

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: **78100509.5**

⑤① Int. Cl.<sup>2</sup>: **C 08 L 81/06**

⑲ Anmeldetag: **26.07.78**

⑳ **Priorität: 04.08.77 DE 2735092**  
**09.12.77 DE 2755026**

⑦① **Anmelder: Bayer Aktiengesellschaft**  
**Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk**  
**D-5090 Leverkusen 1(DE)**

④③ **Veröffentlichungstag der Anmeldung:**  
**21.02.79 Patentblatt 79/4**

⑦② **Erfinder: Binsack, Rudolf, Dr.**  
**Bethelstrasse 4a**  
**D-4150 Krefeld(DE)**

⑧④ **Benannte Vertragsstaaten:**  
**DE FR GB NL**

⑦② **Erfinder: Reese, Eckart, Dr.**  
**Aggerstrasse 22**  
**D-4047 Dormagen(DE)**

⑦② **Erfinder: Wank, Joachim, Ing.grad.**  
**Zuelpicher Strasse 7**  
**D-4047 Dormagen(DE)**

⑥④ **Abmischungen von verzweigtem Polyarylsulfon-Polycarbonat sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Extrusionsfolien.**

⑥⑦ **Polyarylsulfon- Polycarbonat- Abmischungen aus 95 Gew.-% bis 30 Gew.-% verzweigtem Polyarylsulfon und 5 Gew.-% bis 70 Gew.-% Polycarbonat mit einem Mw (Gewichtsmittelmolekulargewicht) grösser 60 000, sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Extrusionsfolien.**

**EP 0 000 732 A1**

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
Zentralbereich  
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk  
PS-kl

Abmischungen von verzweigtem Polyarylsulfon-Polycarbonat  
sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Extrusionsfolien

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Polyarylsulfon-  
Polycarbonat-Abmischungen aus 95 Gew.-% bis 30 Gew.-%  
verzweigtem Polyarylsulfon und 5 Gew.-% bis 70 Gew.-% Poly-  
carbonat mit einem  $\bar{M}_w$  (Gewichtsmittelmolekulargewicht)  
5 größer 60 000.

Vorzugsweise liegt das Mischungsverhältnis zwischen 90 Gew.-%  
bis 60 Gew.-% an Polyarylsulfon und zwischen 10 Gew.-%  
und 40 Gew.-% an Polycarbonat.

10 Insbesondere liegt das Mischungsverhältnis zwischen 85 Gew.-%  
bis 70 Gew.-% an Polyarylsulfon und zwischen 15 Gew.-% und  
30 Gew.-% an Polycarbonat.

Mischungen aus linearen Polyaryläthersulfonen und Polycarbonaten  
sind bereits beschrieben (siehe DT-OS 1 719 244 und US-PS  
3 365 517); ebenfalls ihre Verwendung zur Herstellung  
15 von Folien (Seite 21 der DT-OS 1 719 244).

Durch diese Mischungen sollen einerseits die unerwünschte Belastungsversprödung der Polyaryläthersulfone und andererseits die Spannungsrißanfälligkeit der Polycarbonate gegenüber Lösungsmitteln behoben werden (Seite 2 der DT-OS).

- 5 Derartige Mischungen können für die Herstellung von Gießfolien verwendet werden (Beispiele 8 und 9 der DT-OS sowie 14 und 16 von US-PS). In den genannten Literaturstellen sind als Polycarbonate die üblicherweise für Spritzguß und Extrusion geeigneten Polycarbonate angegeben, deren  
10  $\bar{M}_w$  beispielsweise etwa 35000 beträgt (Beispiel 2 der DT-OS). Folien aus derartigen Mischungen besitzen jedoch eine starke Neigung zu Spannungsrißkorrosion.

- Wird die in der DT-OS 1 719 244 bzw. US-PS 3 365 517 beschriebene Polycarbonatkomponente mit einem  $\bar{M}_w$  von 35 000  
15 durch ein hochmolekulares, ohne Molekulargewichtsabbau nicht extrudierbares Polycarbonat ersetzt und aus derartigen Mischungen Gießfolien hergestellt, zeigen diese Produkte ebenfalls eine starke Neigung zu Spannungsrißkorrosion sowie mangelhafte mechanische Eigenschafts-  
20 werte.

