

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 000 186
A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 78100224.1

51

Int. Cl.²: C 08 L 69/00

22

Anmeldetag: 23.06.78

30

Priorität: 01.07.77 DE 2729763

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.01.79 Patentblatt 79/1

84

Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL

71

Anmelder: Bayer Aktiengesellschaft,
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
Bayerwerk,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

72

Erfinder: Binsack, Rudolf, Dr.,
Bethelstrasse 4a,
D-4150 Krefeld 1 (DE)

72

Erfinder: Reese, Eckart, Dr.,
Aggerstrasse 22,
D-4047 Dormagen (DE)

72

Erfinder: Tresper, Erhard, Dr.,
Dahlerdyk 154,
D-4150 Krefeld 1 (DE)

72

Erfinder: Wank, Joachim, Ing. grad.,
Zülpicher Strasse 7,
D-4047 Dormagen 5 (DE)

54

Thermoplastisch verarbeitbare Polycarbonatmischungen, Verfahren zu deren Bereitung und deren Verwendung zur Herstellung von Formkörpern.

57

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mischungen aus 60 Gew.-% bis 5 Gew.-% an armoatischen Polycarbonaten mit Mw zwischen 60.000 und 120.000 (Komponente A) und 40 Gew.-% bis 95 Gew.-% an aromatischen Polycarbonaten mit Mw zwischen 28.000 und 40.000 (Komponente B) sowie Berfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Formkörpern.

EP 0 000 186 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk

PS-12

BEZEICHNUNG GEANDERT

siehe Titelseite

Thermoplastisch verarbeitbare Polycarbonatmischungen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Mischungen aus
60 Gew.-% bis 5 Gew.-% an aromatischen Polycarbonaten mit
 $\bar{M}_w$ zwischen 60.000 und 120.000 (Komponente A) und 40 Gew.-%
5 bis 95 Gew.-% an aromatischen Polycarbonaten mit $\bar{M}_w$ zwischen
28.000 und 40.000 (Komponente B) sowie Verfahren zu ihrer
Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Form-
körpern.

Die aus den erfindungsgemäßen Mischungen herstellbare Schmel-
ze hat eine hohe Standfestigkeit, die daraus erhältlichen
10 Folien haben eine hohe Beständigkeit gegen Spannungsrißkor-
rosion.

Mischungen aus Polycarbonaten sind bekannt. Siehe beispiels-
weise DT-OS 2 243 226, DT-OS 2 446 423, US-PS 3 038 874,
US-PS 3 334 154, Can-PS 725 726, US-PS 3 647 747,
15 DT-OS 2 354 533 (Le A 15 318) DT-OS 2 248 817 (Le A 14 668)
sowie US-PS 3 166 606 und Can-PS 702 625.

In den ersten sieben der genannten Literaturstellen ist
jeweils eine Polycarbonatkomponente der Polycarbonatmi-
schungen ein halogenhaltiges Polycarbonat.

Le A 18 185

In der DT-OS 2 248 817 ist eine Polycarbonatkomponente der Polycarbonatmischungen ein Polycarbonat aus Tetramethylbisphenolen.

Nach US-PS 3 166 606 bzw. der Can-PS 702 625 werden Polycarbonatmischungen mit einem verbesserten Fließverhalten bei der Extrusion und im Spritzguß hergestellt. Die Polycarbonatkomponenten sind über ihre reduzierte Viskosität charakterisiert.

Die hochmolekulare Polycarbonatkomponente hat eine reduzierte Viskosität von mindestens 0,6 dl/g, die niedermolekulare Polycarbonatkomponente hat eine reduzierte Viskosität von nicht mehr als 0,5 dl/g. Darüber hinaus soll die Differenz der reduzierten Viskositäten der Polycarbonatkomponenten nicht weniger als 0,2 dl/g betragen und die reduzierte Viskosität der Mischungen zwischen 0,4 und 0,8 dl/g liegen.

Die üblicherweise für Spritzguß und Extrusion geeigneten Polycarbonate aus Bisphenol A neigen in Gegenwart von bestimmten organischen Flüssigkeiten, die Polycarbonate nicht lösen, sowie in Gegenwart von ungesättigten Verbindungen, beispielsweise Styrollösungen von ungesättigten Polyestern, zu Spannungsrißkorrosion. Da eine Erhöhung des Molekulargewichts $\bar{M}_w$ der Polycarbonate auf über 70.000 die Spannungsrißanfälligkeit zwar behebt, aber keine Lösung des Problems darstellt, da derartige Polycarbonate mit $\bar{M}_w$ über 70.000 auf Extrudern nicht mehr zu Folien verarbeitet werden können, wurde die Modifizierung von Polycarbonaten durch spezielle Verzweigung gemäß DT-OS 2 254 917 (Le A 14 719) bzw. US-PS 3 931 108 als ein Weg zur Herstellung von spannungsrißfesten Polycarbonat-Extrusionsfolien erfunden.

