

227058



2 MAR

227058

MEMORIA DESCRIPTIVA  
de una Patente de Invención a nombre de:  
FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
de nacionalidad alemana, domiciliada en  
LEVERKUSEN (Alemania); por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE SUSTANCIAS ARTIFICIALES TERMOPLASTICAS".-

... ..

Por el método propuesto de convertir en policarbonatos de elevado peso molecular los di-monooxiaril-alcanos gracias a su reacción con fosgeno, con ésteres del ácido bis-clorofórmico de las indicadas combinaciones dioxi o con los diésteres del ácido carboxílico (patente española 217.864), se ha abierto un nuevo campo de sustancias artificiales termoplásticas muy valiosas.

Como diésteres del ácido carboxílico puede emplearse para esto también bis-aril-alquil- o cicloalquil-carbonatos de los di-monooxiaril-alcanos según la solicitud de patente española 227.060.

Ahora bien, se ha descubierto que se obtienen sustancias artificiales termoplásticas análogas aunque con propiedades distintas muy convenientes para muchas aplicaciones cuando en

227058



15 los mencionados policarbonatos se condensan, además de los di-  
monooxi-aril-alcanos, también dioxicombinaciones alifáticas  
cicloalifáticas o aromáticas.

Los policarbonatos mixtos que pueden obtenerse de este  
modo poseen por ejemplo una tendencia a cristalizar menor  
20 que los policarbonatos obtenidos individualmente y por eso  
se prestan excelentemente para el vaciado de hojas más gruesas  
transparentes y para la producción de piezas moldeadas mayores  
mediante deformación plástica. Además los nuevos policarbonatos  
se distinguen generalmente por una mejor solubilidad en muchos  
25 disolventes orgánicos, por lo cual pueden también dado el caso  
emplearse en el ramo de las lacas y en la industria de las  
emulsiones. Frecuentemente pueden orientarse por estirado  
gracias a lo cual se mejoran las propiedades mecánicas y elás-  
ticas y también la resistencia a los productos químicos.

30 Por ejemplo un policarbonato mixto que se ha obtenido  
con el 80 % molar de 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-propano y 20 %  
molar de resorcina, constituye una sustancia artificial termo-  
plástica y elástica que a 230 - 250° se reblandece y en todas  
las cosas es bien soluble en hidrocarburos aromáticos y  
35 después de la elaboración partiendo de disoluciones o después  
de la deformación termoplástica, ya no cristaliza más. Con  
una relación en la mezcla de 90 % mol de 2,2-(4,4'-dioxidife-  
nil)-propano y 10 % mol de 2,6-dioxinaftalina se obtiene por  
ejemplo un policarbonato con un punto de reblandecimiento de  
40 unos 290°. Elevando la porción de la 2,6-dioxinaftalina a  
20 % mol sube el punto de fusión a más de 300°. Un policarbo-  
nato con un contenido de 50 % mol de 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-  
propano y 50 % mol de 2,2-(4,4'-dioxidiciclohexil)-propano  
posee frente al policarbonato de dioxidifenilpropano puro un



# 227058

45 punto de reblandecimiento algo más elevado, aunque propiedades  
de solubilidad esencialmente mejoradas, particularmente en  
hidrocarburos y ésteres aromáticos. La resistencia al desgarre  
de las hojas producidas con estos policarbonatos mixtos es unos  
20 % mayor que en las hojas que se han producido únicamente  
50 con 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-propano.

Como ejemplos de di-monooxiarilalcanos de la clase  
caracterizada pueden citarse el (4,4'-dioxidifenil)-metano,  
2,2-(4,4'-dioxidifenil)-propano, 1,1-(4,4'-dioxidifenil)-  
ciclohexano, 1,1-(4,4'-dioxo-3,3'-dimetil-difenil)-ciclohexano  
55 2,2-(2,2'-dioxo-4,4'-di-butyl-terc-difenil)-propano y 3,4-  
(4,4'-dioxidifenil)-hexano y 1,1-(4,4'-dioxidifenil)-1-fenil-  
etano; y también los derivados del metano que además de dos  
grupos oxiarilo llevan también un radical alquilo con por lo  
menos dos y un segundo radical alquilo con uno o varios átomos  
60 de carbono por ejemplo 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-butano, 2,2-  
(4,4'-dioxidifenil)-pentano, 3,3-(4,4'-dioxidifenil)-pentano  
2,2-(4,4'-dioxidifenil)-3-metil-butano, 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-  
hexano, 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-4-metil-pentano, 2,2-(4,4'-  
dioxidifenil)-heptano, 4,4-(4,4'-dioxidifenil)-heptano y  
65 2,2-(4,4'-dioxo-difenil)-tridecano.