- Demgegenüber war es überraschend, daß die erfindungsgemäßen Polyarylsulfon-Polycarbonat-Abmischungen Extrusionsfolien mit einem ausgezeichneten Eigenschaftsbild liefern, obwohl sie als Polycarbonatkomponente ein ohne Molekulargewichtsabbau nicht extrudierbares Polycarbonat enthalten.  
25

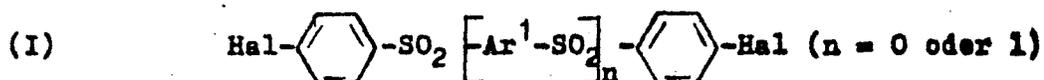
- Erfindungsgemäß geeignete verzweigte Polyarylsulfone sind insbesondere die verzweigten Polyaryläthersulfone gemäß US-PS 3 960 815 bzw. DT-OS 2 305 413 (Le A 14 799), deren  $\bar{M}_w$  (Gewichtsmittelmolekulargewicht, gemessen beispielsweise mittels Lichtstreuung) zwischen etwa 15000 und etwa  
30 55000, vorzugsweise zwischen etwa 20000 und 40000 liegen. Gemäß dieser DT-OS 2 305 413 werden diese Polyaryläthersulfone hergestellt, indem man etwa äquimolare

- Mengen mindestens eines aromatischen Dialkalibishydroxy-  
lates und mindestens einer Bis-(4-halogenaryl)-Verbin-  
dung, deren Arylkerne durch mindestens eine Sulfonyl-  
gruppe verbunden sind, unter Mitverwendung von etwa  
5 0,1 Mol-% bis etwa 2 Mol-%, vorzugsweise von etwa 0,05  
Mol-% bis etwa 1,5 Mol-%, bezogen auf Bishydroxyolat bzw.  
auf Bishalogenaryl-Verbindung, mindestens eines der ein-  
gangs genannten Verzweiger, also eines Alkalisalzes einer  
drei oder mehr als drei Hydroxylgruppen enthaltenden aro-  
matischen Verbindung und/oder einer Halogenarylverbindung  
10 mit drei oder mehr als drei unter den Reaktionsbedingun-  
gen der Polyaryläthersulfonherstellung substituierbaren  
arylgebundenen Halogensubstituenten miteinander umsetzt.  
Gegebenenfalls kann als Kettenabbrucher z.B. ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-  
15 Monoalkylhalogenid und/oder ein Monophenol in Mengen  
von 0,001 bis ca. 5 Mol-% bezogen auf Bishydroxyolat bzw.  
Bishalogenaryl-Verbindung bei der Herstellung dieser  
verzweigten aromatischen Polyaryläthersulfone mitverwen-  
det werden.
- 20 Der Verzweigungsgrad dieser Polyaryläthersulfone ist na-  
turgemäß abhängig von der Menge und Art des eingesetzten  
Verzweigers, d.h. der drei oder mehr als drei Hydroxyl-  
gruppen enthaltenden aromatischen Verbindung und/oder  
des drei oder mehr als drei unter den Bedingungen der  
25 Polyaryläthersulfonherstellung substituierbaren Halogen-  
substituenten enthaltenden Halogenaromaten.

Geeignete Bis-(4-halogenaryl)-Verbindungen, deren Arylkerne  
durch mindestens eine Sulfongruppe verbunden sind, sind z.B.  
Monosulfone, wie 4,4'-Dichlordiphenylsulfon oder 4,4'-Di-

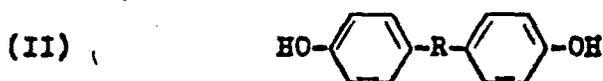
- 4 -

fluordiphenylsulfon (Formel I,  $n = 0$ ), und Dihalogen diaryl-  
disulfonaryle der allgemeinen Formel I



worin  $n = 1$ , Hal, Chlor oder Fluor bedeutet und  $\text{Ar}^1$  einen  
5 Biphenylen- oder Oxybisphenylen-Rest bedeutet. Diese Ver-  
bindungen sind literaturbekannt.

Zur Herstellung der genannten aromatischen Dialkalibishydroxy-  
late (Dialkalibisphenolate) geeignete Bisphenole sind ein-  
kernige Bisphenole, wie Hydrochinon oder Resorcin, bevorzugt  
10 aber Verbindungen der allgemeinen Formel II



