
Octrooiraad



⑩ A Terinzagelegging ⑪ 8101396

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Binaire, polycarbonaat bevattende materialen.**
- ⑤1 Int.Cl³.: C08L 69/00// C08L 53/00.
- ⑦1 Aanvrager: General Electric Company te Schenectady, New York, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.H. Boelsma c.s.
Octrooibureau Polak & Charlouis
Laan Copes van Cattenburch 80
2585 GD 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8101396.
- ②2 Ingediend 20 maart 1981.
- ③2 Voorrang vanaf 20 maart 1980.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 132190 .
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 oktober 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Binaire, polycarbonaat bevattende materialen.

De uitvinding heeft betrekking op doorschijnende, aromatisch polycarbonaat met hoog molecuulgewicht bevattende materialen met een verbeterde slagvastheid in verouderde toestand en een verbeterde slagvastheid bij lage temperatuur.

5 Het is bekend dat aromatische polycarbonaatharsen met hoog molecuulgewicht een hoge slagvastheid beneden een kritische dikte van circa 1,3-0,64 cm bezitten. Boven deze gemiddelde dikte is de slagvastheid van deze polycarbonaatharsen laag. Het is eveneens bekend dat de slagvastheid van deze polycarbonaatharsen snel afneemt bij daling van de temperatuur
10 beneden circa -5°C en tevens na veroudering bij verhoogde temperaturen boven circa 100°C . Deze eigenschappen beperken de toepassingsmogelijkheden van deze harsen. Niet-gemodificeerde polycarbonaten zijn derhalve niet praktisch om gebruikt te worden bij lage of hoge temperaturen, in het bijzonder wanneer een goede slagvastheid vereist is. Derhalve is het gewenst
15 zowel de slagvastheid van polycarbonaatharsen bij zowel lage als hoge temperaturen als de slagvastheid na veroudering te verbeteren, waardoor de toepassingsgebieden van deze harsen verruimd worden. Voor het verder verruimen van de toepassingsgebieden van deze harsen is het ook gewenst dat de harsen doorschijnend zijn.

20 Polycarbonaatmaterialen met een verbeterde slagvastheid bij zowel hoge als lage temperaturen, alsmede met een verbeterde slagvastheid in verouderde toestand, worden beschreven in de Nederlandse octrooiaanvragen 8004810, 8004811, 8004812 en 8004813, alsmede in een gelijktijdig met de onderhavige aanvraag ingediende aanvraag van dezelfde aanvraagster. Al deze
25 materialen zijn echter ondoorzichtig.

Gevonden werd nu dat bepaalde binaire samenstellingen, bevattende een thermoplastisch aromatisch polycarbonaat met hoog molecuulgewicht en een styreen/butadieen/caprolacton-blokcopolymeer niet alleen een verbeterde slagvastheid bij zowel hoge als lage temperaturen, vergeleken met niet-gemodificeerde polycarbonaatharsen, vertonen, maar tevens dat deze binaire
30 samenstellingen doorschijnend zijn.

De thermoplastische aromatische polycarbonaten met hoog molecuulgewicht, die volgens de uitvinding toegepast kunnen worden, zijn homo-polycarbonaten en co-polycarbonaten met een gemiddeld molecuulgewicht van circa
35 8.000 tot meer dan 200.000 en bij voorkeur van circa 20.000-80.000 en een intrinsieke viscositeit (I.V.) van circa 0,40-1,0 dl/g (dl/g), bepaald in dichloormethaan bij 25°C . Deze polycarbonaten zijn in representatieve gevallen afgeleid van tweewaardige fenolen zoals bijv. 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)-

propaan (ook wel bisfenol-A [BFA] genoemd), bis(4-hydroxyfenyl)methaan, 2,2-bis(4-hydroxy-3-methylfenyl)propaan, 4,4-bis(4-hydroxyfenyl)heptaan, 2,2-(3,5,3',5'-tetrachloor-4,4'-dihydroxyfenyl)propaan, 2,2-(3,5,3',5'-tetrabroom-4,4'-dihydroxydifenyl)propaan en (3,3'-dichloor-4,4'-dihydroxy-
5 difenyl)methaan. Andere tweewaardige fenolen die geschikt zijn om voor het bereiden van deze polycarbonaten te worden toegepast, worden beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 2.999.835, 3.028.365, 3.334.154 en 4.131.575.