Como ejemplos de dioxi-combinaciones que se han de emplear  
conjuntamente según el invento citaremos entre otros: etileno-  
glicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, polietilenoglicol,  
tiodiglicol, etilenoditiodiglicol, propanodiol-1,2 y los di-  
70 o poliglicoles obtenidos de óxido de propileno-1,2, propanodiol-  
1,3, butanodiol-1,3, butanodiol-1,4, 2-metilpropanodiol-1,3,  
pentanodiol-1,5, 2-etilpropanodiol-1,3, hexanodiol-1,6, octano-  
diol-1,8, 2-etilhexanodiol-1,3, decanodiol-1,10, quinita,



2 MAR 227058

75 ciclohexanodiol-1,2, o-, m-, p-xililenoglicol, 2,2-(4,4'-dioxi-  
diciclohexil)-propano, 2,6-dioxi-decahidronaftalina, hidroqui-  
nona, resorcina, pirocatequina, 4,4'-dioxidifenilo, 2,2'-dioxi-  
difenilo, 1,4-dioxinaftalina, 1,6-dioxinaftalina, 2,6-dioxi-  
naftalina, 1,2-dioxinaftalina, 1,5-dioxiantraceno, 1,4-dioxi-  
quinolina, alcohol 2,2'-dioxinaftil-1,1' y o-, m-, p-oxibencí-  
80 lico.

Los nuevos policarbonatos mixtos pueden obtenerse del mismo modo que los policarbonatos de estructura individual. Así por ejemplo ésteres del ácido bis-clorocarboxílico de dioxidiarilalcanos, dado el caso mezclas también de ésteres de  
85 ácido bis-cloro-carboxílico de dioxidiarilalcanos y/o de las dioxicombinaciones anteriormente descritas, dado el caso también se pueden policondensar con mezclas de estas dioxicombinaciones y de dioxidiarilalcanos. La condensación puede realizarse preferentemente en presencia de disolventes inerte-  
90 tes y de sustancias fijadoras de ácidos, por ejemplo aminas terciarias.

Otra forma de llevar a la práctica el presente procedimiento consiste en introducir fosgeno en una disolución o suspensión acuosa orgánica o en una acuosa alcalina, de las  
95 dioxicombinaciones descritas en mezcla con dioxidiarilalcanos dado el caso en presencia de disolventes inertes, como benzol, toluol, cloruro de metileno, dicloretano, dioxano y ciclohexano.

En las dos formas de ejecución del procedimiento es conveniente para acelerar la policondensación agregar a la mezcla  
100 de reacción combinaciones cuaternarias de amonio en forma de las bases libres o como sales.

227058



Finalmente también es posible producir los policondensados mixtos haciendo reaccionar dioxidiarilalcanos en mezcla con  
105 las dioxicombinaciones arriba descritas, dado el caso en presencia de catalizadores ácidos o básicos, con dialquil-o-diarilcarbonatos.

Convenientemente los catalizadores básicos preferentemente empleados se neutralizan en el decurso o hacia el final de  
110 la policondensación mediante adición de sustancias fijadoras de las bases a la masa fundida. Para esto se prestan de modo especial sustancias volátiles fijadoras de las bases, pues dado el caso puede eliminarse fácilmente de la masa fundida todo exceso de las mismas por evaporación o sublimación (patente española 227.059).

