

227059



227059

MEMORIA DESCRIPTIVA  
de una Patente de Invención a nombre de:  
FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
de nacionalidad alemana, domiciliada en  
LEVERKUSEN (Alemania); por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLICARBONATOS MACROMOLECULARES".

... ..

Para la obtención de poliésteres a partir de ácidos dicarboxílicos y de dioxicombinaciones pueden esterificarse los ácidos dicarboxílicos libres con dioxicombinaciones a temperatura algo alta con la separación de agua. Los productos generadores de películas y fibras de elevado peso molecular son difícilmente accesibles por este procedimiento. Por eso para la producción de poliésteres macromoleculares se prefiere reesterificar las dioxicombinaciones con ésteres de ácidos dicarboxílicos y oxicombinaciones volátiles a temperatura algo alta con disociación de la oxicombinación volátil.

Mientras que la esterificación puede también realizarse normalmente sin catalizadores con suficiente velocidad, la transformación estérea necesita en general catalizadores básicos. Con catalizadores ácidos dicha transformación estérea se desarrolla



15 solo con extraordinaria lentitud. En los procedimientos ordinarios de transformación estérea quedan los catalizadores agregados en el producto final.

Si en la transformación estérea de dioxicombinaciones alifáticas o aromáticas con diésteres de combinaciones volátiles  
20 alifáticas o aromáticas del ácido carboxílico se agregan catalizadores alcalinos, entonces por regla general no se obtienen productos macromoleculares que formen película y fibra, pues dichos catalizadores actúan sobre policarbonatos macromoleculares destruyéndolos.

25 Por eso se ha procedido ya iniciando la reacción de dioxicombinaciones alifáticas con carbonatos de oxicombinaciones monofuncionales en presencia de ácidos carboxílicos no volátiles y poco solubles en agua y una cantidad mayor de la equivalente de un metal alcalino, disolviendo el producto de bajo peso molecular  
30 primeramente formado en un disolvente, eliminando por extracción con ácido diluido por ejemplo ácido clorhídrico acuoso, el metal alcalino, pero no el ácido carboxílico y continuando luego, después de separar por destilación el disolvente, la reesterización hasta formar un producto macromolecular generador de películas  
35 y fibras.

Este procedimiento es extraordinariamente complicado. Además el ácido carboxílico agregado no soluble en agua y difícilmente volátil, queda en el poliéster de elevado peso molecular. Pero tanto los elementos básicos como los ácidos producen en la elaboración especialmente de policarbonatos de elevado punto de  
40 fusión y elevado peso molecular, una destrucción en la masa fundida, destrucción que se manifiesta por la formación de ácido carbónico gasiforme. Estas burbujas gaseosas hacen prácticamente imposible la obtención de cuerpos moldeados perfectos como  
45 películas, fibras y cerdas etc. a partir de la masa fundida. Los

227059<sup>2</sup>



cuerpos moldeados a partir de policarbonatos obtenidos de este modo presentan además una resistencia defectuosa respecto al agua, de modo especial a temperaturas algo altas.

Las dioxicombinaciones aromáticas pueden ciertamente, aun durante todo el proceso de transformación estérea en presencia de catalizadores básicos adecuados convertirse en el estado macromolecular generador de películas y fibras. Pero los catalizadores remanentes en el producto final producen también aquí en la elaboración una desintegración o destrucción que se desarrolla con la formación de ácido carbónico. Por eso al fundir se obtienen masas fundidas esponjosas o con burbujas que dificultan o hacen imposible toda elaboración.

Los cuerpos moldeados obtenidos de estas masas fundidas presentan una resistencia reducida a las temperaturas algo elevadas y al agua, especialmente a temperaturas algo altas.

Ahora bien, se ha descubierto que pueden superarse estas dificultades en la transformación estérea de dioxicombinaciones alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas con diésteres del ácido carboxílico con oxicombinaciones monofuncionales alifáticas o aromáticas o la policondensación de los dicarbonatos diaril, dialquil o diciticloalquílicos de los di-monooxiaril-alcanos solos o con dioxicombinaciones alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas en presencia de catalizadores ácidos de transformación estérea, según la patente española Nº 217.864 y la solicitud de patente 227.058, cuando estos catalizadores básicos se neutralizan hacia el final de la transformación estérea gracias a agregar a la masa fundida sustancias fijadoras de las bases.