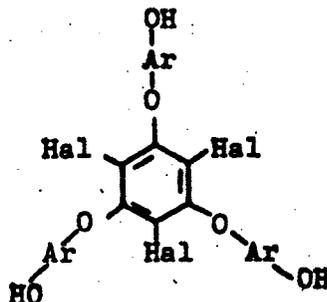
worin R einen zweiwertigen  $\text{C}_1-\text{C}_{12}$ -Alkylen- bzw. Alkyliden-  
Rest,  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$ -Cycloalkylen- bzw. Cycloalkyliden-Rest,  $\text{C}_7-\text{C}_{12}$ -  
Aralkylen- bzw. Aralkyliden-Rest oder  $\text{C}_8-\text{C}_{12}$ -Arylenbisalkyliden-  
15 Rest oder die Gruppierung -O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CO- bzw.  
eine einfache Bindung bedeutet. Als Beispiele dafür seien  
genannt: Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-  
cyclohexan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 4,4'-Dihydroxy-  
diphenyläther, -sulfid, -sulfoxid, -benzophenon, besonders  
20 aber 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-  
sulfon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl und  $\alpha, \alpha'$ -Bis-(4-hydroxyphenyl)-  
p-diisopropylbenzol. Außer den Hydroxylgruppen kann der  
jeweilige aromatische Rest zusätzliche Substituenten, wie z.B.  
Alkylsubstituenten aufweisen, mit der Einschränkung, daß  
25 räumlich große Substituenten in Nachbarstellung zu den  
Hydroxylgruppen deren Reaktionsmöglichkeit durch sterische  
oder sonstige Hinderung nicht beeinträchtigen, ein geeignetes  
Bisphenol dieser Art ist 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-  
propan.

Als Verzweigerkomponenten vom Typ der drei oder mehr als drei Hydroxylgruppen enthaltenden aromatischen Verbindung zur Herstellung der Polyaryläthersulfone seien beispielhaft genannt:

- Fluoroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-  
 5 2-(= trimeres Isopropenylphenol), 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan (= hydriertes trimeres Isopropenylphenol),  
 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-äthan und -propan, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan,  
 1.4-Bis-[(4'.4"-dihydroxytriphenyl)-methyl]-benzol (vgl. Pat.-  
 10 Anmeldung P 21 13 347 (Ls A 13 638)) und 2.2-Bis-[4.4'-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan. Besonders geeignet sind  
 solche drei- oder mehr als dreiwertige Phenole, die durch  
 Umsetzung von p-alkylsubstituierten Monophenolen mit un-  
 substituerten o-Stellungen mit Formaldehyd oder Formaldehyd  
 15 liefernden Verbindungen herstellbar sind, wie beispielsweise das Trisphenol aus p-Kresol und Formaldehyd, das 2,6-Bis-(2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol. Ferner seien ge-  
 nannt: 2,6-Bis-(2'-hydroxy-5'-isopropyl-benzyl)-4-isopropenyl-  
 phenol und Bis-[2-hydroxy-3-(2'-hydroxy-5'-methylbenzyl-5-  
 20 methyl-phenyl)-methan.

Als weitere drei- bzw. mehr als dreiwertige Phenole sind solche geeignet, die zusätzlich zu den phenolischen Hydroxylgruppen Halogenatome aufweisen, z.B. die halogenhaltigen Trihydroxyaryläther der Formel III

25



worin Ar einen ein- oder mehrkernigen, zweiwertigen aromatischen Rest und Hal, Chlor oder Brom bedeuten. Beispiele für solche Verbindungen sind:

- 1,3,5-Tris-(4-hydroxy-phenoxy)-2,4,6-trichlorbenzol,  
 5 1,3,5-Tris- $\overline{4}$ -(4-hydroxy-phenyl-isopropyl)-phenoxy $\overline{7}$ -2,4,6-trichlorbenzol,  
 1,3,5-Tris- $\overline{4}$ -(4-hydroxy)-biphenoxy $\overline{7}$ -2,4,6-trichlorbenzol,  
 1,3,5-Tris- $\overline{4}$ -(4-hydroxy-phenylsulfonyl)-phenoxy $\overline{7}$ -2,4,6-trichlorbenzol und  
 10 1,3,5-Tris- $\overline{4}$ -(4-hydroxy-phenyl-isopropyl)-phenoxy $\overline{7}$ -2,4,6-tribrombenzol,

deren Herstellung in der Deutschen Offenlegungsschrift 1 768 620 beschrieben ist. Eine exakte Erläuterung für das Symbol  $\overline{A}$  ist dort (Seite 3 der DOS 1 768 620) ebenfalls gegeben.