Der einfachere Weg gemäß vorliegender Erfindung, nämlich durch Zusatz von linearen, hochmolekularen, nicht ohne Molekulargewichtsabbau thermoplastisch verarbeitbaren Polycarbonaten zu üblicherweise für Spritzguß und Extrusion geeigneten Polycarbonaten Polycarbonatmischungen herzustellen, die weder die Nachteile der einen, noch der anderen Polycarbonatkomponente aufweisen, war vom Stand der Technik nicht vorhersehbar.

10 Aromatische Polycarbonate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche aus halogenfreien Diphenolen und gegebenenfalls halogenfreien Kettenabbrechern.

Aromatische Polycarbonate im Sinne der Erfindung sind insbesondere Homopolycarbonate aus Bis-2-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A) sowie Copolycarbonate aus mindestens 30 Mol-%, vorzugsweise mindestens 60 Mol-% und insbesondere mindestens 80 Mol.-% an Bisphenol A und bis zu 70 Mol.-%, vorzugsweise bis zu 40 Mol-% und insbesondere bis zu 20 Mol-% aus anderen halogenfreien Diphenolen. (Die Molprocente beziehen sich jeweils auf Gesamtmolmenge an einkondensierten Diphenolen).

Als andere halogenfreie Diphenole sind andere Bis-(hydroxyaryl)-C₁-C₈-alkane als Bisphenol A sowie Bis-(hydroxyaryl)-C₅-C₆-cycloalkane geeignet, insbesondere Bis-(4-hydroxyphenyl)-C₁-C₈alkane und Bis-(4-hydroxyphenyl)-C₅-C₆-cycloalkane.

25 Als andere halogenfreie Diphenole sind beispielsweise Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan (Bisphenol F),
2.4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-butan,
1.1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,
2.2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan,

Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan
2.2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan
2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan und
1.1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-cyclohexan geeignet.

- 5 Erfindungsgemäß bevorzugte Copolycarbonate enthalten Bisphenol A und 1.1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan (Bisphenol Z).

- Die erfindungsgemäßen Polycarbonatmischungen können Mischungen aus Homopolycarbonaten und/oder Copolycarbonaten sein, wobei
10 bei sich die Polycarbonatkomponente A von der Polycarbonatkomponente B nicht nur durch das höhere Molekulargewicht unterscheidet, sondern auch durch eine unterschiedliche Molekularzusammensetzung unterscheiden kann.

- Als Polycarbonatkomponente B sind aromatische Polycarbonate
15 mit Molekulargewichten (Gewichtsmittel $\bar{M}_w$, beispielsweise gemessen nach Lichtstreuungsmethode) von 28.000 bis 40.000, vorzugsweise von 29.000 bis 39.000, insbesondere von 30.000 bis 35.000 zu verstehen.

- 20 Als Polycarbonatkomponente A sind aromatische Polycarbonate mit Molekulargewichten (Gewichtsmittel $\bar{M}_w$, beispielsweise gemessen nach Lichtstreuungsmethode) von 60.000 bis 120.000, vorzugsweise von 65.000 bis 110.000, insbesondere von
25 70.000 bis 95.000 zu verstehen.

- Sie können nach bekannten Methoden, beispielsweise aus den vorstehend genannten Bisphenolen, hergestellt werden, wobei als Kettenabbrecher beispielsweise Phenol und p-tert.-Butylphenol eingesetzt werden können. Bekannte Polycarbonat-
30 herstellungsmethoden sind beispielsweise in US-PS 30 28 365 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Polycarbonatmischungen bestehen aus 60 Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 50 Gew.-% bis 15 Gew.-%, und insbesondere 40 Gew.-% bis 20 Gew.-% an Polycarbonatkomponente A und 40 Gew.-% bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 50 Gew.-% bis 85 Gew.-% und insbesondere 60 Gew.-% bis 80 Gew.-% an Polycarbonatkomponente B, bezogen jeweils auf die Summen an Polycarbonatkomponenten A + B.

