

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: **78100510.3**

⑤① Int. Cl.²: **C 08 L 81/06**

⑳ Anmeldetag: **26.07.78**

⑳ **Priorität: 04.08.77 DE 2735144**
09.12.77 DE 2755025

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)

④④ **Benannte Vertragsstaaten:**
DE FR GB NL

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

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

④⑤ **Polyarylsulfon-Polycarbonat-Abmischungen und ihre Verwendung zur Herstellung von Extrusionsfolien.**

⑤⑦ **Polyarylsulfon- Polycarbonat- Abmischungen aus 90**
Gew.-% bis 60 Gew.-% linearem Polyarylsulfon und 10
Gew.-% bis 40 Gew.-% Polycarbonat mit einem Mw (Ge-
wichtsmittelmolekulargewicht) grösser 80.000 und ihre Ver-
wendung zur Herstellung von Extrusionsfolien.

EP 0 000 733 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
PS-k1

Polyarylsulfon-Polycarbonat-Abmischungen und ihre Verwendung zur Herstellung von Extrusionsfolien

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Polyarylsulfon-Polycarbonat-Abmischungen aus 90 Gew.-% bis 60 Gew.-% linearem Polyarylsulfon und 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% Polycarbonat mit einem \bar{M}_w (Gewichtsmittelmolekulargewicht) größer 60 000.

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

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

15 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).

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 \bar{M}_w beispielsweise etwa 35000 beträgt (Beispiel 2 der DT-OS). Folien aus derartigen Mischungen zeigen jedoch eine starke Neigung zu Spannungsrißkorrosion.

Wird die in der DT-OS 17 19 244 bzw. US-PS 3.365.517 beschriebene Polycarbonatkomponente mit einem \bar{M}_w von 35.000 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 Eigenschaftswerte.

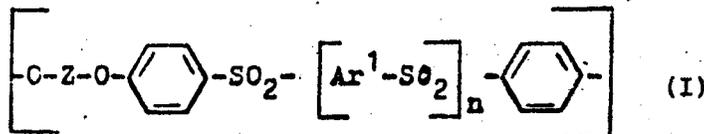
Demgegenüber war es überraschend, daß die erfindungsgemäßen Polyarylsulfon-Polycarbonat-Abmischungen Extrusionsfolien mit einem ausgezeichneten Eigenschaftsbild liefern, obwohl sie als Polycarbonatkomponente ein ohne Molekulargewichtsabbau nicht extrudierbares Polycarbonat enthalten und obwohl die Abmischungen nicht zur Herstellung von Gießfolien geeignet sind.

Erfindungsgemäß geeignete Polyarylsulfone sind grundsätzlich alle bekannten linearen aromatischen Polysulfone und Polyäthersulfone mit \bar{M}_w (Gewichtsmittelmolekulargewicht gemessen beispielsweise mittels Lichtstreuung) zwischen etwa 15000 und etwa 55000, vorzugsweise zwischen etwa 20000 und 40000.

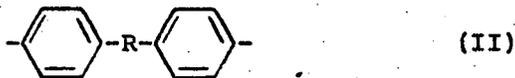
Derartige Polyarylsulfone sind in den folgenden Literaturstellen beispielsweise beschrieben:

in den bereits genannten DT-OS 1 719 244 und US-PS 3 365 517.

- 5 Vorzugsweise geeignete Polyarylsulfone sind die aus Bisphenolen und Dihalogenarylsulfonen erhältlichen der nachfolgenden Struktureinheiten der Formel (I)



- 10 worin Ar^1 einen Biphenylen- oder Oxibiphenylen-Rest, n 0 oder 1, Z einen p-Phenylene-Rest, m-Phenylene-Rest oder zweibindigen Rest der folgenden Formel (II)



- 15 entspricht, worin R einen zweiwertigen $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylen- bzw. Alkyliden-Rest, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -Cycloalkylen- bzw. Cycloalkylidenrest, $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ -Aralkylen- bzw. Aralkyliden-Rest oder $\text{C}_8\text{-C}_{12}$ -Arylen-bisalkyliden-Rest oder die Gruppierung -O- , -S- , -SO- , $\text{-SO}_2\text{-}$, -CO- oder eine einfache Bindung bedeutet.

Erfindungsgemäß geeignete Polycarbonate sind aromatische 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 μ, λ' -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.