#### Ejemplo 1

A una disolución de 44,2 partes en peso de éster de ácido 2,2-bis-(4,4'-fenileno-clorocarbonato)-propano (1 mol) en 85 volúmenes de benzol (absoluto), se hacen llegar a gotas y  
120 agitando a 0° C y durante 30 minutos una disolución de 7,8 partes en peso de etilenoglicol (1/2 mol) en 25 volúmenes de piridina absoluta y 30 volúmenes de benzol. Después de un reposo de 20 horas a la temperatura del local se trata con agua se lava la disolución benzólica con ácido clorhídrico diluido y  
125 aguase seca sobre sulfato sódico. Después de eliminar el benzol por evaporación, queda una sustancia artificial transparente e incolora. Posée un intervalo de reblandecimiento de 196 a 200° y es soluble por ejemplo en éter, dioxano acetona ciclohexanona, éster acético y cloruro de metileno. El producto  
130 dada su buena solubilidad en éster y acetona se presta para laqueados. Forma películas duras y elásticas de buena resistencia.



# 227058

## Ejemplo 2

A una disolución de 17,65 partes en peso de éster de ácido  
135 2,2-bis-(4,4'-fenileno-clorocarbonato)-propano (1 mol) en  
130 vol de benzol (absoluto) se incorpora a gotas, agitando a  
0° C durante 30 minutos una disolución de 11,76 partes en peso  
de 2,2-(4,4'-dioxidiciclohexil)-propano (0,98 mol) en 130 vol  
de benzol (absoluto) y 12 partes en peso de piridina. Después  
140 de un reposo de 20 horas a la temperatura del local, se traba-  
ja como se ha descrito en el ejemplo 1. Después de concentrar  
por evaporación la disolución benzólica, queda una sustancia  
artificial clara e incolora. Posée un intervalo de reblandeci-  
miento de 255 a 257° y es soluble por ejemplo en dioxano, tetra-  
145 hidrofurano, acetona, ciclohexanona, toluol, éster acético y clo-  
ruro de metileno. A causa de su elevado punto de reblandecimiento  
y de su pequeña tendencia a cristalizar se presta el producto  
para artículos vaciados por inyección que se han de someter  
a esfuerzos térmicos. Los cuerpos moldeados poséen dureza, elas-  
150 ticidad y resistencia elevadas fijando poca agua y teniendo ex-  
celentes propiedades elásticas.

## Ejemplo 3

En una mezcla de 110,1 partes en peso de 2,2-(4,4'-dioxi-  
difenil)-propano (0,8 mol), 13,3 partes en peso de hidroquinona  
155 (0,2 mol), 0,12 partes en peso de ditionito sódico, 70,5 par-  
tes en peso de hidróxido sódico (2,9 mol) 700 partes de agua y  
600 partes en peso de cloruro de metileno se introducen en el  
espacio de 2 horas 71,5 partes en peso de fosgeno (1,20 mol) agi-  
tando y en una atmósfera de nitrógeno a 25°. Después de agregar  
160 3 partes en peso de cloruro de trietilbenzilamonio, la disolu-  
ción orgánica se convierte después de una hora en una pasta  
viscosa que después de diluir con cloruro de metileno, se  
lava con agua con ácido clorhídrico diluido y nuevamente

2  
27058



165 con agua. Después de eliminar por evaporación el cloruro de metileno queda una sustancia artificial transparente incolora. Posée un intervalo de reblandecimiento de 238 a 245° y es soluble por ejemplo en ciclohexanona, dicloretano, cloruro de metileno y dimetilformamida.

Ejemplo 4

170 En una mezcla de 68,8 partes en peso de 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-propano (0,6 mol), 56,1 partes en peso de 4,4'-dioxidifenil (0,4 mol), 0,12 partes en peso de ditionita sódica, 70,5 partes en peso de hidróxido sódico (2,9 mol) 700 partes de agua y 600 partes en peso de cloruro de metileno, se introducen en el espacio de 2 horas 71,5 partes en peso de fosgeno (1,2 mol) en atmósfera de nitrógeno, agitando y a 25°. Después de agregar 3 partes en peso de cloruro de trietilbenzilamonio, la disolución orgánica se convierte en una hora en una pasta viscosa. Se lava en la amasadora con agua, ácido sulfúrico diluido y nuevamente con agua, se tritura y se seca al vacío. El granulado cristalino secado tiene un intervalo de reblandecimiento de 265 a 270° y se disuelve por ejemplo en dioxano tetrahidrofurano cloruro de metileno y dimetilformamida.