El procedimiento según el invento puede aplicarse ventajosamente para la producción de policarbonatos partiendo por



227059

75 ejemplo de dioxicombinaciones alifáticas, como dietilenoglicol, trietilenoglicol, polietilenoglicol, tiodiglicol, y los di- o poliglicoles obtenidos de óxido de propileno-1,2, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, octanodiol-1,8, decanodiol-1,10, m-, p-xililenoglicol; de dioxicombinaciones cicloalifáticas, 80 como quinita, 2,2-(4,4'-dioxidiciclohexil)-propano y 2,6-dioxidecahidronaftalina; de dioxicombinaciones aromáticas, como hidroquinona, resorcina, 4,4'-dioxidifenilo, 1,4-dioxinaftalina, 1,6-dioxinaftalina, 2,6-dioxinaftalina, 1,5-dioxiantraceno y m-, p-oxibenxolalcohol o mezclas de estas dioxicombinaciones, espe- 85 cialmente de di-monooxiaril-alcanos, como (4,4'-dioxidifenil)-metano, 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-propano, 1,1-(4,4'-dioxidifenil)-ciclohexano, 1,1-(4,4'-dioxidifenil)-3,3'-dimetildifenil)-ciclohexano, 3,4-(4,4'-dioxidifenil)-hexano, 1,1-(4,4'-dioxidifenil)-1-fenil-etano, 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-butano, 2,2-(4,4'-dioxidifenil)- 90 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 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-tri-decano.

95 Como diésteres del ácido carboxílico adecuados para la transformación estérea con oxicombinaciones monofuncionales, se emplean: diésteres alifáticos como carbonato de dietilo, de dipropilo, de dibutilo, de diamilo, de dioctilo, de metiletilo, de etilpropilo y etilbutilo, diésteres cicloalifáticos, como 100 carbonato de dicitclohexilo y de dicitclopentilo, aunque preferentemente ésteres diarílicos, como carbonato de difenilo y de ditoluido, y además carbonato de metilciclohexilo, de etilciclohexilo, de metilfenilo, de etilfenilo y de ciclohexilfenilo.

Dado el caso también se puede partir de combinaciones como



105 dicarbonatos diaril, dialquil ó dícicloalquílicos de los  
di-monooxiaril-alcanos, que sufren transformación estérea  
calentandolos por si solos con disociación del correspondiente  
diéster del ácido carboxílico o calentandolos con dioxicom-  
binaciones disociandose las oxicombinaciones monofuncionales  
110 por ejemplo siguiendo el procedimiento de la patente española  
Nº 227.060.

Como catalizadores básicos pueden agregarse: metales alcalinos, como litio, sodio, potasio; metales terreoalcalinos como magnesio, calcio y bario, alcoholatos de los metales alcalinos  
115 o terreoalcalinos, como metilato sódico, etilato cálcico; fenolatos, como fenol-sodio, sales sódicas de dimonooxiarilalcanos, hidruros de los metales alcalinos y alcalinoterreos, como hidruro de litio, hidruro de calcio; óxidos de los metales alcalinos y alcalinoterreos, como óxido de litio, óxido de sodio;  
120 amidas de los metales alcalinos y alcalinoterreos, como sódioamida, calcioamida; sales de reacción básica de los metales alcalinos y alcalinoterreos con ácidos orgánicos o inorgánicos, como acetato sódico, benzoato sódico y carbonato sódico.

Para neutralizar estos catalizadores básicos se puede introducir según el invento un gran número de sustancias orgánicas o  
125 inorgánicas fijadoras de las bases, por ejemplo sulfoácidos aromáticos, como ácido p-toluolsulfónico, halogenuros de ácido orgánico, como cloruro de ácido estearílico, cloruro de ácido butírico, cloruro de benzoilo y sulfocloruro de toluol; ésteres  
130 orgánicos de ácido clorocarboxílico, como éster del ácido fenilclorofórmico, éster del ácido clorofórmico del 4-oxidifenilo, ésteres del ácido bis-cloroformico de los di-monooxiarilalcanos; sulfatos dialquílicos, como sulfato de dimetilo y

227059<sup>2</sup>



135 sulfato de dibutilo, clorocombinaciones orgánicas como cloruro  
de benzilo y  $\omega$ -cloracetofenona, como sales ácidas de ácidos  
inorgánicos polibásicos, como disulfato de amonio. Se prestan  
muy bien sustancias fijadoras de las bases, volátiles a las  
temperaturas de transformación estéreas a vacío elevado, pues  
en ellas puede eliminarse de modo sencillo de la masa fundida  
cualquier posible exceso sobre los catalizadores básicos que  
140 hay que neutralizar. A este grupo corresponden, de las sustancias  
antes citadas, por ejemplo el sulfato de dimetilo, el éster  
fenílico del ácido clorofórmico, y cloruro de benzoilo.

