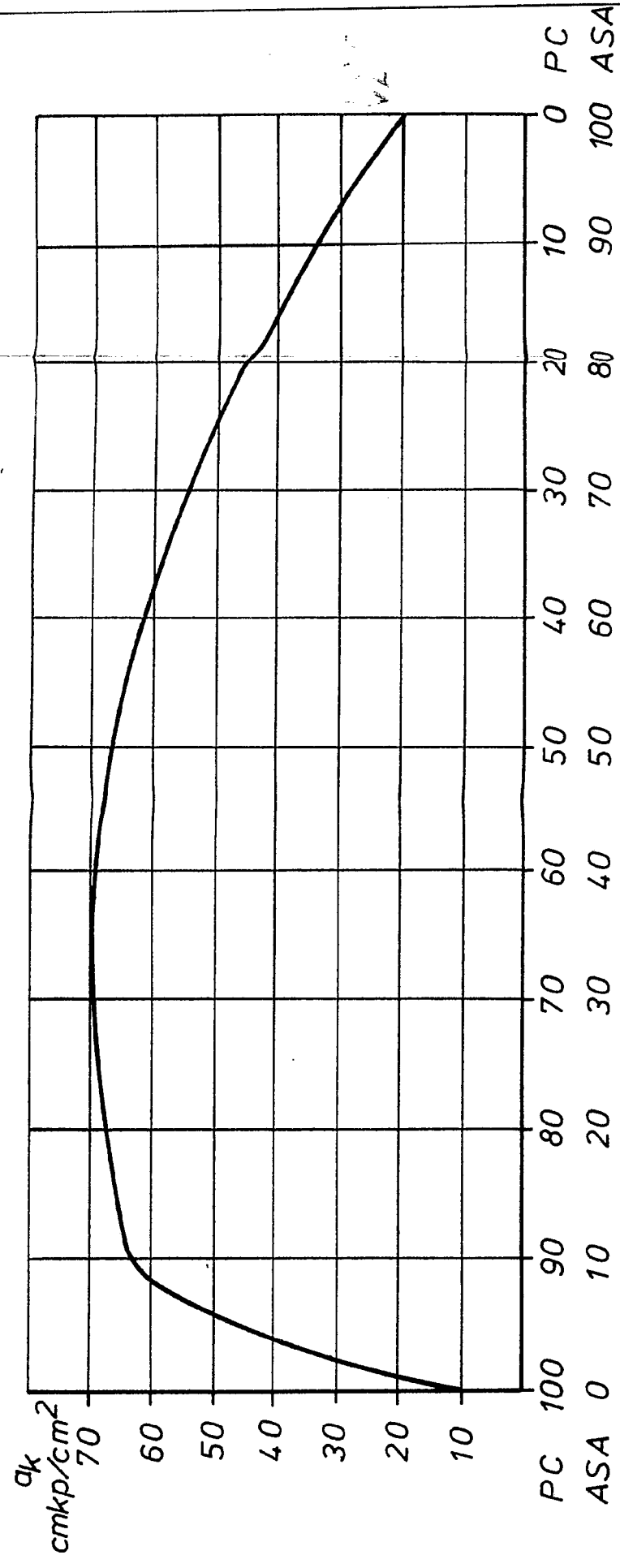


FIG. 3

11 MAR. 1974

*Handwritten signature*

