



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8203290**

Nederland

⑲ NL

---

- ⑤4 **Aromatisch carbonaatpolymeer bevattende samenstelling.**
- ⑤1 Int.Cl<sup>3</sup>: C08L 69/00, C08K 5/41.
- ⑦1 Aanvrager: General Electric Company te Schenectady, New York, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.H. Boelsma c.s.  
Octroobureau Polak & Charlouis  
Laan Copes van Cattenburch 80  
2585 GD 's-Gravenhage.

- 
- ②1 Aanvraag Nr. 8203290.
- ②2 Ingediend 23 augustus 1982.
- ③2 Voorrang vanaf 26 augustus 1981.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 296555 .
- ⑥2 - -

- 
- ④3 Ter inzage gelegd 16 maart 1983.

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

---

Aromatisch carbonaatpolymeer bevattende samenstelling.

Stabiliseermiddelen voor aromatische carbonaatpolymeren zijn reeds lang bekend. Van bijzonder belang is de thermische stabilisatie van aromatische carbonaatpolymeren.

Bij het spuitgieten van deze polymeren wordt het materiaal blootgesteld aan hoge temperaturen. Verder vereisen vele van de toepassingen van de polymeren een langdurige blootstelling aan verhoogde temperaturen. De integriteit van het molecuul dient zolang mogelijk behouden te blijven daar de fysische eigenschappen hiervan afhankelijk zijn. Verscheidene chemicaliën, zoals fosfieten en fosfonieten, zijn toegepast als thermische stabiliseermiddelen voor aromatische carbonaatpolymeren.

Er is nu een nieuwe groep van thermische stabiliseermiddelen voor aromatische carbonaatpolymeren gevonden.

De uitvinding verschaft een samenstelling, bevattende een mengsel van een aromatisch carbonaatpolymeer en een doelmatige hoeveelheid van

(a) een thermisch stabiliserende verbinding volgens formule (1) van het formuleblad, waarin elk der symbolen X en Y, die gelijk of verschillend zijn, voorstelt: een alkylgroep met 1-6 koolstofatomen; een alkenylgroep met 2-6 koolstofatomen; een fenylgroep; een fenylgroep die gesubstitueerd is door 1-3 groepen, gekozen uit alkylgroepen met 1-3 koolstofatomen, alkoxygroepen met 1-3 koolstofatomen, chloor en broom; een door fenyl gesubstitueerde alkylgroep met 1-6 koolstofatomen, waarbij de fenylgroep ongesubstitueerd is of gesubstitueerd door 1-3 groepen gekozen uit alkylgroepen met 1-3 koolstofatomen, alkoxygroepen met 1-3 koolstofatomen, chloor en broom; of

X en Y samen met het zwavelatoom waaraan ze gebonden zijn, een alkylgroep met 4-8 koolstofatomen voorstellen, die ongesubstitueerd is of gesubstitueerd door benzo of 1-3 groepen gekozen uit alkylgroepen met 1-6 koolstofatomen, alkenylgroepen met 2-6 koolstofatomen, fenyl en door 1-3 groepen, gekozen uit alkylgroepen met 1-3 koolstofatomen, alkoxygroepen met 1-3 koolstofatomen, chloor en broom, gesubstitueerd fenyl; of

(b) een thermisch stabiliserend polymeer dat een sulfinylgroep bevat. Een de voorkeur verdienende groep van verbindingen wordt gevormd door verbindingen waarin X benzyl is.

In een andere voorkeursgroep van verbindingen is X een alkenylgroep met 2-6 koolstofatomen.

Voorkeursverbindingen zijn dibenzylsulfoxide en fenylvinylsulfoxide.

