



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8601409**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Polymeermengsel op basis van een aromatisch polycarbonaat gestabiliseerd met fosforigzuur.**
- ⑤1 Int.Cl⁴: C08L 69/00, C08K 3/32.
- ⑦1 Aanvrager: General Electric Company te Schenectady, New York, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Mr.Ir. F. Grever
Postbus 117
4600 AC Bergen op Zoom.

- ②1 Aanvraag Nr. 8601409.
- ②2 Ingediend 2 juni 1986.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 4 januari 1988.

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

General Electric Company te Schenectady, New York,
Verenigde Staten van Amerika.

Aanvraagster noemt als uitvinders: Johannes Cornelis
Gosens en Roger W. Avakian.

Polymeermengsel op basis van een aromatisch polycarbonaat gestabiliseerd met fosforigzuur.

De uitvinding heeft betrekking op een polymeermengsel op basis van een aromatisch polycarbonaat gestabiliseerd met een fosfor bevattende verbinding.

- 5 US-A-3,305,520 beschrijft polymeermengsels op basis van een polycarbonaat, die gestabiliseerd zijn tegen verkleuring.

- 10 De bekende polymeermengsels worden gestabiliseerd met trialkylfosfiet, een triarylfosfiet of een tri(alkyl-aryl)fosfiet. De stabilisator wordt bij voorkeur toegepast in een hoeveelheid van 0.01 tot 1 procent, nog meer bij voorkeur van 0.05 tot 0.2 procent.

- 15 US-A-4,076,686 beschrijft polymeermengsels op basis van een aromatisch polycarbonaat, die gestabiliseerd zijn met een diarylwaterstoffosfiet, een dialkylwaterstoffosfiet of een alkylarylwaterstoffosfiet. De
20 stabilisator wordt toegepast in een hoeveelheid van 0.01 tot 2.0 gewichtsprocent.

- 25 De hierboven genoemde fosfieten worden in praktijk gewoonlijk toegepast in hoeveelheden van 0.05-0.10 gewichtsprocent.

8601409

De uitvinding voorziet in de toepassing van een in kleinere hoeveelheden werkzame stabilisator: het polymeermengsel volgens de uitvinding heeft het kenmerk, dat het polymeermengsel als fosfor bevattende
5 verbinding fosforigzuur bevat.

Geheel onverwachts is gebleken dat fosforig zuur " H_3PO_3 " (phosphorous acid) in kleine concentraties als stabilisator voor aromatische polycarbonaten werkzaam is. Dit viel niet te verwachten, omdat over het
10 algemeen geldt, dat aromatische polycarbonaten gevoelig zijn voor zuren; bij kontakt met zuren kan hydrolyse van het polycarbonaat optreden.

Het fosforigzuur wordt bij voorkeur toegepast in een hoeveelheid van 0.0001 tot 0.04, nog meer bij voorkeur van 0.0003 tot 0.01 gewichtsdel en per 100
15 gewichtsdel en aromatisch polycarbonaat.

Toepassing van meer dan 0.04 gewichtsdel en fosforigzuur leidt soms tot een afbraak van het polycarbonaat; toepassing van minder dan 0.0001 gewichtsdel en geeft geen merkbare verbetering van de stabiliteit.
20

Behalve de hierboven genoemde bestanddel en kan het polymeermengsel verdere additieven en/of polymeren bevatten.
25

Het polymeermengsel volgens de uitvinding bevat ten minste:

- A. één of meer aromatische polycarbonaten en
- B. fosforigzuur.

Het polymeermengsel kan bovendien

35 C. additieven en/of andere polymeren bevatten.

8601409

A. Aromatische polycarbonaten.

Aromatische polycarbonaten zijn op zich bekende materialen. Ze worden over het algemeen bereid door een dihydrische fenolverbinding met een carbonaat precursor zoals fosgeen, een halogeenformaat of een carbonaat ester te laten reageren. Aromatische polycarbonaten zijn polymeren, die eenheden bevatten met formule



waarin A een tweewaardige aromatische radicaal voorstelt, die is afgeleid van het dihydrische fenol, dat bij de bereiding van het polymeer is toegepast. Als dihydrische fenolen kunnen bij de bereiding van de aromatische polycarbonaten mononucleaire of polynucleaire aromatische verbindingen worden toegepast, die twee hydroxy radicalen bevatten, die ieder direkt aan een koolstofatoom van een aromatische nucleus zijn verbonden.