- 15 Als Verzweigerkomponenten für diese Polyaryläthersulfone geeignete Halogenarylverbindungen mit drei oder mehr als drei unter den Reaktionsbedingungen der Polyaryläthersulfonherstellung substituierbaren arylgebundenen Halogensubstituenten, sind solche, deren Halogensubstituenten durch  
 20 elektronenanziehende Gruppen aktiviert sind; genannt seien beispielsweise 1,3,5-Tri-(4-chlorphenylsulfonyl)-benzol, 2,4,4'-Trichlor-diphenylsulfon, 1-Chlor-2,6-bis-(4-chlorphenylsulfonyl)-benzol. Die Aktivierung der Halogensubstituenten kann außer durch die Sulfonyl-Gruppe auch durch  
 25 andere elektronenanziehende Gruppen erfolgen, also solche mit einem positiven Sigma-Wert. (Vgl. Chem. Rev. 49 (1951) Seite 273 ff. und Quart. Rev. 12 (1958) 1 ff.); bevorzugt sind Substituenten, deren Sigma-Werte größer als +1 sind.

Außer der Sulfongruppe sind beispielsweise die Carbonyl- oder die Nitro-Gruppe oder die Cyan-Gruppe als elektronenziehende Gruppe für die Aktivierung der Halogenatome in den zur Verzweigung der aromatischen Polyaryl-  
5 äthersulfone geeigneten drei oder mehr als drei Halogen-  
substituenten tragenden Halogenarylverbindungen geeignet.

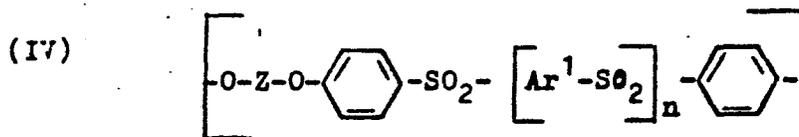
Weitere für die Synthese der Polyaryläthersulfone geeignete Bishydroxyverbindungen sind in den deutschen Offenlegungsschriften 1 545 106 und 1 932 067 genannt; weitere Bis-  
10 (4-halogenaryl)-Verbindungen deren Arylreste durch mindestens eine Sulfonylgruppe verbunden sind, sind beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift 1 932 067 genannt.

Von den zwei, drei oder mehr als drei-Hydroxylgruppen  
15 enthaltenden aromatischen Verbindungen abgeleitete Alkali-  
hydroxylate seien beispielsweise die entsprechenden Natrium-  
hydroxylate oder Kaliumhydroxylate genannt.

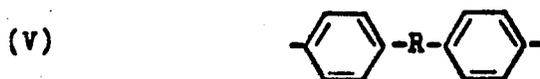
Weitere Einzelheiten der Herstellung der geeigneten verzweigten Polyaryläthersulfone sind obengenannten DT-OS  
20 2 305 sowie US-PS 3 960 815 zu entnehmen.

Zur Herstellung der aromatischen Polyaryläthersulfone kann man auch Mischungen der genannten Bis-(4-halogenaryl)-sulfone einsetzen. Ferner besteht die Möglichkeit, Mischungen von  
2 oder mehr aromatischen Dialkalibishydroxylaten mit den  
25 genannten Bis-(4-halogenaryl)-sulfonen umzusetzen, sowie  
auch zwei oder mehr der oben erwähnten Verzweigerkomponenten für die Synthese der erfindungsgemäßen, aromatischen Poly-  
aryläthersulfone mitzuverwenden.

Die verzweigten aromatischen Polyaryläthersulfone haben somit zweibindige Strukturelemente der Formel IV



