



254 149

12 DIC

254 149

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

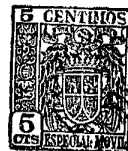
... ..

Es ya conocida la práctica de hacer reaccionar policonbinaciones aromáticas, en particular combinaciones de dióxido por ejemplo hidroquinona, resorcina, dioxidifenilo, dioxidiarilalcanos, dioxidiaril-éter- dioxidiaril-sulfuros, dioxidiaril-sulfonas, dioxidiaril-sulfóxidos y dioxidiaril-cetonas, por ejemplo con esterés alkenil clorados del ácido carbónico, tales como éster alil clorado del ácido carbónico en la relación molar de 1 : 2 en forma de los correspondientes dialkenilcarbonatos de las combinaciones de dióxido. Estos bicarbonatos no saturados son susceptibles de polimerización por calentamiento, y en caso dado, bajo el efecto de catalizadores y, por lo mismo, endurecibles. Debido al tratamiento con mallas muy estrechas, los productos de polimerización son francamente quebradizos, puesto que cada grupo de ácido carbónico corresponde a un grupo polimerizable. Además su adherencia sobre bases es reducida.

5

10

15



- 2 -

254149

20 Por otra parte, los policarbonatos macropolímeros los cuales pueden ser obtenidos por reacción de combinaciones aromáticas de dióxido de la clase mencionada, eventualmente mezcladas con dioxicombinaciones alifáticas o cicloalifáticas con derivados del ácido carbónico, en particular diésteres y fosgeno, en la relación molar de 1 : 1 aproximadamente, son termoplásticos, es decir, no endurecibles. Como tales poseen excelentes propiedades para muchas aplicaciones pero para
25 otros usos, por ejemplo para la confección de artículos prensados, para el empleo como aglutinantes y masillas y, sobre todo en la técnica de barnices, en donde se prefieren materias plásticas endurecibles, tales policarbonatos termoplásticos son poco apropiados. En cuanto a su aplicación como materia
30 prima para barniz, hay que añadir principalmente que con los mismos, debido a su elevada viscosidad de disolución solo se pueden preparar disoluciones de barniz relativamente diluidas. En estos policarbonatos, la adherencia sobre bases tampoco responde a veces a todos los requerimientos.

35 Con el presente invento se llena ahora el vacío que existía entre los policarbonatos monómeros endurecibles conocidos hasta ahora y los policarbonatos macropolímeros no endurecibles, y se conservan en gran manera las ventajosas propiedades, sobre todo la dureza y elasticidad, la reducida capacidad de absorción de agua, la gran estabilidad a la saponificación y la capacidad de resistencia contra muchos productos
40 químicos, lo que se ve complementado principalmente por una buena capacidad adherente sobre las bases.

45 El invento consiste en hacer reaccionar los policarbonatos de polímeros bajos hasta medianos sobre la base de las combinaciones aromáticas de dióxido, eventualmente con un conte-



- 3 -

254149

nido de restos de combinaciones alifáticas o/y cicloalifáticas de dióxido, con grupos finales libres de hidróxidos con epiclorhidrina en presencia de agentes enlazantes de cloruro de hidrógeno y medios de dispersión o disolventes, y obtener de esta manera policarbonatos de polímeros bajos hasta medianos con un grado medio de polimerización, por lo general entre 1 y, sobre todo 5 y 20 aproximadamente, con grupos finales de epóxido susceptibles de humectación.

Estos epoxipolicarbonatos son, según sea su composición especial resinas blandas hasta duras, claras, transparentes, a veces también opalinas por cristalización, las cuales dan por resultado masas fundidas de baja o mediana viscosidad, y con una serie de disolventes por ejemplo cloruro de metileno, cloroforno, cloruro de etileno, benzol, toluol, dioxano, tetrahydrofurano, acetato de etilo, acetona, ciclohexanona y dimetilformamida, unas soluciones relativamente concentradas de baja o media viscosidad, y mediante la adición de endurecedores básicos o ácidos, por ejemplo hidroxidos alcalinos, aminas, amidas u ácidos policarboxílicos o anhídridos de poliácidos, pueden ser traspasadas a temperatura ambiente o a elevada temperatura a productos humedecidos, insolubles e infusibles con excelentes propiedades. Estan particularmente indicados, por ejemplo como agentes de recubrimiento, principalmente en forma de barnices, como masas aglutinantes, adhesivas y en forma de masilla, como resinas fundidas y para la fabricación de materiales esponjosos.

Los policarbonatos lineales de polímeros bajos hasta medianos con grupos finales libres de hidróxidos pueden ser obtenidos según métodos en si ya conocidos, por reacción de derivados del ácido carbónico, en particular diésteres alifáticos o aromáticos del ácido carbónico y fosgeno, con un exceso más o



80 menos grande de combinaciones aromáticas de dióxido, eventualmente en mezcla con combinaciones alifáticas y cicloalifáticas de dióxido.