De volgens de uitvinding toegepaste aromatische polycarbonaten
10 kunnen bereid worden volgens bekende methoden, bijv. volgens de grensvlak-polymerisatiemethode, waarbij een tweewaardig fenol wordt omgezet met een carbonaat-voorprodukt, zoals fosgeen, in aanwezigheid van een geschikt organisch medium, zoals dichloormethaan. Deze werkwijzen worden beschreven in de bovengenoemde Amerikaanse octrooischriften alsmede in de Amerikaanse
15 octrooischriften 4.018.750 en 4.123.436.

Ook kunnen overesteringsmethoden worden toegepast voor het bereiden van deze harsen, zoals die welke beschreven worden in het Amerikaanse octrooischrift 3.153.008, alsmede andere bekende methoden.

Tot de volgens de uitvinding toegepaste aromatische polycarbonaten
20 behoren ook polymere derivaten van een tweewaardig fenol, een dicarbonsuur en koolzuur, zoals beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.169.131.

Het is ook mogelijk 2 of meer verschillende tweewaardige fenolen toe te passen of een copolymeer van een tweewaardig fenol met een glycol of met een polyester met eindstandige hydroxy- of zuurgroepen, of met een
25 tweebasisch zuur, in het geval volgens de uitvinding een carbonaat-copolymeer i.p.v. een homopolymeer gewenst is. Ook kan men volgens de uitvinding mengsels van de bovengenoemde materialen toepassen ter verschaffing van het aromatische polycarbonaat.

Verder kunnen vertakte polycarbonaten, zoals die welke beschreven
30 worden in het Amerikaanse octrooischrift 4.001.184, eveneens volgens de uitvinding toegepast worden, evenals mengsels van een lineair polycarbonaat en een vertakt polycarbonaat.

De styreen/butadieen/caprolacton (S/B/C)-blokcopolymeren van de uitvinding zijn in de handel verkrijgbaar of kunnen bereid worden volgens
35 bekende methoden, zoals die welke beschreven worden door E. Clark en C.W. Childers, J. Apply. Poly. Sci., Vol. 22, bladzijde 1081 (1978) en door H.L. Hsieh, J. Apply. Poly. Sci., Vol. 22, bladzijde 1119 (1979).

De gewichtsverhouding styreen:butadieen:caprolacton in deze S/B/C-blokcopolymeren kan in het traject van circa 15-25:45-55:25-35 liggen.

Gebleken is echter dat wanneer het gehalte aan butadien in deze S/B/C-blokcopolymeren minder dan circa 30 gew.% bedraagt, doorschijnende produkten worden verkregen wanneer deze blokcopolymeren gemengd worden met aromatische polycarbonaten. Verder vertonen deze doorschijnende polycarbonaten eveneens
5 een verbeterde slagvastheid wanneer ze niet aan thermische veroudering zijn onderworpen. De gewichtsverhouding styreen:butadien:caprolacton in deze blokcopolymeren dient circa 55-65:20-30:10-20 te bedragen; bij voorkeur bedraagt deze verhouding circa 60:25:15.

De hoeveelheid S/B/C-blokcopolymeer die in de binaire samenstelling
10 lingen van de uitvinding kan worden toegepast, kan circa 0,5-4,0 gew.dln. per 100 gew.dln. aromatisch polycarbonaat bedragen; bij voorkeur bedraagt deze hoeveelheid 1,0-3,0 gew.dln. per 100 gew.dln. aromatisch polycarbonaat.

Men kan volgens de uitvinding in de binaire, polycarbonaat bevattende samenstelling ook gebruikelijke toevoegsels in gebruikelijke hoeveelheden
15 heden opnemen voor doeleinden zoals wapenen, kleuren of stabiliseren van het materiaal.

De materialen van de uitvinding worden bereid door het aromatische polycarbonaat met hoog molecuulgewicht met het S/B/C-blokcopolymeer volgens gebruikelijke methoden mechanisch te mengen.

20 Voorbeelden

De onderstaande, niet-beperkende voorbeelden lichten de uitvinding nader toe.