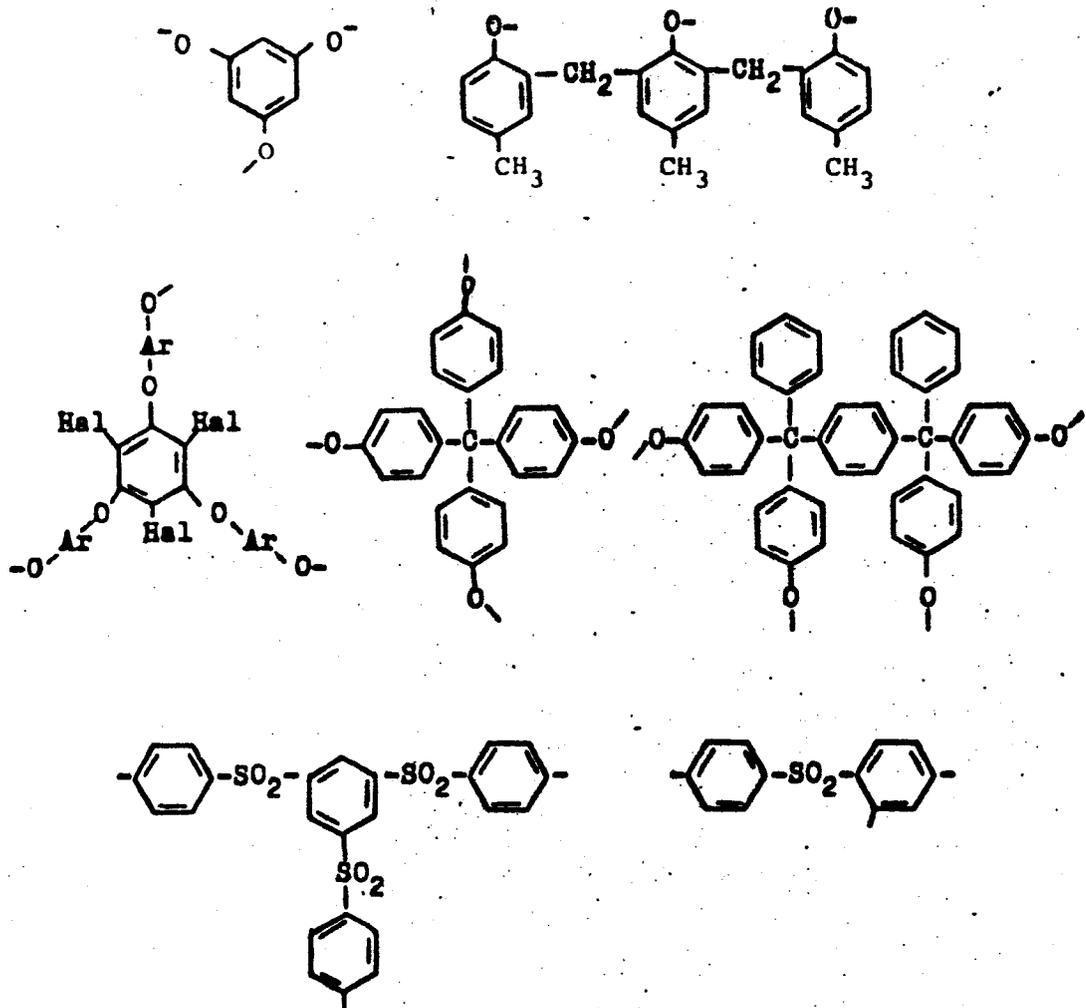
5 worin  $Ar^1$  die oben genannte Bedeutung hat,  $n$  0 oder 1 ist, Z einen *p*-Phenylenrest, *m*-Phenylenrest oder zweibindigen Rest der folgenden Formel (V)



entspricht, wobei R die oben genannte Bedeutung hat.

1.0 Die verzweigten aromatischen Polyäthersulfone enthalten außerdem in Mengen zwischen 0,01 Mol-% und 2 Mol-% aus dem Einbau der Verzweigerkomponenten resultierende Tris-  
hydroxylatreste oder Hydroxylatreste mit mehr als drei Hydroxylatgruppen und/oder drei- oder mehr als drei-bindige,  
15 aus den Halogenarylverbindungen, die drei oder mehr als drei unter den Reaktionsbedingungen der Polyaryläthersulfon-Herstellung substituierbare arylgebundene Halogen-  
substituenten besitzen, resultierende Arylverzweigerreste.

20 Als Hydroxylatverzweigerreste bzw. Arylverzweigerreste seien die folgenden, von den auf den Seiten 4 bis 6 beispielhaft genannten Verzweigerkomponenten abgeleiteten, drei- bzw. mehr als dreibindigen Reste bevorzugt genannt:



Die Definition der Symbole Hal und Ar in einer dieser  
 5 Formeln entspricht der für Formel III auf Seite 5 dieser  
 Anmeldung.

Erfindungsgemäß geeignete Polycarbonate sind die aromatischen Homopolycarbonate und aromatische Copolycarbonate, denen z.B. ein oder mehrere der folgenden Diphenole zugrunde liegen:

- 5                    Hydrochinon  
                      Resorcin  
                      Dihydroxydiphenyle  
                      Bis-(hydroxyphenyl)-alkane  
                      Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane  
 10                    Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide  
                      Bis-(hydroxyphenyl)-äther  
                      Bis-(hydroxyphenyl)-ketone  
                      Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide  
                      Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone  
 15                    *m,m'*-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole

sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen. Diese und weitere geeignete Diphenole sind z.B. in den US-Patentschriften 3 028 365, 2 999 835, 3 148 172, 3 271 368, 2 991 273, 3 271 367, 3 280 078, 3 014 891 und 2 999 846, 20 in den deutschen Offenlegungsschriften 1 570 703, 2 063 050, 2 063 052, 2 211 956, 2 211 957, der franz. Patentschrift, 1 561 518 und in der Monographie "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York, 1964" beschrieben.