Según el invento se les disuelve o dispersa en un disolvente o en una mezcla de disolventes, y se agrega epiclorhidrina y un agente enlazante del ácido clorhídrico, por ejemplo lejía alcalina.

85 Para ello es posible y ventajoso conservar unas temperaturas relativamente bajas entre unos 20 y 70°. De este modo, los grupos finales de hidróxidos de los policarbonatos pueden ser transformados de preferencia en grupos finales sanos de epóxido, a diferencia de la preparación usual de las
90 conocidas resinas de epóxido, en donde la epoxidización se realiza, de ordinario, entre temperaturas de unos 70 y 100°, con lo cual sigue reaccionando un número más o menos grande de grupos de epóxido y, por lo mismo, no se le tiene ya disponible para un endurecimiento posterior de las resinas.

95 Según se ha descubierto después, una forma de ejecución particularmente ventajosa del procedimiento sugerido por el invento, consiste en agregar la preparación de los policarbonatos de polímeros bajos hasta medianos según el procedimiento de fosgenización inmediatamente después de la epoxidación.
100 En forma de por sí ya conocida se disuelve una o varias combinaciones aromáticas de dióxido, eventualmente con la adición simultánea de una cantidad adecuada de una o varias combinaciones alifáticas o cicloalifáticas de dióxido, por ejemplo en una amina terciaria, tal como piridina, o de preferencia en
105 una lejía alcalina acuosa, convenientemente bajo adición de un disolvente orgánico, por ejemplo cloruro de metileno, y se introduce fosgeno. Al mismo tiempo se agrega epiclorhidrina a la



254149

mezcla reaccionante. Para esto son también particularmente convenientes las temperaturas entre 20 y 70°. De esta manera y en una sola operación policarbonatos muy uniformados de polímeros bajos hasta medianos, con grupos finales de epóxido.

Entre las combinaciones aromáticas de dióxido mencionadas ya al principio que son apropiadas para la preparación de los policarbonatos, se pueden citar principalmente, a título de ejemplo, las siguientes:

Hidroquinona, 2,3,5,6-tetraclorhidroquinona, resorcina, 1,4-dioxinaftalina, 2,6-dioxinaftalina, 4,4'-dioxidifenilo, 4,4'-dioxidifenilmetano, 1,1-(4,4'-dioxidifenil)-etano, 1,2-(4,4'-dioxidifenil)-etano, 1,1-(4,4'-dioxidifenil)-propano, 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-propano, 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-3,3'-5,5'-tetraclordifenil)-propano, 2,2-(2,2'-dioxidifenil-5,5'-dimetil-difenil)-propano, 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-butano, 1,1-(4,4'-dioxidifenil)-butano, 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-pentano, 3,3-(4,4'-dioxidifenil)-pentano, 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-heptano, 1,1-(4,4'-dioxidifenil)-ciclopentano, 1,1-(4,4'-dioxidifenil)-ciclohexano, 4,4'-dioxitri-fenil-metano, 1,1,1-(4,4'-dioxitri-fenil)-etano, 4,4'-dioxidifenileter, 4,4'-dioxidifenilsulfuro, 4,4'-dioxidifenil-3,3'-dimetil-difenil-sulfuro, 4,4'-dioxidifenil-sulfóxido, 4,4'-dioxidifenil-sulfona, 4,4'-dioxidifenil-3,3'-dimetil-difenil-sulfona, y 4,4'-dioxidifenil-benzofenona.

Las combinaciones alifáticas o cicloalifáticas a emplear eventualmente al mismo tiempo, son por ejemplo:

Etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polidietilenglicol, tiodiglicol, etilenditiodiglicol, propandiol-1,3, butandiol-1,3, butandiol-1,4, 2-metilpropandiol-1,3, pentandiol-1,5, 2-etilpropandiol-1,3, hexandiol-1,6, octandiol-1,8, 2-etilhexandiol-1,3, decandiol-1,10, quinita, ciclohexandiol-1,2, o-xililenglicol y m-xililenglicol, p-xililenglicol, 2,2-(4,4'-



254149

140

dioxidiciclohexil)-propano, 4,4'-dioxidiciclo-hexilmetano y 2,6-dioxidecahidronaftalina.

Ejemplo 1.

145

Una mezcla de 228 g de 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-propano 143 g de difenilcarbonato y 20 mg de sal sódica del dioxidifenilpropano se calientan aumentando escalonadamente la temperatura desde 155° hasta 250 ° y disminuyendo la presión desde 100 hasta 12 Torr, hasta que se hayan separado 130 g de fenol. Se obtiene un policarbonato amarillento, de bajo peso molecular, con un punto de reblandecimiento de 90 - 95°.

150

73,5 g de este policarbonato se disuelven en una mezcla de 100 cm³ de cloruro de metileno y 100 cm³ de 2 n lejía de sosa y a 40 - 45° se les hace reaccionar con 12 g de epiclorhidrina. Después de una reacción de cuatro horas se separa la capa acuosa, la capa no acuosa se neutraliza con ácido acético, se la seca pasando por carbonato potásico y se la concentra por evaporación. Se obtiene una resina amarillenta con punto de reblandecimiento de 80 - 85° con un índice de epóxido de 1,22. Por calentamiento con 0,2 partes de anhídrido de ácido ftálico hasta 170° se obtiene un producto insoluble, infusible y viscoso.