25 Die aromatischen Polycarbonate können nach bekannten Verfahren 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 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 CH_2Cl_2 -Lösung).
- 15 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 Diphenolen. (Die Molprocente beziehen sich jeweils auf Gesamtmenge an einkondensierten Diphenolen).

- 25 Als andere Diphenole sind andere Bis-(hydroxyaryl)- C_1 - C_8 -alkane als Bisphenol A sowie Bis-(hydroxyaryl)- C_5 - C_6 -cycloalkane geeignet, insbesondere Bis-(4-hydroxyphenyl)- C_1 - C_8 -alkane und Bis-(4-hydroxyphenyl)- C_5 - 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.
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.

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, Knot- und Schneckenmaschinen zu verstehen. Bevorzugte Apparaturen sind Schneckenmaschinen, insbesondere Zweiwellenschneckenmaschinen.

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

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 linearen Polyarylsulfons, hergestellt durch Kondensation von 4,4'-Dichlordiphenylsulfon und Bis-2-(4-hydroxyphenyl)-Propan mit einem \bar{M}_w von 20.000 und 20 Gew.-% eines Polycarbonats auf Basis Bisphenol A mit einem \bar{M}_w von 95.000 werden
5 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
10 aufgeschmolzen, und die Schmelze über eine Breitschlitzdüse ausgedrückt und über eine Chill-Roll-Anlage zu ca. $40\ \mu\text{m}$ dicken Folien abgezogen. Die erhaltenen Eigenschaftswerte sind in nachfolgender Tabelle aufgeführt.

Beispiel 2:

15 Herstellung von Folien gem. Beispiel 1, jedoch unter Verwendung von 70 Gew.-% eines 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.

20 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. $40\ \mu\text{m}$
25 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)

30 Aus 80 Gew.-% eines 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. $60\ \mu\text{m}$ dicken Folien verarbeitet. Die Zylindertemperaturen betragen in der Einzugszone 280°C und in
35 den folgenden Zonen 310°C . Die Düsentemperatur wurde ebenfalls auf 310°C eingestellt. Der Düsenpalt betrug 0,8 mm. Der Schlauch wurde im Verhältnis 1 : 4 aufgeweitet. Die Abzugsgeschwindigkeit
Le A 18 261

- 10 -

des Folienwicklers wurde so eingestellt, daß bei den gewählten Schneckendrehzahlen die gewünschte Foliendicke von 60 μ m erhalten wurde. Die Eigenschaftswerte der erhaltenen Folie sind in beiliegender Tabelle aufgeführt.

TABELLE

Lg A 18 16

	Folie gemäß: Beispielen				Folie aus
	1	2	3	4	
Zugfestigkeit (n. DIN 53455 (MPa)	90	100	90	90	loc 3 Polycarbonat F _w 30.000. 80
Reißechnung (n. DIN 53455) (%)	100	110	90	90	loc 3 Polysulfon gemäß Beispiel 1 100
Reißechnung n. losecl. Lagerung in Toluol/n. Pro- panol 1:3 (%)	90	110	5	10	3
Beständigkeit gegenüber unge- sättigtem Polye- sterharz	beständig	beständig	unbeständig	unbeständig	unbeständig
Wärmeformbestän- digkeit (°C) VDE 0345 § 25)	190	190	180	130	150
Dauerwärmebe- ständigkeit (VDE 0304, Teil 12) (°C)	158	156	142	140	136

Patentansprüche

1. Polyarylsulfon-Polycarbonat-Abmischungen aus 90 Gew.-% bis 60 Gew.-% linearem Polyarylsulfon, und aus 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% Polycarbonat mit einem \bar{M}_w (Gewichtsmittelmolekulargewicht) größer 60.000.
5
2. Abmischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das \bar{M}_w der Polycarbonatkomponente zwischen 65 000 und 120 000 liegt.
3. Abmischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das \bar{M}_w der Polycarbonatkomponente zwischen 75 000 und 95 000 liegt.
10
4. Abmischungen gemäß Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 85 Gew.-% bis 70 Gew.-% lineares Polyarylsulfon und 15 Gew.-% bis 30 Gew.-% Polycarbonat enthalten.
15
5. Verwendung der Abmischungen gemäß Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Extrusionsfolien.
6. Extrusionsfolien erhältlich aus den Abmischungen der Ansprüche 1 bis 4.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ¹)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	Keine Entgegenhaltungen.		C 08 L 81/06
			RECHERCHIERTER SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			C 08 L 81/06 C 08 L 81/00 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
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	30-08-1978	DEBRAEDER	