Para llevar a la práctica el procedimiento se inicia la  
transformación estérea de las dioxicombinaciones con los di-  
145 ésteres de oxicombinaciones monofuncionales del ácido carbo-  
xílico o la policondensación de los carbonatos fenílico-alqui-  
lífico o cicloalquílico de los di-monooxiaril-alcanos con los  
citados catalizadores básicos como de ordinario, preferentemente  
a temperaturas entre 50 y 330°, de modo especial entre 100 y  
150 300° y separando por destilación las oxicombinaciones volátiles  
o el carbonato neutro de la monooxicombinación a temperatura  
elevada, preferentemente al vacío e introduciendo nitrógeno se  
continúa hasta que se alcance el grado de condensado perseguido  
o aproximadamente este grado. Ahora se introducen en la masa  
155 fundida viscosa las sustancias fijadoras de las bases. Esto  
puede realizarse por ejemplo introduciendo en dicha masa la  
cantidad suficiente exactamente pesada para neutralizar los  
catalizadores básicos o introduciendo en la misma masa en forma  
de vapor sustancias volátiles fijadoras de las bases, dado el  
160 caso juntamente con un gas indiferente vehículo, por ejemplo  
nitrógeno. Con las sustancias volátiles fijadoras de las bases



227059

puede introducirse un exceso sobre la cantidad empleada del catalizador básico, el cual puede luego eliminarse mediante vacío.

165 Después de la neutralización del catalizador puede continuarse, si es necesario, la transformación estérea todavía en un grado limitado para conseguir un peso molecular perseguido.

Después de terminada la policondensación, la masa fundida formada del policarbonato puede convertirse del modo usual en  
170 granulado, o directamente en cuerpos moldeados, como películas, fibras cerdas etc. Los policarbonatos obtenidos permiten seguir trabajándose en la masa fundida sin que se presenten burbujas de ácido carbónico provocadas por descomposición y no presentan desprendimiento de ácido carbónico aún cuando se calienten du-  
175 rante algún largo tiempo sobre su punto de fusión. Los cuerpos moldeados obtenidos de las masas fundidas se distinguen por una especial estabilidad contra temperaturas elevadas, aún en presencia de agua.

Ejemplo 1

180 Una mezcla de 40 partes en peso de hexanodiol-(1,6), 42 partes en peso de carbonato de dietilo y 0,003 partes en peso de etilato sódico se calienta durante media hora agitando y con reflujo haciendo pasar por encima una corriente de nitrógeno, a 100 - 130°. El alcohol etílico separado en la transformación es-  
185 térea se destila y separa por una columna. Después de agitar durante otras 3 horas a 200° bajo una presión de 30 torr se neutraliza el etilato sódico empleado como catalizador introduciendo y agitando en la masa fundida 0,1 partes en peso de éster fenílico del ácido clorofórmico. Luego se termina la condensación  
190 en tres horas bajo una presión de 0,5 torr calentando a 250°. El medio neutralizador en exceso se elimina por destilación. Se obtiene una masa fundida viscosa que se solidifica en un cuerpo

227059



195 incoloro, polímero elevado que posee el coeficiente  $K = 65,4$  medido en m-cresol y que permite elaborarse en hilos y películas extensibles a partir de la masa fundida. El punto de reblandecimiento se encuentra en unos  $60^{\circ}$ .

Ejemplo 2

200 Una mezcla de 45,6 partes en peso de 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-propano, 47,1 partes en peso de carbonato de difenilo y 0,008 partes en peso de hidruro de litio se funde a  $110 - 150^{\circ}$  agitando en una atmósfera de nitrógeno. El fenol disociado se separa luego por destilación, a temperatura más alta hasta  $210^{\circ}$  y a una presión de 20 torr. Luego se rebaja la presión a 0,2 torr y la temperatura se eleva durante una hora a  $250^{\circ}$  y durante otras dos horas a  $280^{\circ}$ . Hacia el final de la condensación se neutraliza el catalizador introduciendo en la masa fundida 0,05 partes en peso de sulfato de dimetilo y agitando. El exceso de medio neutralizador se elimina luego calentando más al vacío. Se obtiene una masa fundida muy viscosa que se solidifica en una sustancia termoplástica que funde a  $240^{\circ}$  y que se presta por ejemplo para la producción de cuerpos por vaciado de inyección y de fibras, cerdas, pelos y películas, orientables por estirado, partiendo de la masa fundida o de la disolución, por ejemplo en cloruro de metileno. El coeficiente  $K$  medido en m-cresol es 51. Las masas fundidas de la sustancia artificial resisten temperaturas de elaboración superiores a  $300^{\circ}$  sin descomponerse y sin desprender ácido carbónico. Los cuerpos moldeados obtenidos de la masa fundida resisten durante largo tiempo temperaturas elevadas, aun en presencia de agua.