Voorbeeld I

Men mengde 96 gew.dln. van een aromatisch polycarbonaat, afgeleid
25 van 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propan en met een intrinsieke viscositeit (I.V.) van circa 0,46-0,49 dl/g, bepaald in een oplossing in dichloormethaan bij 25° C, met 4 gew.dln. van een styreen/butadien/caprolacton (S/B/C)-blok-copolymeer met een gewichtsverhouding van 56/26/18. De bestanddelen werden met elkaar gemengd door mechanisch mengen in een laboratorium-tuimelinrichting;
30 het verkregen mengsel werd in een extrudeerinrichting met een bedrijfstemperatuur van circa 265° C gevoerd. Het verkregen extrudaat werd fijngemaakt tot korrels; de korrels werden door spuitgieten bij circa 290°-310° C gevormd tot doorschijnende proefmonsters van circa 12,7 cm bij circa 1,3 cm bij circa 0,64 cm en circa 12,7 cm bij circa 1,3 cm bij circa 0,32 cm (de
35 laatstgenoemde afmeting is de dikte van het monster). De Izod-kerfslagwaarden van deze monsters werden bepaald volgens de Izod-kerfslagproef ASTM D256; de resultaten zijn in de onderstaande tabel gegeven. De vervorming-brosheidovergangstemperatuur (D/B), de hoogste temperatuur waarbij een monster een brose breuk begint te vertonen i.p.v. een vervormingsbreuk,

werd bepaald volgens ASTM D256; deze temperatuur is eveneens in de tabel vermeld. De in de tabel vermelde resultaten voor wat betreft de doorschijnendheid werden verkregen met een Gardner-colorimeter. Het als "controle" aangeduide monster was verkregen uit een polycarbonaathars met een I.V. 5 van 0,46-0,49 dl/g en was bereid zonder het S/B/C-blokcopolymeer.

Voorbeeld II

Men herhaalde exact de werkwijze van Voorbeeld I, echter met dit verschil dat de gewichtsverhouding S/B/C in het blokcopolymeer 25/50/25 bedroeg. De proefresultaten zijn in de onderstaande tabel vermeld.

TABEL

Materiaal van:	Doorschijnendheid 0,32 cm, %	Slagvastheid, Joule/cm			
		dikte 0,64 cm niet verouderd	dikte 0,32 cm niet verouderd	0,32 cm, thermisch 24 uren	verouderd bij 125°C 48 uren
Voorbeeld I	6,40	6,62 ¹⁾	8,17 ¹⁾	1,49 ²⁾	3)
Voorbeeld II	0	6,51 ¹⁾	8,17 ¹⁾	6,78 ¹⁾	6,40 ¹⁾
Controle	47,8	0,85 ²⁾	7,90 ¹⁾	0,69 ²⁾	3)

3)
-23/-29⁴⁾
>-5

- 1) Monsters braken met 100 % vervorming
- 2) Monsters braken met 0 % vervorming
- 3) Niet onderzocht
- 4) Overgang van vervormingsbreuk naar brossen breuk over het aangegeven traject.

Uit de bovenstaande tabel blijkt dat wanneer het gehalte aan butadiëen in het S/B/C-blokcopolymeer meer dan 30 gew.% bedraagt (voorbeeld II), het verkregen monster niet doorschijnend was, d.w.z. ondoorzichtig. Ofschoon de slagvastheid van het doorschijnende monster (Voorbeeld I) 5 niet zo goed was als van het ondoorzichtige monster (Voorbeeld II) na thermische veroudering bij 125° C, was deze slagvastheid ongeveer even goed als van het controlemateriaal. De slagvastheden van het doorschijnende monster (Voorbeeld I) was echter ongeveer gelijk aan de slagvastheid van het ondoorzichtige monster (Voorbeeld II) vóór de thermische veroudering.

C O N C L U S I E S:

1. Binair, polycarbonaat bevattend materiaal, gekenmerkt door een mengsel van een aromatisch polycarbonaat met hoog molecuulgewicht en een geringe hoeveelheid van een styreen/butadieen/caprolacton-blokcopolymeer, in welk blokcopolymeer de gewichtsverhouding tussen styreen, butadieen en caprolacton circa 15-25: 45-55: 25-35 bedraagt.
2. Materiaal volgens conclusie 1, met het kenmerk dat het styreen/butadieen/caprolacton-blokcopolymeer aanwezig is in een hoeveelheid van circa 0,5-4,0 gew.dln. per 100 gew.dln. aromatisch polycarbonaat.
3. Materiaal volgens conclusie 2, met het kenmerk dat het blokcopolymeer aanwezig is in een hoeveelheid van circa 1,0-3,0 gew.dln. per 100 gew.dln. polycarbonaat.
4. Materiaal volgens conclusies 1-3, met het kenmerk dat de gewichtsverhouding in het blokcopolymeer circa 55-65:20-30:10-20 bedraagt en het materiaal doorschijnend is.
5. Materiaal volgens conclusies 1-4, met het kenmerk dat het aromatische polycarbonaat is afgeleid van 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propan.
6. Materiaal volgens conclusies 1-5, met het kenmerk dat de gewichtsverhouding tussen styreen, butadieen en caprolacton in het blokcopolymeer 56-65:26-30:18-20 bedraagt.