De hier gebruikte uitdrukking "alkylgroep met 1-6 koolstofatomen" omvat methyl, ethyl, n.propyl, n.butyl, n.pentyl, n.hexyl en isomeren hiervan zoals isopropyl, tert.butyl, neopentyl, 2,2-dimethylbutyl en 1,1-dimethylbutyl. De uitdrukking "alkenylgroep met 2-6 koolstofatomen" omvat onder

8203290

meer vinyl, 2-propenyl, 3-pentyl, 1-hexenyl en isomeren hiervan. De hier gebruikte uitdrukking "door fenyl gesubstitueerd alkyl met 1-6 koolstofatomen, waarbij de fenylgroep ongesubstitueerd is of gesubstitueerd door 1-3 groepen, gekozen uit alkylgroepen met 1-3 koolstofatomen, chloor en broom" omvat onder andere benzyl, 1-fenethyl, 2-fenethyl, 4-fenylbutyl, 2-methyl-3-fenylbutyl, 3(o.tolyl)propyl, 4(2-chloor-4-ethylfenyl)butyl. De hier gebruikte uitdrukking "fenylgroep die gesubstitueerd is door 1-3 groepen, gekozen uit alkylgroepen met 1-3 koolstofatomen, alkoxygroepen met 1-3 koolstofatomen, chloor en broom" omvat onder andere 2-tolyl, 2,4-dimethylfenyl, o.cumyl, 2-methoxyfenyl, 2-ethoxy-3-ethylfenyl, 2,4,6-trichloorfenyl en 2-methyl-4-propoxy-5-broomfenyl. De hier gebruikte aanduiding "X en Y die samen met het zwavelatoom waaraan ze gebonden zijn, een alkyleengroep vormen" heeft onder meer betrekking op butyleen  $(CH_2)_4$ , hexyleen  $(CH_2)_6$ , octyleen  $(CH_2)_8$  en gesubstitueerde derivaten hiervan, zoals groepen met formules (2), (3) (door benzo gesubstitueerde alkyleen groep), (4), (5) en (6).

Het polymeer, waaraan een doelmatige hoeveelheid van het thermische stabiliserende sulfoxide volgens formule (1) of een thermisch stabiliserend polymeer wordt toegevoegd, wordt op gebruikelijke wijze bereid volgens een grensvlak-polymerisatieproces of een overesteringsproces. De bij de werkwijze toegepaste materialen worden toegelicht aan de hand van de reaktiecomponenten die gewoonlijk worden toegepast bij de grensvlak-polymerisatiemerkwijze, ofschoon uiteraard geschikte reaktiecomponenten bij de omestering kunnen worden toegepast ter verschaffing van hetzelfde aromatische carbonaatpolymeer.

Representatieve voorbeelden van enige tweewaardige fenolen die kunnen worden toegepast, zijn bisfenol-A (2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propaan), 2,2-bis(4-hydroxy-3-methylfenyl)propaan, 4,4-bis(4-hydroxyfenyl)heptaan, 2,2-(3,5,3',5'-tetrachloor-4,4'-dihydroxydifenyl)propaan, 2,2-(3,5,3',5'-tetrabroom-4,4'-dihydroxydifenyl)propaan, (3,3'-dichloor-4,4'-dihydroxydifenyl)methaan, bis(4-hydroxyfenyl)sulfon en bis(4-hydroxyfenyl)sulfide. Andere tweewaardige fenolen van het bisfenoltype zijn eveneens beschikbaar en worden beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 2.999.835, 3.028.365 en 3.334.154. De voorkeur wordt gegeven aan bisfenol-A.

Het is uiteraard mogelijk twee 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 tweebasisch zuur, in het geval een carbonaatcopolymeer in plaats van een homopolymeer gewenst is. Ook kan men ter verschaffing van het aro-

matische carbonaatpolymeer mengsels van de bovengenoemde materialen gebruiken.

Het carbonaat-voorprodukt kan een carbonylhalogenide, een carbonaat-ester of een halogeenformiaat zijn. De carbonylhalogeniden die kunnen worden toegepast, zijn carbonylbromide, carbonylchloride en mengsels hiervan.