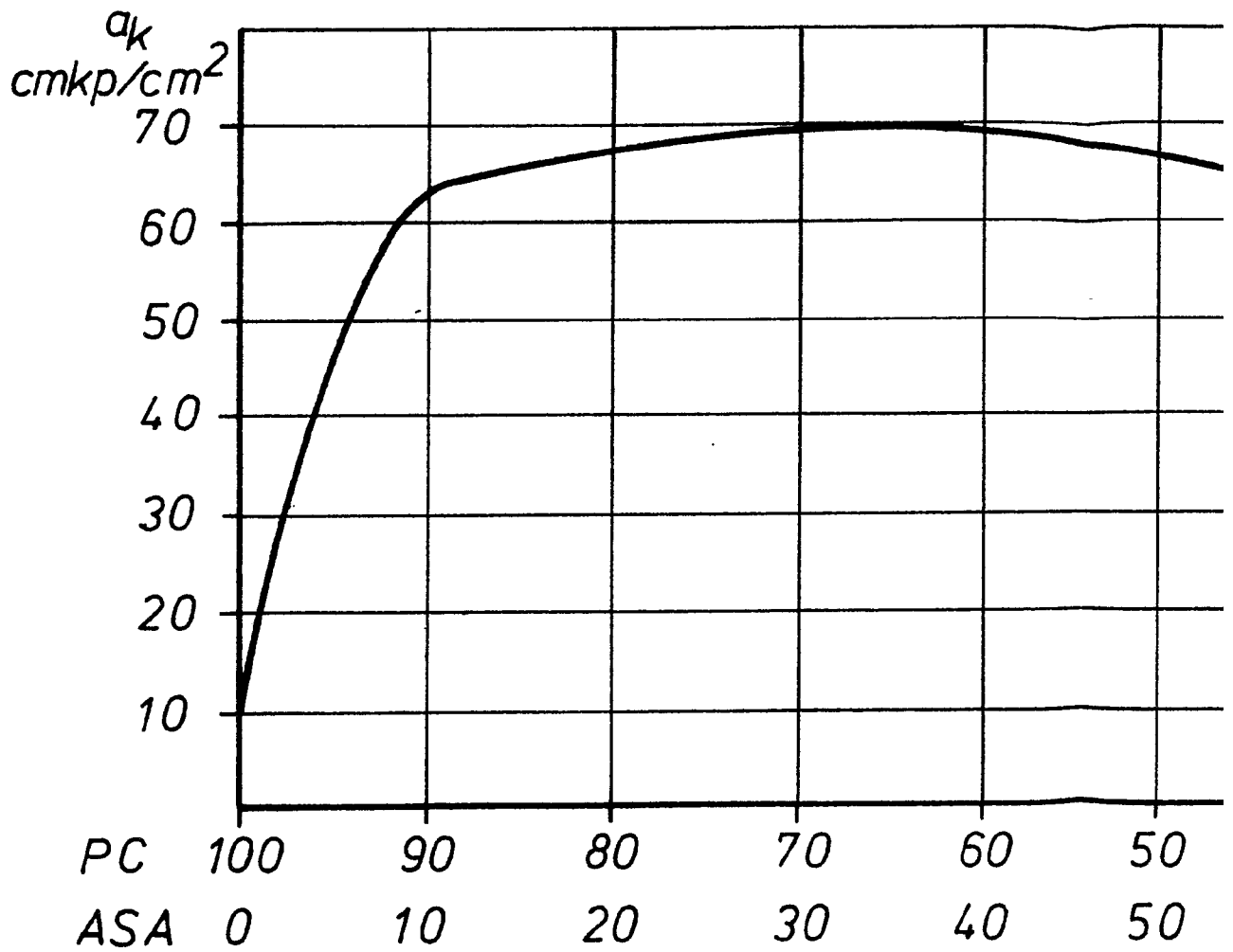


FIG. 3

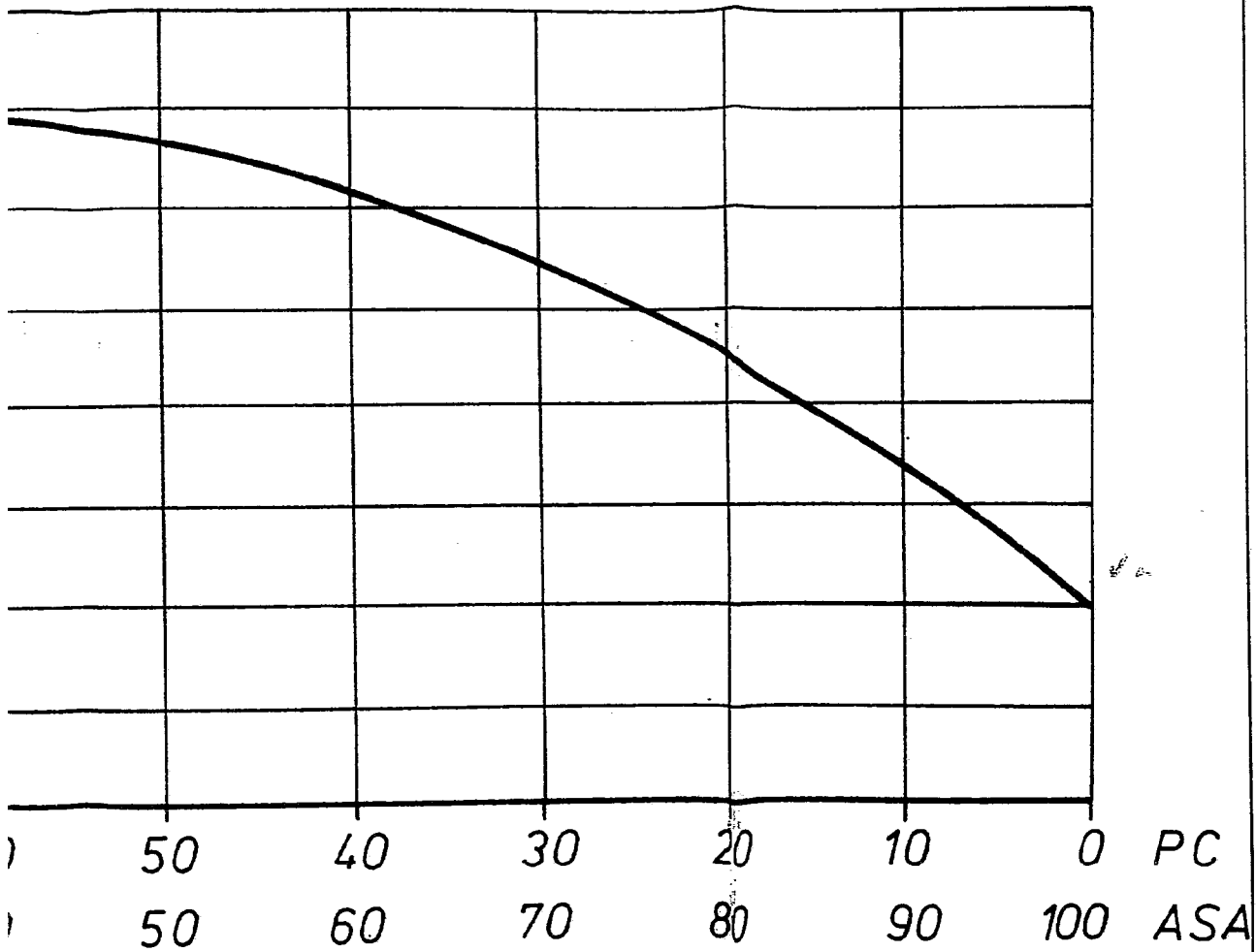


FIG. 3