Die aromatischen Polycarbonate können nach bekannten Verfahren 25 hergestellt werden, so z.B. nach dem Schmelzumesterungsverfahren aus Bisphenol und Diphenylcarbonat und dem Zweiphasengrenzflächenverfahren aus Bisphenolen und Phosgen, wie es in der obengenannten Literatur beschrieben ist.

Die aromatischen Polycarbonate können durch den Einbau geringer Mengen, vorzugsweise von Mengen zwischen 0.05 und 2.0 Mol-% (bezogen auf eingesetzte Diphenole), an drei- oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen; insbesondere solchen mit drei  
5 oder mehr als drei phenolischen Hydroxygruppen verzweigt sein.

Polycarbonate dieser Art sind z.B. in den deutschen Offenlegungsschriften 1 570 533, 1 595 762, 2 116 974, 2 113 347 und 2 500 092, der britischen Patentschrift 1 079 821 und der US-Patentschrift 3 544 514 beschrieben.

10 Die Gewichtsmittelmolekulargewichte der erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate sollen über 60000, vorzugsweise zwischen 65000 und 120000 und insbesondere zwischen 75000 und 95000 liegen. (Ermittelt aus der Intrinsic-Viskosität, gemessen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung).

Aromatische Polycarbonate im Sinne der Erfindung sind insbesondere  
15 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  
20 Mol-% aus anderen Diphenolen. (Die Molprozentage beziehen sich jeweils auf Gesamtmenge an einkondensierten Diphenolen).

Als andere Diphenole sind andere Bis-(hydroxyaryl)- $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -alkane als Bisphenol A sowie Bis-(hydroxyaryl)- $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ -  
25 cycloalkane geeignet, insbesondere Bis-(4-hydroxyphenyl)- $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -alkane und Bis-(4-hydroxyphenyl)- $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ -cycloalkane.

Als andere Diphenole sind beispielsweise Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan (Bisphenol F),  
2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-butan,  
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,  
5 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.

- 10 Erfindungsgemäß bevorzugte Copolycarbonate enthalten Bisphenol A und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan (Bisphenol Z).

Die erfindungsgemäßen Polyarylsulfon-Polycarbonat-Abmischungen können nach folgenden vier Verfahren hergestellt  
15 werden:

1. Durch gemeinsames Aufschmelzen des Polycarbonats und des Polyarylsulfons unter gleichzeitiger oder nachfolgender inniger Vermischung der Schmelze und anschließender Extrusion der homogenisierten Schmelze  
20 in einer geeigneten Apparatur.
2. Durch Aufschmelzen des Polyarylsulfons in einer geeigneten Apparatur und Eindosierung des Polycarbonats in die Schmelze des Polyarylsulfons, Homogenisierung und anschließende Extrusion des Gemisches  
25 in einer geeigneten Apparatur.

3. Durch Mischen der Lösungen des Polycarbonats und des Polyarylsulfons, Ausdampfen des Lösungsmittels unter Aufschmelzen der Mischung und gleichzeitige Extrusion.

5 4. Durch Zumischen einer Lösung des Polycarbonats zur Schmelze des Polyarylsulfons, Ausdampfen des Lösungsmittels unter Aufschmelzen des Polycarbonats, Homogenisierung der Schmelze und anschließende Extrusion in einer geeigneten Apparatur.

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

15 Als geeignete Apparaturen für die Herstellung der erfindungsgemäßen Abmischungen sind Walzen, Knet- und Schneckenmaschinen zu verstehen. Bevorzugte Apparaturen sind Schneckenmaschinen, insbesondere Zweiwel-  
schneckenmaschinen.

20 Die Herstellung der Extrusionsfolien aus den erfindungsgemäßen Abmischungen kann in bekannter Weise z.B. auf normalen, dem Stand der Technik gemäßen eingängigen Dreizonen-  
schnecken erfolgen, wobei die Verformung zu Folien sowohl über Breitschlitzdüsen zu Fachfolien, als auch über Folien-  
blasköpfen zu Blasfolien erfolgen kann.

25 Die erfindungsgemäßen Extrusionsfolien haben ein besonders vorteilhaftes Eigenschaftsbild, was sie beispielsweise für die Verwendung auf dem Elektrosektor geeignet macht.

Unter anderem besitzen die erfindungsgemäßen Extrusionsfolien eine hohe mechanische Festigkeit, eine hohe Beständigkeit gegen Spannungsrißkorrosion in der Hitze und gegenüber organischen Flüssigkeiten, eine hohe Wärmeformbeständigkeit und Dauerwärmebeständigkeit. Insbesondere sind sie durch ihre Beständigkeit gegen ungesättigte Polyesterharzlösungen ausgezeichnet.