220 Ejemplo 3

Una mezcla de 550 partes en peso del carbonato bis-fenílico



227059

del 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-propano, 228 partes en peso de  
2,2-(4,4'-dioxidifenil)-propano y 0,015 partes en peso de la  
sal sódica del 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-propano se funde agitando  
225 y pasando por encima nitrógeno. A temperaturas entre 120 y 200°  
se separa por destilación a 20 torr el fenol disociado. Luego  
calentando otras 3 horas a 280° bajo una presión de 0,5 torr  
se obtiene una masa fundida muy viscosa. Ahora el álcali con-  
tenido en el catalizador se neutraliza agregando a la masa  
230 fundida 0,3 partes en peso de sulfato de dimetilo y se elimina  
al vacío el exceso de medio neutralizador. Se obtiene una masa  
fundida incolora muy viscosa que al enfriarse se solidifica en  
una sustancia artificial con un coeficiente K medido en m-cresol  
de 53 y con las propiedades descritas en el ejemplo 1.

235 Ejemplo 4

Una mezcla de 550 partes en peso de 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-  
butano, 650 partes en peso de carbonato de difenilo y 0,025  
partes en peso de la sal potásica del 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-  
propano se funde agitando a 120° bajo una corriente de nitróge-  
240 no. El fenol que en la reesterificación se disocia se separa  
por destilación prácticamente por completo a una temperatura de  
la masa fundida entre 120 y 180° en el decurso de 30 minutos a  
20 torr. Siguiendo agitando y calentando a 280° con 0,5 torr  
se termina la policondensación. El álcali contenido en el ca-  
245 talizador se neutraliza introduciendo en la masa fundida 0,8  
partes en peso de sulfato de dimetilo en forma de vapor con  
nitrógeno como gas soporte. Luego se agita otra media hora a  
0,5 torr y 280° la masa fundida con lo cual se separa por des-  
tilación el sulfato de dimetilo en exceso. Se obtiene un poli-  
250 carbonato de K 48, medido en m-cresol que funde a 210° y que  
permite elaborarse partiendo de la masa fundida, sin separación  
del ácido carbónico, a temperaturas superiores a 300° en cuerpos



255 vaciados por inyección, en fibras, películas, etc., estirables. Los cuerpos moldeados del policarbonato presentan una resistencia extraordinaria a las temperaturas elevadas aun en presencia de humedad.

Ejemplo 5

260 Una mezcla de 45 partes en peso de 2,2-(4,4'dioxidifenil)-propano, 50 partes en peso de di-*o*-cresilcarbonato, 0,007 partes en peso de hidruro de calcio y 0,01 partes en peso de benzoato sódico se funde agitando bajo corriente de nitrógeno. La cantidad principal del fenol disociado se elimina por destilación a temperaturas de 240 - 200° con 20 torr. Después de calentar otras tres horas a 280° y 0,5, torr se introducen en 265 la masa fundida obtenida muy viscosa, 0,1 partes en peso de bisulfato de amonio. Luego se sigue agitando otra media hora a 280° y 0,5 torr, eliminandose el bisulfato amónico en exceso. Se obtiene una masa fundida muy viscosa de un policarbonato con un K = 49, medido en *m*-cresol y con las propiedades indicadas 270 en el ejemplo 2.

. - . N O T A . - .

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Procedimiento para la obtención de policarbonatos macromoleculares generadores de fibras y películas por re-esterificación de diésteres del ácido carboxílico con dioxi- 275 combinaciones en presencia de catalizadores básicos, caracterizado porque los catalizadores se neutralizan en el decurso preferentemente hacia el fin, de la policondensación gracias a agregar a la masa fundida sustancias fijadoras de las bases.

227059



280 2.- Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1,  
caracterizado porque se emplean sustancias volátiles fijadoras  
de las bases y dado el caso todo exceso de las mismas se elimi-  
na de la masa fundida por evaporación o sublimación.

3.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLICARBONATOS  
MACROMOLECULARES.

285 Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria  
Descriptiva que consta de once hojas escritas a máquina por  
una sola cara.

Madrid, 2 de Marzo de 1.956

ANTONIO FERNANDEZ PASQUA  
P.T.