11 MAR. 1974

*Handwritten signature*



$a_k$   
cmkp/cm<sup>2</sup>

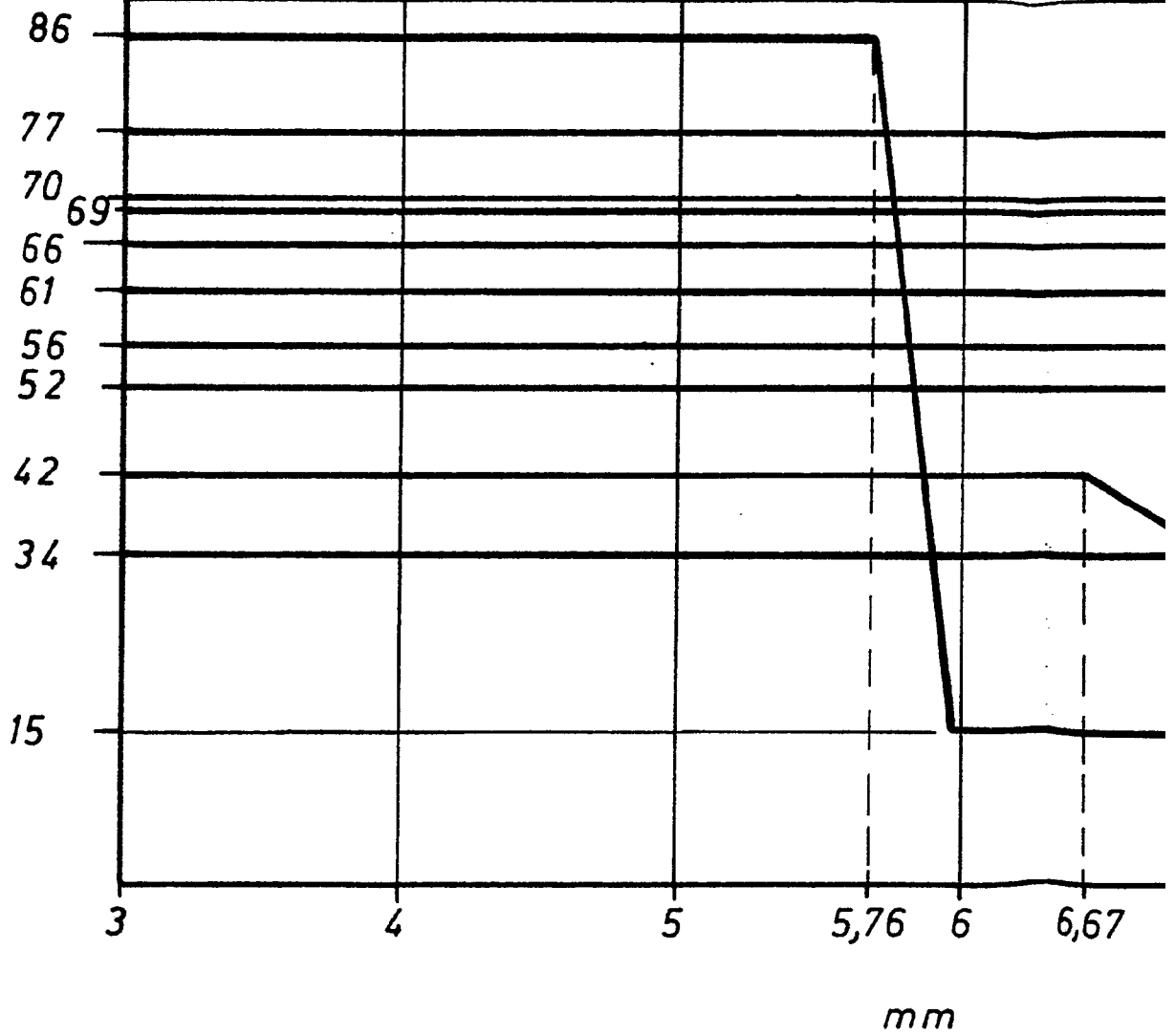