Voorbeelden van geschikte dihydrische fenolen zijn: 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)propaan; hydrochinon; resorcinol; 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)pentaan; 2,4'-(di- hydroxydifenyl)methaan; bis-(2-hydroxyfenyl)methaan; bis-(4-hydroxyfenyl)methaan; bis-(4-hydroxy-5-nitro- fenyl)methaan; 1,1-bis(4-hydroxyfenyl)ethaan; 3,3-bis(4-hydroxyfenyl)pentaan; 2,2-dihydroxyfenyl; 2,6-dihydroxynaftaleen; bis-(4-hydroxydifenyl)sulfon; bis-(3,5-diethyl-4-hydroxyfenyl)sulfon; 2,2-bis-(3,5- dimethyl-4-hydroxyfenyl)propaan; 2,4'-dihydroxyfenyl sulfon; 5'-chloor-2,4'-dihydroxydifenyl sulfon; bis-(4-hydroxyfenyl)difenyl sulfon; 4'4'-dihydroxydi- fenyl ether; 4,4'-dihydroxy-3,3/-dichloordifenyl ether; 4,4'-dihydroxy-2,5-dihydroxydifenyl ether.

8601409

In US-A-2,999,835; 3,038,365; 3,334,154 en 4,131,575 zijn andere eveneens geschikte dihydrijsche fenolen beschreven.

5 De aromatische polycarbonaten kunnen volgens op zich bekende wijze worden bereid: bijvoorbeeld door een dihydrijsch fenol met een carbonaat precursor, zoals fosgeen, te laten reageren. Hiervoor kan worden ver-
10 wezen naar de zojuist genoemde Amerikaanse octrooi-
schriften en naar US-A-4,018,750 en 4,123,426. Zij kunnen ook door een transesterificatie worden bereid zoals beschreven in US-A-3,153,008.

Ook geschikt zijn de op zich bekende vertakte
15 (branched) polycarbonaten zoals bijvoorbeeld beschreven in US-A-4,001,184.

Geschikte aromatische polycarbonaten zijn ook de zogenaamde polyestercarbonaten, die worden verkregen
20 door de polymerisatiereactie uit te voeren in aanwezigheid van een ester precursor zoals een difunctioneel carbonzuur zoals bijvoorbeeld tereftaalzuur of een ester vormend derivaat daarvan. Deze polyestercarbonaten bezitten in de polymere keten ester- en
25 carbonaatverbindingen. Polyestercarbonaten zijn bijvoorbeeld beschreven in US-A-3,169,121.

Het is in de polymeermengsels volgens de uitvinding tevens mogelijk als aromatisch polycarbonaat
30 een mengsel van verschillende polycarbonaten zoals hierboven genoemd toe te passen.

B. Fosforigzuur.

Als stabilisator bevat het polymeermengsel
35 volgens de uitvinding fosforigzuur. Het fosforigzuur

kan in combinatie met andere stabilisatoren worden toegepast. Voorbeelden van andere stabilisatoren in combinatie waarmee het fosforigzuur kan worden toegepast zijn de fosfietesters zoals genoemd in

- 5 US-A-3,305,520 en US-A-4,076,686, epoxy verbindingen zoals genoemd in US-A-4,076,686, oxetaan verbindingen zoals beschreven in DE-A-2510463.

C. Additieven en/of overige polymeren.

- 10 Met polymeermengsels op basis van aromatische polycarbonaten worden polymeermengsel bedoeld, die - inerte vulstoffen en versterkende vezels niet meegerekend - ten minste 50, bij voorkeur ten minste 85 gewichtsprocent van een of meer aromatische polycarbonaten bevatten.

- 20 Als additieven kan het polymeermengsel volgens de uitvinding bijvoorbeeld UV-stabilisatoren, kleurstoffen en pigmenten, lossingsmiddelen, middelen voor het verbeteren van de vlamvertragende eigenschappen, middelen voor het verbeteren van de slagsterkte, vulstoffen en versterkende vezels bevatten.