Ejemplo 5

185 En una mezcla de 123,8 partes en peso de 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-propano (0,9 mol), 9,7 partes en peso de 2,6-dioxinaftalina (0,1 mol), 0,12 partes en peso de ditionito sódico 70,5 partes en peso de hidróxido sódico (2,9 mol) 700 partes de agua, 600 partes en peso de cloruro de metileno, se introducen en el espacio de 2 horas 71,5 partes en peso de fosgeno (1,2 mol) agitando en atmosfera de nitrógeno a 25° C. Después de agregar 3 partes en peso de cloruro de trietilbenzilamonio la disolución orgánica se torna muy viscosa en una hora.



# 227058

Después de diluir con cloruro de metileno se lava con agua,  
195 ácido clorhídrico diluido y nuevamente con agua, se seca sobre  
sulfato sódico y se concentra al vacío por evaporación. Queda  
una sustancia artificial incolora con un punto de reblandeci-  
miento de 290°, la cual es soluble por ejemplo en dioxano, ciclo-  
hexanona, dicloretoano, cloruro de metileno. Las hojas vaciadas  
200 con cloruro de metileno presentan propiedades mecánicas muy  
buenas y por su elevado punto de reblandecimiento se prestan  
de modo especial para hojas sometidas a esfuerzos térmicos.

## Ejemplo 6

En una mezcla de 110,1 partes en peso de 2,2-(4,4'-dio-  
205 xidifenil)-propano (0,8 mol), 19,3 partes en peso de 2,6-dioxi-  
naftalina (0,2 mol), 0,12 partes en peso de ditionito sódico  
70,5 partes en peso de hidróxido sódico (2,9 mol), 700 partes  
de agua y 600 partes en peso de cloruro de metileno, se intro-  
ducen en el espacio de 2 horas 71,5 partes en peso de fosgeno  
210 (1,2 mol) agitando en una atmósfera de nitrógeno a 25° C. Des-  
pués de agregar 3 partes en peso de cloruro de trietil-benzil-  
amonio se torna muy espesa la disolución orgánica después de  
unos 30 minutos. Se lava en la amasadora con agua, ácido sulfúri-  
co diluido y nuevamente con agua, se tritura y se seca al vacío.  
215 El granulado posee un punto de reblandecimiento de 300° y  
se disuelve por ejemplo en dioxano, tetrahidrofurano, ciclo-  
hexanona, toluol, dicloretoano y cloruro de metileno. Las ho-  
jas vaciadas con la disolución de cloruro de metileno pre-  
sentan propiedades mecánicas muy buenas y por su elevado punto  
220 de reblandecimiento se prestan de modo especial para ho-  
jas sometidas a esfuerzos térmicos.



# 227058

## Ejemplo 7

A una disolución de 17,7 partes en peso de éster del ácido 2,2-bis-(4,4'-fenileno-clorocarbonato)-propano (1/20 mol) y 6,9 partes en peso de p-xililenoglicol en 200 partes en peso de cloruro de metileno se hacen llegar a gotas agitando a 5° en el espacio de 45 minutos, 12 partes en peso de piridina absoluta. Después de un reposo de 20 horas a la temperatura del local se agita con agua, luego con ácido clorhídrico diluido y nuevamente con agua y se seca sobre sulfato sódico. Después de condensar por evaporación, se obtiene una sustancia artificial incolora, cuyo intervalo de reblandecimiento se halla entre 200 - 210° y la cual es soluble por ejemplo en benzol, toluol, cloroformo, cloruro de metileno y ciclohexanona. Las hojas vaciadas de las disoluciones alcanzan coeficientes de resistencia muy elevados.