Die erfindungsgemäßen Polycarbonatmischungen sind nach einer der folgenden vier Verfahrensvarianten herstellbar:

- 10 1. Durch gemeinsames Aufschmelzen der Polycarbonatkomponenten A und B unter gleichzeitiger oder nachfolgender inniger Vermischung der Schmelze und anschließender Extrusion der homogenisierten Schmelze in einer geeigneten Apparatur.
2. Durch Aufschmelzen der Polycarbonatkomponente B in einer
15 geeigneten Apparatur und Eindosierung der Polycarbonatkomponente A in die Schmelze der Komponente B, Homogenisierung und anschließende Extrusion des Gemisches in einer geeigneten Apparatur.
3. Durch Mischen der Lösungen der Polycarbonatkomponenten A
20 und B, Ausdampfen des Lösungsmittels unter Aufschmelzen der Polycarbonatmischung und gleichzeitige Extrusion.
4. Durch Zumischen einer Lösung der Polycarbonatkomponente A zur Schmelze der Polycarbonatkomponente B, Ausdampfen des
25 Lösungsmittels unter Aufschmelzen der Polycarbonatkomponente A, Homogenisierung der Schmelze und anschließende Extrusion in einer geeigneten Apparatur.

- 6 -

Bevorzugte Mischungsverfahren sind die Verfahren 2 bis 4, besonders bevorzugt ist das Mischungsverfahren 4.

Als geeignete Apparaturen für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polycarbonatgemische sind Walzen, Knet- und Schneckenmaschinen zu verstehen. Bevorzugte Apparaturen sind Schneckenmaschinen, insbesondere Zweiwellenschneckenmaschinen.

Geeignete Lösungsmittel für die vorstehend genannten Mischungsverfahren sind alle für Polycarbonate bekannten Lösungsmittel, vorzugsweise Methylenchlorid und Chlorbenzol.

10 Die erfindungsgemäß erhältlichen Polycarbonatmischungen können je nach Verwendungszweck zu Extrusionsformkörpern oder Spritzgußartikeln auf den bekannten Verarbeitungsmaschinen nach bekannten Methoden verformt werden. Besondere Anwendungsgebiete sind Behälter, Rohre, Platten und Folien.

15 Den erfindungsgemäßen Polycarbonatmischungen können Zusatzstoffe der üblichen Art vor, während oder nach dem Vermischen der Polycarbonatkomponenten zugesetzt werden.

Erwähnt seien in diesem Zusammenhang beispielsweise Farbstoffe, Pigmente, Entformungsmittel, Stabilisatoren gegen Feuchtigkeit-, Hitze- und UV-Einwirkung, Gleitmittel, Füllstoffe, wie Glaspulver, Quarzerzeugnisse, Graphit, Molybdänsulfid, Metallpulver, Pulver höherschmelzender Kunststoffe, z.B. Polytetrafluoräthylenpulver, natürliche Fasern, wie Baumwolle, Sisal und Asbest, ferner Glasfasern der verschiedensten Art, Metallfäden sowie während des Verweilens in der Schmelze der Polycarbonate stabile und die Polycarbonate nicht merklich schädigende Fasern.

Beispiel 1

Auf einer Zweiwellenschnecke mit Dosier- und Entgasungsdom wurde ein Polycarbonat mit einem M_w von 30.000 (Komponente B) über eine Dosierwaage in den Einfüllstützen dosiert. Ein

5 Polycarbonat mit einem M_w von 70.000 wurde über eine 2. Dosierwaage in den Dosierdom der 2-Wellenschnecke dem an dieser Stelle bereits aufgeschmolzenen Polycarbonat (Komponente B) zudosiert. Die Dosierwaagen wurden so eingestellt, daß die Mischung der Polycarbonate aus 70 Gew.-% der Komponente B

10 und 30 Gew.-% der Komponente A besteht. Die homogenisierte Schmelze der Mischung wurde über eine Breitschlitzdüse ausgedrückt und über eine Chill-Roll-Anlage zu ca. 40 µm dicken Folien abgezogen.

Die Folien zeigen im Vergleich zu solchen, die nur aus Komponente B nach dem Extrusionsverfahren hergestellt wurden,

15 folgende Eigenschaften:

		Erfindungsge- mäßige Folie	Folie aus 100 % Komponente B
20	Zugfestigkeit [MPa]	90	90
	Dehnung [%]	100	100
	Restdehnung n. 10 sec. Lagerung in Toluol/n- Propanol 1:3 [%]	90	versprödet (< 3 %)
25	Beständigkeit gegen ungesättig- te Polyesterharze	beständig	nicht beständig

Beispiel 2

Herstellung von Folien gemäß Beispiel 1 unter Verwendung von 80 Gew.-% Komponente B und 20 Gew.-% eines Polycarbonates

mit M_w 95000

Eigenschaften:	Erfindungsgemäße Folie	Folie aus 100 % Komp. B
5 Zugfestigkeit [MPa]	90	90
Dehnung [%]	110	100
Restdehnung nach 10 sec. Lagerung in Toluol /n-Propanol 1:3 [%]	90	versprödet (< 3 %)
10 Beständigkeit gegen ungesättigte Polyesterharze	beständig	nicht beständig

Beispiel 3

- 15 Eine erfindungsgemäße Mischung, die gemäß Beispiel 1 hergestellt, als Strang ausgepreßt und granuliert wurde, wurde auf einer Flaschenblasanlage zu Flaschen mit einem Inhalt von 1 l bei einer Wandstärke von 2 mm verarbeitet.