- 25 Als middel voor het verbeteren van de slagsterkte kunnen alle gebruikelijke middelen worden toegepast. Het betreft hier gewoonlijk polymeren zoals ABS, MBS, ASA of ook blokcopolymeren of kern-schil polymeren.

- 30 Het polymeermengsel kan bovendien een of meer andere polymeren bevatten zoals polyalkyleenftalaten, polyolefines, polyvinylchloride.

35

8601409

Het polymeermengsel volgens de uitvinding kan op verschillende wijzen worden bereid. Om een goede dispersie te verkrijgen verdient het de voorkeur het fosforigzuur in de vorm van een waterige oplossing (H₃PO₃ concentratie bijvoorbeeld tussen 1 en 75 gew.%) met polycarbonaat poeder te vermengen.

Voorbeeld I, vergelijkende voorbeelden 1 en 2.

Er werden drie verschillende polymeermengsels bereid uitgaande van eenzelfde aromatisch polycarbonaat afgeleid van 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)propaan en fosgeen met een intrinsieke viscositeit van 44 ml/g en een fosfor houdende stabilisator (vergelijkend voorbeeld 2 en voorbeeld I volgens de uitvinding). Bij voorbeeld 2 werd als stabilisator tris(nonylfenyl)fosfiet in een hoeveelheid van 0.1 gewichtsdelen per 100 gewichtsdelen polycarbonaat toegepast. Bij voorbeeld I fosforigzuur in een hoeveelheid van 0.002 gewichtsdelen per 100 gewichtsdelen.

De mengsels werden bereid door het aromatisch polycarbonaat in poedervorm te mengen met een waterige H₃PO₃ oplossing met een concentratie van 4.5 gew.% H₃PO₃ (voorbeeld I) of door het poeder te mengen met vloeibaar tris(nonylfenyl)fosfiet (vergelijkend voorbeeld 2).

Het verkregen poedervormige mengsel werd geëxtrudeerd (270°C); het extrudaat werd in stukjes gehakt.

Uit de stukjes (pellets) werden door spuitgieten bij 360°C proefplaatjes met een dikte van 2.5 mm gespoten. Van ieder polymeermengsel werden twee plaatjes gespoten, waarbij het polymeermengsel respectieve-

lijk 2 of 6 minuten in de cilinder van de spuitgiet-
machine verbleef. Van de verkregen plaatjes werd de
Yellowing Index volgens ASTM D1925 bepaald. Een kleiner
verschil in Yellowing Index tussen de plaatjes van een-
5 zelfde polymeermengsel is een aanwijzing voor goede
stabilisatie.

Van de stukjes werd vóór het spuitgieten de
intrinsieke viscositeit bepaald (25°C, in methyleen-
10 chloride, concentratie 0.5 gew.%). De intrinsieke
viscositeit van de plaatjes met een verblijfstijd van 6
minuten bij 360°C in de cilinder werd eveneens bepaald.
Hierbij geldt dat hoe kleiner de afname in intrinsieke
viscositeit is het polymeermengsel des te stabiel is.

15

De verkregen resultaten zijn samengevat in de
hieronder volgende tabel A.

Tabel A

20

Voorbeeld	1*	2*	I
-----------	----	----	---

Samenstelling

(gewichtsdelen)

25

Polycarbonaat	100	100	100
Fosforigzuur	-	-	0.002
Tris(nonylfenyl)fosfiet	-	0.10	-

30

Yellowing Index

o Na spuitgieten 2 min.,

360°C	1.7	1.5	1.7
-------	-----	-----	-----

o Na spuitgieten 6 min.,

360°C	2.2	1.9	1.9
-------	-----	-----	-----

35

o Toename

0.5	0.4	0.2
-----	-----	-----

vervolg tabel A

1*

2*

I

Intrinsieke viscositeit

o Vóór spuitgieten, na

extrusie (ml/g)

43.6

43.3

43.6

5 o Na spuitgieten (6 min.,

360°C) (ml/g)

42.2

42.1

42.9

o Afname

1.4

1.2

0.7

*vergelijkende voorbeelden

10

Uit tabel A kan men zien, dat het polymeer-
mengsel volgens de uitvinding door toevoeging van 0.002
gewichtsprocent fosforigzuur beter is gestabiliseerd
dan het polymeermengsel volgens vergelijkend voorbeeld
15 2, dat met een veel grotere hoeveelheid tris(nonyl-
fenyl)fosfiet is gestabiliseerd.