- 5 Representatieve voorbeelden van toe te passen carbonaatesters zijn difenylcarbonaat, di(halogeenfenyl)carbonaten zoals di(chloorfenyl)carbonaat, di(broomfenyl)carbonaat, di(trichloorfenyl)carbonaat, di(tribroomfenyl)carbonaat, enzovoorts, di(alkylfenyl)carbonaten zoals di(tolyl)carbonaat, enzovoorts, di(nafty)carbonaat, di(chloornafty)carbonaat, fenyltolyl-
- 10 carbonaat, chloorfenyl-chloornafty)carbonaat, enzovoorts, en mengsels hiervan. Voorbeelden van geschikte halogeenformiaten zijn bis-halogeenformiaten van tweewaardige fenolen zoals BFA en hydrochinon, of glycolen (bishalogeenformiaten van ethyleenglycol, neopentylglycol, polyethyleenglycol, enzovoorts). Hoewel ook andere carbonaat-voorprodukten kunnen
- 15 worden toegepast, wordt de voorkeur gegeven aan carbonylchloride, ook wel bekend als fosgeen.

- De volgens de uitvinding gebruikte polymeren kunnen bereid worden onder toepassing van een middel voor het regelen van het molecuulgewicht, een zuuracceptor en een katalysator. Voorbeelden van toe te passen midde-
- 20 len voor het regelen van het molecuulgewicht zijn éénwaardige fenolen zoals fenol, chroman-1, para-tert.butylfenol, para-broomfenol enzovoorts. Gewoonlijk gebruikt men fenol als middel voor het regelen van het molecuulgewicht.

- Men kan zowel een organische als een anorganische zuuracceptor gebruiken. Voorbeelden van geschikte organische zuuracceptors zijn tertiaire
- 25 aminen zoals pyridine, triethylamine, dimethylaniline, tributylamine, enzovoorts. Voorbeelden van geschikte anorganische zuuracceptors zijn alkalimetaal- of aardalkalimetaalhydroxiden, -carbonaten -bicarbonaten of -fosfaten.

- 30 Als katalysator kan men iedere geschikte katalysator toepassen die bijdraagt aan de polymerisatie van bisfenol-A met fosgeen. Voorbeelden van geschikte katalysatoren zijn tertiaire aminen zoals bijvoorbeeld triethylamine, tripropylamine, N,N-dimethylaniline, kwaternaire ammoniumverbindingen zoals bijvoorbeeld tetraethylammoniumbromide, cetyltriethylammonium-
- 35 bromide, tetra-n.heptylammoniumjodide, tetra-n.propylammoniumbromide, tetramethylammoniumchloride, tetramethylammoniumhydroxide, tetra-n.butylammoniumjodide, benzyltrimethylammoniumchloride, en kwaternaire fosfoniumverbindingen zoals bijvoorbeeld n.butyltrifenylfosfoniumbromide en methyltrifenylfosfoniumbromide.

Men kan ook vertakte polymeren gebruiken, voor de bereiding waarvan een polyfunctionele aromatische verbinding wordt omgezet met het tweewaardige fenol en het carbonaat-voorprodukt onder verkrijging van een thermoplastisch polycarbonaat met willekeurige verdeling van vertakkingen.

5 Deze polyfunctionele aromatische verbindingen bevatten tenminste drie functionele groepen, en wel carboxylgroepen, carbonzuuranhydridegroepen, halogeenformylgroepen of mengsels hiervan. Voorbeelden van deze polyfunctionele aromatische verbindingen zijn trimellietzuuranhydride, trimellietzuur, trimellityltrichloride, 4-chloorformylftaalzuuranhydride,  
10 pyromellietzuur, pyromellietzuurdianhydride, mellietzuur, mellietzuuranhydride, trimesienzuur, benzofenontetracarbonzuur, benzofenontetracarbonzuuranhydride en dergelijke. De polyfunctionele aromatische verbindingen die de voorkeur verdienen, zijn trimellietzuuranhydride en trimellietzuur en de halogeenformylderivaten hiervan.

15 Men kan ook een mengsel van een lineair polymeer en een vertakt polymeer gebruiken.

Onder de definitie van aromatische carbonaatpolymeren vallen ook de zogenaamde copolyestercarbonaten. Deze verbindingen bezitten zowel zich herhalende ester ( $\text{CO}_2$ )- als carbonaat ( $\text{CO}_3$ )-eenheden. Deze verbindingen worden in het  
20 algemeen bereid door omzetting van tweewaardige fenolen, dicarbonzuur-voorprodukten en een carbonaat-voorprodukt. De aromatische carbonaatpolymeren die de voorkeur verdienen, worden gesynthetiseerd uit bisfenol-A tereftaloilyldichloride, isoftaloilylchloride en fosgeen.