## Ejemplo 8

En una mezcla de 91,2 partes en peso de 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-propano (0,4 mol), 11 partes en peso de resorcina (0,1 mol), 82 partes en peso de hidróxido sódico (2,05 mol) 900 partes de agua y 200 partes en peso de cloruro de metileno se introducen en el espacio de 2 horas 74 partes en peso de fosgeno (0,75 mol) agitando en atmósfera de nitrógeno a 25°. Después de agregar 2 partes en peso de cloruro de trietilbenzilemonio, se forma una pasta viscosa en el decurso de una hora. Esta se lava en la amasadora primeramente con agua, luego con ácido clorhídrico diluido y finalmente otra vez con agua, se tritura y se seca al vacío. Se obtiene una sustancia artificial incolora y elástica, soluble por ejemplo en benzol, toluol, cloruro de metileno, cloroformo y ciclohexanona y cuyo intervalo de reblandecimiento se encuentra en 230 a 250°.



227058

Por su pequeña tendencia a cristalizar se presta muy bien para la deformación termoplástica y para la producción de hojas.

255 Ejemplo 9

En una mezcla de 91,2 partes en peso de 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-propano (0,4 mol), 16 partes en peso de 1,6-dioxinaftalina (0,1 mol), 82 partes en peso de hidróxido sódico (2,05 mol) 900 partes de agua y 200 partes en peso de cloruro de metileno, se introducen en el espacio de 2 horas 74 partes en peso de fosgeno (0,75 mol) agitando en atmósfera de nitrógeno a 20°. Después de agregar 2 partes en peso de cloruro de trietilbenzilamonio, se forma en el decurso de 1;2 horas una pasta viscosa se elabora, como se ha indicado en el ejemplo 8 y se suministra una sustancia artificial incolora y elástica, soluble por ejemplo en benzol, toluol, cloruro de metileno, cloroformo y ciclohexanona y cuyo intervalo de reblandecimiento es de 240 a 260°. Por su pequeña tendencia a cristalizar se presta muy bien para la deformación termoplástica y para la producción de hojas.

270 Ejemplo 10

En una mezcla de 57 partes en peso de 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-propano (0,25 mol) 29,5 partes en peso de hexanodiol-1,6 (0,25 mol) 82 partes en peso de hidróxido sódico (2,05 mol) 900 partes de agua y 200 partes en peso de cloruro de metileno se introducen en el espacio de 2 horas 74 partes en peso de fosgeno (0,75 mol) agitando en atmosfera de nitrógeno a 25°. Después de agregar 2 partes en peso de cloruro de trietilbenzilamonie, se forma en el decurso de 1 a 2 horas una pasta viscosa. Esta se elabora como se ha indicado en el ejemplo 8.



2 MAR

227058

Se obtiene una sustancia artificial elástica e incolora, soluble por ejemplo en benzol, toluol, cloruro de metileno, cloroformo, y ciclohexanona, con un intervalo de reblandecimiento de 220 a 240° la cual se presta muy bien para la producción de hojas  
285 partiendo de la masa fundida o de disoluciones.

Ejemplo 11

Una mezcla de 32 partes en peso de 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-propano, 7,1 partes en peso de hexanodiol-1,6, 45,0 partes en peso de carbonato difenilico y 0,08 partes en peso de sal sódica  
290 del 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-propano se funden bajo nitrógeno.

La cantidad principal del fenol disociado se separa por destilación en el espacio de media hora a 170° y 60 torr. Se calienta otros 15 minutos bajo la presión de 15 torr a 170° C, durante 15 minutos a 200° C, se rebaja luego la presión a 0,2 torr  
295 y finalmente después de calentar durante 2 horas a 250° C, se obtiene una sustancia artificial incolora y bien transparente que posee un intervalo de reblandecimiento de 180 a 210° y se disuelve por ejemplo en cloruro de metileno, cloroformo y toluol. El producto permite elaborarse partiendo de la disolución o  
300 de la masa fundida, en cuerpos moldeados, como películas, fibras, cuerpos vaciados por inyección y por prensado. Los cuerpos moldeados por ejemplo las películas y fibras obtenidas de la disolución, pueden orientarse por estirado.