Voorbeelden II en III, vergelijkend voorbeeld 3.

Er werden drie verschillende polymeermengsels
20 bereid op basis van eenzelfde aromatisch polycarbonaat
afgeleid van 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)propaan en fosgeen
met een intrinsieke viscositeit van 53 ml/g., vermengd
met glasvezels.

25 Het polymeermengsel volgens vergelijkend voor-
beeld 3 werd gestabiliseerd door toevoeging van 0.04
gewichtsprocent decyldifenylfosfiet; het polymeer-
mengsel volgens voorbeelden II en III door toevoeging
van respectievelijk 0.0016 en 0.0048 gewichtsprocent
30 H_3PO_4 .

Op dezelfde wijze als hierboven beschreven
werden uit de polymeermengsels door extrusie stukjes
(pellets) vervaardigd (extrusie temperatuur 300°C).

35

8601 409

Uit de verkregen stukjes werden door spuit-
gieten (340°C), 6 minuten in de spuitgietscilinder
proefstaafjes gevormd. Van de proefstaafjes werden de
volgende mechanische eigenschappen bepaald: buigmodu-
5 lus, de buigsterkte, de treksterkte, de rek bij breuk
en de slagsterkte. De gevonden waarden voor de drie
verschillende mengsels waren nagenoeg gelijk.

Op eenzelfde wijze als hierboven beschreven
10 werd de stabiliteit bepaald door meting van de intrin-
sieke viscositeit en van de Yellowing Index. De intrin-
sieke viscositeit werd bij deze voorbeelden echter
gemeten vóór extrusie en vóór spuitgieten. De Yellowing
Index werd gemeten van plaatjes gespoten bij een tem-
15 peratuur van 340°C.

De gevonden resultaten zijn opgenomen in de
hieronder volgende tabel B.

20

25

30

35

8601409

Tabel B

	Voorbeeld	3*	II*	III
5	<u>Samenstelling</u> (gewichtsdelen)			
	Aromatisch polycarbonaat	91	91	91
10	Glasvezels	9	9	9
	Fosforigzuur	-	0.0016	0.0048
	Tris(nonylfenyl)fosfiet	0.04	-	-
15	<u>Stabiliteit</u>			
	<u>Yellowing Index</u>			
20	o Na spuitgieten, 6 min., 340°C	15	15	13
	<u>Intrinsieke viscositeit</u>			
25	o Vóór extrusie ml/g	50.2	50.2	50.8
	o Na spuitgieten (6 min., 340°C) (ml/g)	47.6	48.9	48.8
30	o Afname	2.6	1.3	2.0

*vergelijkend voorbeeld

35 Uit tabel B blijkt dat fosforigzuur een
actievere stabilisator is dan decyldifenylfosfiet.

8601409

CONCLUSIES.

1. Polymeermengsel op basis van een aromatisch polycarbonaat gestabiliseerd met een fosfor bevattende verbinding, met het kenmerk, dat het polymeermengsel als fosfor bevattende verbinding fosforigzuur bevat.
- 5 2. Polymeermengsel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het polymeermengsel per 100 gewichtsdelen aromatisch polycarbonaat 0.0001-0.04 gewichtsdelen fosforigzuur bevat.
- 10 3. Polymeermengsel volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het polymeermengsel per 100 gewichtsdelen aromatisch polycarbonaat 0.0003-0.01 gewichtsdelen fosforigzuur bevat.
4. Voorwerpen gevormd uit het polymeermengsel volgens conclusie 1.

15

20

25

30

35

8601409

SAMENVATTING.

De uitvinding heeft betrekking op polymeer-mengsels op basis van een aromatisch polycarbonaat, die met fosforigzuur zijn gestabiliseerd.

5

10

15

20

25

30

35

8601 400