Verarbeitungsbedingungen:

20	Zylindertemperaturen [°C]	erfindungsgemäße Mischung	100 % Komp. B
	Einzug	270°C	260°C
	Zone 1	275°C	270°C
	Zone 2	280°C	270°C
	Adapter	280°C	270°C
25	Staukopf		
	Zone 1	260°C	250°C
	Zone 2	270°C	260°C
	Düse	240°C	240°C
	Formtemperatur	70°C	70°C

Die aus der erfindungsgemäßen Mischung hergestellte Flasche zeigt gegenüber der Flasche aus 100 % Komponente B beim Reinigungs- bzw. Sterilisationstest folgende Eigenschaften:

	Flasche aus erfindungsgemäße Mischung	Flasche aus 100 % Komp. B
5		
	Anzahl der Reinigungszyklen in 4 %iger Sodalösung bei 80°C bis zum Auftreten von Rissen	≥ 100
10		≤ 40
	Anzahl der Sterilisationen bei 135°C bis zum Auftreten von Rissen	≥ 100
		≤ 60

Patentansprüche:

1. Mischungen auf 60 Gew.-% bis 5 Gew.-% an aromatischen Polycarbonaten mit $\bar{M}_w$ zwischen 60.000 und 120.000 (Komponente A) und 40 Gew.-% bis 95 Gew.-% an aromatischen Polycarbonaten mit $\bar{M}_w$ zwischen 28.000 und 40.000 (Komponente B).
5
2. Mischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 50 Gew.-% bis 15 Gew.-% an Komponente A und 50 Gew.-% bis 85 Gew.-% an Komponente B bestehen.
3. Mischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 40 Gew.-% bis 20 Gew.-% an Komponente A und 60 Gew.-% bis 80 Gew.-% an Komponente B bestehen.
10
4. Mischungen gemäß Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A ein $\bar{M}_w$ zwischen 70.000 und 95.000 hat.
5. Mischungen gemäß Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B ein $\bar{M}_w$ zwischen 30.000 und 35.000 hat.
15
6. Verfahren zur Herstellung der Mischungen gemäß Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polycarbonatkomponenten A und B gemeinsam aufschmilzt, die Schmelze innig vermischt und anschließend in einer geeigneten Apparatur extrudiert.
20
7. Verfahren zur Herstellung der Mischungen gemäß Ansprüchen 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polycarbonatkomponente A in die Schmelze der Polycarbonatkomponente B ein-dosiert, das Gemisch homogenisiert und anschließend in einer geeigneten Apparatur extrudiert.
25

8. Verfahren zur Herstellung der Mischungen gemäß Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung der Polycarbonatkomponente A der Schmelze der Polycarbonatkomponente B zumischt, das Lösungsmittel unter Aufschmelzen der Polycarbonatkomponente A ausdampft, die Schmelze homogenisiert und anschließend in einer geeigneten Apparatur extrudiert.
9. Verfahren zur Herstellung der Mischungen gemäß Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Lösungen der Polycarbonatkomponenten A und B mischt, das Lösungsmittel unter Aufschmelzen der Polycarbonatmischung ausdampft und gleichzeitig extrudiert.
10. Verwendung der Mischungen gemäß Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Formkörpern nach üblichen Spritzgußverfahren oder Extrusionsverfahren.
11. Verwendung der Mischungen gemäß Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Folien.



Europäisches
Patentamt

0000186
EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 78 10 0224

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ⁷)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
D	<u>US - A - 3 166 606</u> (REINKING, WYNSTRA) * Spalten 9, 10 *	1-11	C 08 L 69/00
D	<u>FR - A - 2 249 919</u> (BAYER) * Seite 2, Zeile 22 bis Seite 4, Zeile 2; Seite 8 * & DE - 2 354 533	1-11	
D	<u>FR - A - 2 159 896</u> (GENERAL ELECTRIC) * Seiten 22 bis 25 * & DE - 2 243 226	1-11	
			RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int. Cl. ⁷)
			C 08 L 69/00
			KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	13-10-1978	GIROUD	