De sulfoxiden volgens formule (1) worden bereid volgens algemeen  
25 bekende, gebruikelijke methoden. Een aanzienlijk aantal sulfoxiden is in de handel verkrijgbaar. Sulfoxiden kunnen in het algemeen als volgt bereid worden: het sulfide van de verbindingen volgens formule (1) wordt tot het sulfoxide geoxydeerd met gebruikelijke reaktiecomponenten zoals waterstofperoxide of perzuren. Het sulfide is vaak in de handel verkrijgbaar of kan  
30 bereid worden door omzetting van een YSH verbinding met een X-W verbinding, waarin W een af te splitsen groep is, in het algemeen een halogeenatoom zoals chloor.

De volgens de uitvinding als toevoegsel geschikte polymeren worden bereid door selectieve oxidatie van het overeenkomstige sulfide-bevattende  
35 polymeer. De sulfiden worden op dezelfde wijze als de verbindingen volgens formule (1) bereid.

Voorbeelden van sulfoxiden en polymeren die geschikt zijn als thermische stabiliseermiddelen voor aromatische carbonaatpolymeren zijn in de onderstaande tabel gegeven, waarin X en Y dezelfde variabelen als in  
40 formule (1) zijn.

8203290

Aan het aromatische carbonaatpolymeer wordt een hoeveelheid van het sulfoxide volgens formule (1) of een polymeer toegevoegd in een hoeveelheid die doelmatig is voor wat betreft de thermische stabilisatie. Een "hoeveelheid die doelmatig is voor wat betreft de thermische stabilisatie" is een hoeveelheid van het sulfoxide die de achteruitgang van het aromatische carbonaatpolymeer tegengaat wanneer dit polymeer wordt onderworpen aan een thermische behandeling. Deze achteruitgang wordt bepaald aan de hand van gebruikelijke parameters, zoals de intrinsieke viscositeit (I.V.) na verhitting. Als vergelijkingsbasis (controle) gebruikt men een aromatisch carbonaat zonder enige sulfoxide of toegevoegd polymeer. Opdat sprake is van een doelmatige hoeveelheid, dient de gebruikte hoeveelheid sulfoxide of polymeertoevoegsel geen belangrijke achteruitgang van het betreffende polymeer te bewerkstelligen en hiermee fysisch verenigbaar te zijn. In het algemeen zijn hoeveelheden sulfoxiden of polymeertoevoegsel van ca. 0,005 - 5 gew.% betrokken op de hoeveelheid aromatisch carbonaatpolymeer, geschikt; bij voorkeur bedraagt deze hoeveelheid ca. 0,01 - 0,5 gew.%.

Het verdient de voorkeur dat het toevoegsel tijdens de verwerking van het polymeer fysisch aanwezig blijft. Ofschoon het kookpunt van het toevoegsel belangrijk lager kan zijn dan de verwerkingstemperatuur, kan het grootste deel van het toevoegsel tijdens het verwerken in het polymeer blijven wegens de vermenging van het toevoegsel met het polymeer beneden het oppervlak van het vloeiende materiaal. Het is belangrijk dat de tijdens en na de thermische verwerking in het polymeer aanwezige hoeveelheid toevoegsel een thermisch stabiliserend effect geeft.

Het sulfoxide of polymere toevoegsel wordt op gebruikelijke wijze aan het aromatische carbonaatpolymeer toegevoegd, bijvoorbeeld door co-extrusie met droge hars of door het sulfoxide of het polymere toevoegsel aan de oplossing of smelt toe te voegen.

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

#### 30 VOORBEELD I

Polycarbonaat, bereid uit BFA en difenylcarbonaat volgens een over-esteringsproces, en met een intrinsieke viscositeit van 0,455, werd gedurende 16 uren bij 250°C aan een verouderingsbehandeling onderworpen. De I.V. welke tot 0,251. Co-extrusie van dit polycarbonaat met 0,07% dibenzylsulfoxide gaf een gestabiliseerd polycarbonaat met een I.V. van 0,468. Na 16 uren verouderen bij 250°C bedroeg de I.V. 0,433.