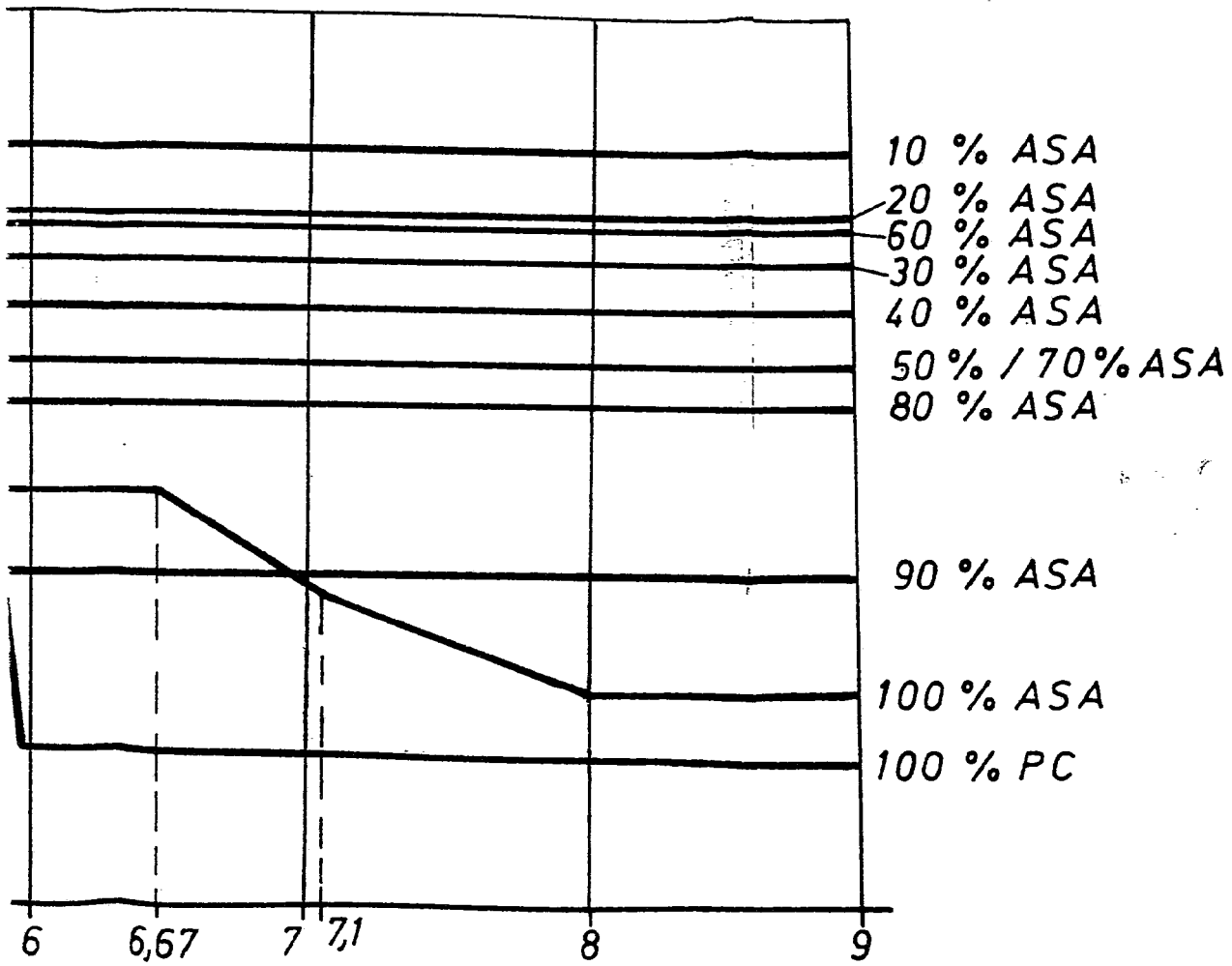


FIG. 2



n

61 MAR 1974

. 2