Den erfindungsgemäßen Abmischungen können noch die in der Polycarbonat- und Polysulfon-Chemie bekannten Additive bzw. Füllstoffe zugesetzt werden.

Erwähnt seien in diesem Zusammenhang beispielsweise Farbstoffe, Pigmente, Entformungsmittel, Stabilisatoren gegen Feuchtigkeits-, 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:

80 Gew.-% eines verzweigten Polyarylsulfons, das durch Umsetzen von 0,25 Mol 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-Propan, mit 0,0025 Mol 2,6-Bis-(2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-4-methyl-phenol und 0,25375 Mol 4,4'-Dichlordiphenylsulfon hergestellt wurde (s. US-PS 3,960,815, Beispiel 1), mit einem  $\bar{M}_w$  von 30.000 und 20 Gew.-% eines Polycarbonates auf Basis Bisphenol A mit einem  $\bar{M}_w$  von 95.000 werden zusammen in einer 2-Wellenschnecke aufgeschmolzen, wobei die Zylindertemperaturen 340°C betragen. Die Schmelze wird als Strang ausgepreßt. Der Strang wird gekühlt und granuliert.

Das erhaltene Granulat wird auf einer Einwellenschnecke mit Entgasungszone aufgeschmolzen, und die Schmelze über eine Breitschlitzdüse ausgedrückt und über eine Chill-Roll-Anlage zu ca. 40 µm dicken Folien abgezogen. Die erhaltenen Eigenschaftswerte sind in nachfolgender Tabelle aufgeführt.

Beispiel 2:

Herstellung von Folien gem. Beispiel 1, jedoch unter Verwendung von 70 Gew.-% eines verzweigten Polyarylsulfons gem. Beispiel 1 und 30 Gew.-% eines Bisphenol-A-Polycarbonates, dessen  $\bar{M}_w$  75.000 beträgt. Die Eigenschaftswerte der erhaltenen Folie sind in nachfolgender Tabelle aufgeführt.

Beispiel 3: (Vergleichsbeispiel)

Die Polymeren gem. Beispiel 1 wurden gemeinsam in Methylenchlorid gelöst, wobei die Konzentration der Polymermischung in Methylenchlorid 17 Gew.-% beträgt. Die Lösung wurde nach Filtrieren und Entgasen in bekannter Weise auf Trommelgießmaschinen zu ca. 40 µm dicken Folien vergossen. Zur Entfernung des Restgehaltes an Lösungsmitteln wurde die erhaltene Folie bei 120°C nachgetrocknet. Die Eigenschaftswerte der Folie sind in nachfolgender Tabelle aufgeführt.

Beispiel 4: (Vergleichsbeispiel)

Aus 80 Gew.-% eines verzweigten Polysulfons gem. Beispiel 1 und 20 Gew.-% eines Bisphenol-A-Polycarbonats, dessen  $\bar{M}_w$  30.000 beträgt, wird ein Granulat gem. Beispiel 1 hergestellt und auf einer Einwellenschnecke mit Blaskopf zu ca. 60 µm dicken Folien verarbeitet.

Le A 18 262

Die Zylindertemperaturen betragen in der Einzugszone  $280^{\circ}\text{C}$  und in den folgenden Zonen  $310^{\circ}\text{C}$ . Die Düsentemperatur wurde ebenfalls auf  $310^{\circ}\text{C}$  eingestellt. Der Düsenpalt betrug  $0,8\text{ mm}$ . Der Schlauch wurde im Verhältnis  $1 : 4$  aufgeweitet. Die Abzugsgeschwindigkeit des Folienwicklers wurde so eingestellt, daß bei den gewählten Schneckendrehzahlen die gewünschte Foliendicke von  $60\text{ }\mu\text{m}$  erhalten wurde. Die Eigenschaftswerte der erhaltenen Folie sind in beiliegender Tabelle aufgeführt.