#### VOORBEELD II

Polycarbonaat, bereid uit BFA en difenylcarbonaat volgens een over-esteringsproces, en met een intrinsieke viscositeit van 0,455, werd ge-

durende 16 uren bij 350°C aan veroudering onderworpen. De I.V. daalde tot 0,251. Co-extrusie van dit polycarbonaat met 0,07% fenylvinylsulfoxide gaf een gestabiliseerd polycarbonaat met een I.V. van 0,451. Na verouderen gedurende 16 uren bij 250°C bedroeg de I.V. 0,405.

5

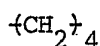
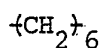
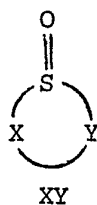
VOORBEELD III

Op soortgelijke wijze als in voorbeeld I en II werden geschikte hoeveelheden fenylbenzylsulfoxide, benzylethylsulfoxide, p.tolylbenzylsulfoxide, fenylalkylsulfoxide, dibutylsulfoxide, difenylsulfoxide en benzylsulfoxide-polymeer aan het aromatische carbonaatpolymeer toegevoegd en men verkreeg 10 soortgelijke resultaten.

TABEL

|    | <u>X</u>                  | <u>Y</u>                      |
|----|---------------------------|-------------------------------|
|    | fenyl                     | benzyl                        |
|    | n.propyl                  | n.butyl                       |
| 15 | allyl                     | t.butyl                       |
|    | fenyl                     | methyl                        |
|    | 3-chloorfenyl             | isobutyl                      |
|    | 4-ethylfenyl              | 1-fenethyl                    |
|    | 2,5-dimethylfenyl         | i.propyl                      |
| 20 | 3,4-dimethoxybenzyl       | n.hexyl                       |
|    | 2-broomfenyl              | benzyl                        |
|    | 2-broom-4,5-dimethylfenyl | ethyl                         |
|    | vinyl                     | 2-fenethyl                    |
|    | 2-butenyl                 | neopentyl                     |
| 25 | n.butyl                   | 3-propyl-2-ethyl-4-broomfenyl |

30



35

Formule (7)

Formule (8)

Formule (9)

Polymere met een sulfinylgroep met de formule (10), (11) of (12),  
40 waarin X en Y voldoende grote getallen zijn om een polymeer te verkrijgen.

8203290

C O N C L U S I E S :

1. Samenstelling, bevattende een aromatisch carbonaatpolymeer, met het kenmerk dat het aromatische carbonaatpolymeer gemengd is met een doelmatige hoeveelheid van

5 (a) een thermisch stabiliserende verbinding volgens formule (1) van het formuleblad, waarin elk der symbolen X en Y, die gelijk of verschillend zijn, voorstelt: een alkylgroep met 1-6 koolstofatomen; een alkenylgroep met 2-6 koolstofatomen; een fenylgroep; een fenylgroep die gesubstitueerd is door 1-3 groepen, gekozen uit alkylgroepen met 1-3 koolstofatomen,  
10 alkoxygroepen met 1-3 koolstofatomen, chloor en broom; een door fenyl gesubstitueerde alkylgroep met 1-6 koolstofatomen, waarbij de fenylgroep ongesubstitueerd is of gesubstitueerd door 1-3 groepen, gekozen uit alkylgroepen met 1-3 koolstofatomen, alkoxygroepen met 1-3 koolstofatomen, chloor en broom; of

15 X en Y samen met het zwavelatoom waaraan ze gebonden zijn, een alkyleengroep met 4-8 koolstofatomen vormen, die ongesubstitueerd is of gesubstitueerd door benzo of 1-3 groepen, gekozen uit alkylgroepen met 1-6 koolstofatomen, alkenylgroepen met 2-6 koolstofatomen, fenyl of door 1-3 groepen, gekozen uit alkylgroepen met 1-3 koolstofatomen, alkoxygroepen  
20 met 1-3 koolstofatomen, chloor en broom, gesubstitueerd fenyl; of

(b) een thermisch stabiliserend polymeer dat een sulfinylgroep bevat.

2. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk dat een verbinding volgens formule (1), waarin X benzyl is, aanwezig is.

3. Samenstelling volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat een  
25 verbinding volgens formule (1), waarin Y een alkenylgroep met 2-6 koolstofatomen is, aanwezig is.

4. Samenstelling volgens conclusie 2, met het kenmerk dat Y een benzylgroep is.

5. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk dat een verbinding volgens formule (1), waarin X een fenylgroep en Y een alkenylgroep  
30 met 2 koolstofatomen is, aanwezig is.

6. Samenstelling volgens conclusies 1-5, met het kenmerk dat een verbinding volgens formule (1) in een hoeveelheid van ca. 0,005-5 gew.% van het aromatische carbonaatpolymeer aanwezig is.

35 7. Samenstelling volgens conclusie 6, met het kenmerk dat een verbinding volgens formule (1) in een hoeveelheid van ca. 0,01-0,5 gew.% van het aromatische carbonaatpolymeer, aanwezig is.

8. Samenstelling volgens conclusie 1, met het kenmerk dat het polymere toevoegsel in een hoeveelheid van ca. 0,005-5 gew.% van het aromatische



carbonaatpolymeer aanwezig is.

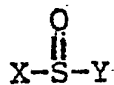
9. Samenstelling volgens conclusie 8, met het kenmerk dat het polymere toevoegsel in een hoeveelheid van ca. 0,01-0,5 gew.% van het aromatische carbonaatpolymeer aanwezig is.

- 5      10. Samenstelling volgens conclusies 1-9, met het kenmerk dat het aromatische carbonaatpolymeer is verkregen uit bisfenol-A en een carbonaatvoorprodukt.

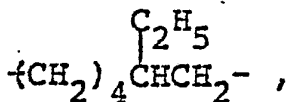
General Electric Company  
Schenectady, New York, 12305, U.S.A.

## Bijlage 3

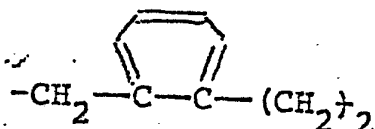
(1)



(2)

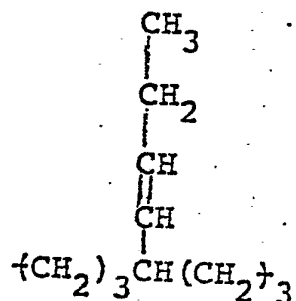


(3)

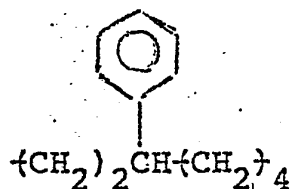


(benzo gesubstitueerd alkyleen)

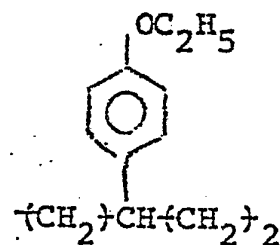
(4)



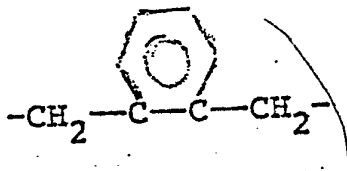
(5)



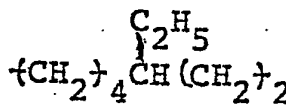
(6)



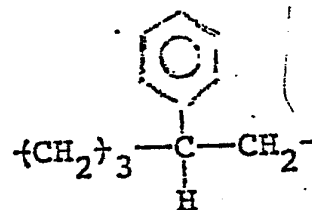
(7)



(8)



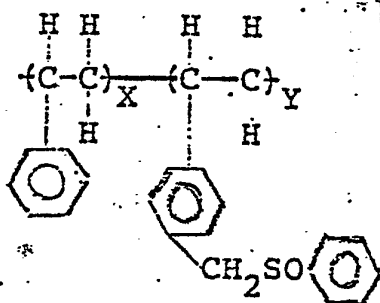
(9)



(10)



(11)



(12)