Ejemplo 12

305 47,7 partes en peso de 2,2-bis-(4,4'-fenileno-fenil-carbonato)-propano, 11,4 partes en peso de 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-propano, 5,5 partes en peso de resorcina y 0,008 partes en peso de la sal sódica del 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-propano se funden conjuntamente bajo nitrógeno. La cantidad principal del fenol  
310 se separa por destilación en el espacio de 3/4 horas a 190° bajo

- 12 - 227058

227058



60 - 15 torr de presión, se rebaja luego la presión a 0,2 torr y se termina la condensación calentando durante 3 horas a 270° C. El producto final es una sustancia artificial elástica e incolora, soluble por ejemplo en cloroformo, cloruro de metileno y cloruro de etileno, cuyo intervalo de reblandecimiento es de 210 a 240° y la cual se presta muy bien para la producción de películas, cuerpos vaciados por inyección y cuerpos prensados

315

### Ejemplo 13

La mezcla de 617 partes en peso de 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-propano, 34,5 partes en peso de hidroquinona, 675 partes en peso de difenilcarbonato y 0,08 partes en peso de la sal sódica del 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-propano se funde bajo atmosfera de nitrógeno. La cantidad principal del fenol disociado se separa por destilación en el espacio de una hora a 160 - 200° bajo una presión de 50 - 15 torr. Luego se calienta bajo una presión de 0,2 torr durante otra media hora a 200° y durante 3 horas a 270° C. La sustancia artificial incolora y transparente obtenida soluble por ejemplo en cloruro de metileno o cloroformo, posee un intervalo de reblandecimiento de 225 a 240° y puede elaborarse en hilos, hojas y otros cuerpos moldeados partiendo de disoluciones o de la masa fundida.

325

330

. - . N O T A . - .

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Procedimiento para la producción de sustancias artificiales termoplásticas por la conversión de dioxicombinaciones en policarbonatos macromoleculares, caracterizado porque se emplean mezclas de di-monooxiaril-alcanenos y dioxicombinaciones alifáticas, cicloalifáticas y/o aromáticas.

335





370 bién de ésteres del ácido bis-clorocarboxílico de dioxidiaril-  
alcanos y/o de las dioxicombinaciones citadas, con mezclas de  
estas dioxicombinaciones y de dioxidiarilalcanos.

5.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1  
a 4, caracterizado porque la condensación se realiza preferen-  
375 temente en presencia de disolventes inertes y de sustancias  
fijadoras de los ácidos, por ejemplo aminas terciarias.

6.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 2,  
caracterizado porque se lleva a la práctica introduciendo  
fosgeno en una disolución o suspensión acuosa orgánica o en una  
380 acuosa alcalina de las dioxicombinaciones descritas en mezcla  
con dioxidiarilalcanos, dado el caso en presencia de disolven-  
tes inertes, como benzol, toluol, cloruro de metileno, diclo-  
retano, dioxano y ciclohexano.

7.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1  
385 a 6, caracterizado porque para acelerar la policondensación se  
agregan a la mezcla de reacción combinaciones cuaternarias de  
amonio en forma de las bases libres o como sales.

8.- Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1  
a 4, caracterizado porque los policondensados mixtos se obtie-  
390 nen haciendo reaccionar con dialquil-o-diarilcarbonatos los  
dioxidiarilalcanos en mezcla con las dioxicombinaciones cita-  
das, dado el caso en presencia de catalizadores ácidos o bási-  
cos.

9.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 8,  
395 caracterizado porque los catalizadores básicos se neutralizan  
durante el desarrollo o hacia el final de la policondensación  
agregando sustancias fijadoras de las bases a la masa fundida,  
preferentemente sustancias fijadoras volátiles.

10.- PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE SUSTANCIAS ARTI-  
400 FICIALES TERMOPLASTICAS.

== 15 ==

227058

227058



MAR 2

Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria descriptiva que consta de quince hojas escritas a máquinas por una sola cara.

Madrid, 2 de Marzo de 1.956.

ANTONIO FERNANDEZ FERRAZ

A large, stylized handwritten signature in dark ink, written over the typed name.