## TABELLE

Le A 18 262

	Folien aus				-	17
	Folie gemäß Beispielen	100 & Polysulfon gemäß Beispiel 1	100 & Polycarbonat $\bar{M}_w$ 30.000			
	1	2	3	4		
Zugfestigkeit (DIN 53455) (MPa)	95	105	85	80	100	10
Reißdehnung (DIN 53 455) (%)	110	110	90	100	100	120
Reißdehnung n. losecl. Lagerung in Toluol/n-Propanol 1:3 (%)	110	110	15	15	15	3
Beständigkeit gegenüber ungesättigten Polyesterharzen	beständig	beständig	nicht beständig	nicht beständig	nicht beständig	nicht beständig
Wärmeformbeständigkeit (VDE 0345. § 25) (°C)	192	193	185	178	194	155
Dauerwärmebeständigkeit (VDE 0304, Teil 2)	158	156	142	140	155	136

## Ausgangsprodukte

Beispiel zur Herstellung eines verzweigten Polysulfons  
mit einem Trisphenolzusatz von 1 Mol-%

57,075 g (0,25 Mol) 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-Propan und  
5 0,971 g (0,0025 Mol) 2.6-Bis-(2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-  
4-methyl-phenol werden in ein Metallgefäß eingewogen und  
in 500 ml Dimethylsulfoxid gelöst. Das Gefäß wird mit einem  
Gaseinleitungsrohr, einem Rührwerk, einem Thermometer, einem  
Rückflußkühler und einer mit Toluol gefüllten Wasserauffang-  
10 vorrichtung versehen. Dann wird ein langsamer Stickstoffstrom  
durch die Apparatur geleitet, um eine Inertgasatmosphäre zu  
erzeugen. Es werden 20,03 g (0,5 + 0,0075 Mol) Natriumhydro-  
xid in fester Form oder als konzentrierte wässrige Lösung hin-  
zugefügt und nach dem Lösen des Natriumhydroxids 150 ml To-  
15 luol eingetropt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wird 6  
Stunden auf eine Temperatur von 140 - 150°C erhitzt, wobei  
das im Reaktionsgemisch enthaltene und das bei der Phenolat-  
bildung entstehende Wasser kontinuierlich mit dem Toluol als  
Azeotrop in die Wasserauffangvorrichtung destilliert wird und  
20 sich dort abscheidet, während das Toluol wieder in das Reak-  
tionsgemisch zurückläuft. Ist alles Wasser aus dem Reaktions-  
system entfernt, leert man das Wasserauffanggefäß, destil-  
liert das Toluol ab und gibt bei einer Temperatur von 120 -  
140°C eine Lösung von 72,882 g (0,25 + 0,00375 Mol) 4,4'-  
25 Dichlordiphenylsulfon in 100 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid  
hinzu. Dann erhitzt man unter Rühren allmählich auf eine Re-  
aktionstemperatur von 150°C. Bei dieser Temperatur beläßt  
man die Reaktionsmischung 6 Stunden, wobei sich das bei der  
Kondensation entstehende Natriumchlorid schnell abscheidet.  
30 Nach Beendigung der Reaktion wird die abgekühlte Polymer-  
lösung in schnell gerührtes Wasser eingetragen, wobei sich  
das erhaltene Polyaryläthersulfon in fester Form abscheidet.  
Es wird abgenutscht, sorgfältig gewaschen und unter Vakuum  
getrocknet. Zur Reinigung wird das erhaltene Polysulfon in  
35 Methylenchlorid gelöst, filtriert und in einen Überschuß

- 19 -

schnell gerührten Methanols gegossen. Dabei scheidet sich das Polysulfon in weißen Flocken ab. Es wird abgenutscht und getrocknet.

Patentansprüche

- 5 1. Polyarylsulfon-Polycarbonat-Abmischungen aus 95 Gew.-% bis 30 Gew.-% verzweigten Polyarylsulfon und aus 5 Gew.-% bis 70 Gew.-% Polycarbonat mit einem  $\bar{M}_w$  (Gewichtsmittelmolekulargewicht) größer 60 000.
2. Abmischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das  $\bar{M}_w$  der Polycarbonatkomponente zwischen 65 000 und 120000 liegt.
- 10 3. Abmischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das  $\bar{M}_w$  der Polycarbonatkomponente zwischen 75 000 und 95 000 liegt.
- 15 4. Abmischungen gemäß Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 90 Gew.-% bis 60 Gew.-% verzweigtes Polyarylsulfon und 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% Polycarbonat enthalten.
5. Abmischungen gemäß Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 85 Gew.-% bis 70 Gew.-% an Polyarylsulfon und zwischen 15 Gew.-% und 30 Gew.-% an Polycarbonat enthalten.
- 20 6. Verwendung der Abmischungen gemäß Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Extrusionsfolien.
7. Extrusionsfolien erhältlich aus den Abmischungen der Ansprüche 1 bis 5.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 2)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch
	Keine Entgegenhaltungen. -----	
		C 08 L 81/06
		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 2)
		C 08 L 81/06 C 08 L 81/00 C 08 L 69/00
		KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
		X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Quellen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.	
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag	30-08-1978	DERAEDT