155

Ejemplo 2

160

Una solución de 57 g de 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-propano en 375 cm³ de 2 n lejía de sosa se mezcla con 100 cm³ de cloruro de metileno y se calienta hasta 40°. En esta mezcla se introducen en el transcurso de 1½ horas 24,75 g de fosgeno, mientras que al mismo tiempo se van añadiendo a gotas 18,5 g de epiclorhidrina. A continuación se conserva una temperatura de 42° durante 3 horas. Acto seguido se separa la capa acuosa, a la capa no acuosa

165



- 7 -

254149

170 se la diluye con cloruro de metileno y se la acidula débilmente agitándola con ácido acético diluido. Después de secar a través de carbonato potásico y de evaporar el disolvente, se obtiene una resina clara, transparente con punto de reblandecimiento de 81 - 85^o y un índice de epóxido de 1,90. Si se calienta la resina con 0,3 partes de anhídrido de ácido ftálico durante 1 hora hasta 170^o, se obtiene un producto infusible e insoluble.

Ejemplo 3

175 En una solución calentada hasta 40^o de 57 g de 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-propano en 300 cm³ de 2 n lejía de sosa, a la que se le han agregado 100 cm³ de cloruro de metileno, se introducen en el transcurso de 1 1/4 horas 14,85 g de fosgeno, mientras que al mismo tiempo se van añadiendo paulatinamente 18,5 g de epiclorhidrina. Después de seguir calentando hasta 40^o durante otras tres horas se separa la capa acuosa, a la capa no acuosa se la diluye con cloruro de metileno y se la acidula ligeramente con ácido acético diluido. A la solución de cloruro de metileno se la seca a continuación pasandola por carbonato potásico y se la concentra por evaporación. Se obtiene una resina clara y transparente con un punto de reblandecimiento de 77 - 82^o. Tiene la misma un índice de epóxido de 2.06 y contiene 14,5% de carbonato. Mediante un calentamiento de una hora con 8,3 partes de anhídrido de ácido ftálico hasta 160^o se obtiene un producto insoluble e infusible.

190 Ejemplo 4.

En una solución de 64 g de 2,2-(4,4'-dioxidifenil)-butano en 375 cm³ de 2n lejía de sosa, a la cual se le han agregado 100 cm³ de cloruro de metileno, se introducen a 40^o y en el transcurso de 45 minutos 24,75 g de fosgeno, mientras que al mismo



254149

195 tiempo se añaden a gotas 18,5 g de epíclorhidrina. Después de
un tiempo de reacción de 3 horas a 50° se separa la capa acuosa,
y a la no acuosa se la acidula ligeramente con ácido acético di-
luido, se la seca pasando por carbonato potásico y se la concen-
tra por evaporación. Se obtiene un producto cristalizado con
200 punto de fusión de 178 - 183° y un índice de epóxido de 1,65.
Mediante la adición de unos cuantos mg de la sal sódica del
2,2-(4,4'-dioxidifenil)-propano y después del calentamiento de
una hora a 170° se le puede hacer cristalizar en forma de un
producto insoluble e infusible.

205 Ejemplo 5

En una solución de 61,5 g de 4,4'-dioxi-3,3'-dimetil-
difenil-sulfuro en 375 cm³ de 2n lejía de sosa, a la que se le
han añadido 100 cm³ de cloruro de metileno, se introducen a
40° en el transcurso de 45 minutos 24,75 g de fosgeno, al tiem-
po que se agregan a gotas 18,5 g de epíclorhidrina. Después de
210 un tiempo de reacción de 3 horas a 60° se separa la capa acuosa
a la no acuosa se la acidula ligeramente con ácido acético dilui-
do y se la seca pasando por carbonato potásico y se la concentra
por evaporación. Se obtiene una resina amarillenta de un punto
de fusión de 93 - 99° y con un índice de epóxido de 0,9. Des-
215 pués de la adición de unos pocos mg de la sal sódica del 2,2-
(4,4'-dioxidifenil)-propano se la puede hacer endurecer mediante
un calentamiento hasta 170° en forma de un producto insoluble e
infusible.



. . . N O T A . . . 254149

220

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

225

1.- Procedimiento para la preparación de policarbonatos lineales endurecibles, caracterizado porque a los policarbonatos de polímeros bajos hasta medianos sobre la base de combinaciones aromáticas de dióxido, eventualmente con un contenido de restos de combinaciones alifáticas o/y cicloalifáticas de dióxido, se les hace reaccionar con grupos finales libres de hidróxidos con epiclorhidrina en presencia de agentes enlazantes del ácido clorhídrico, y de agentes disolventes o de dispersión.

230

2.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque a las combinaciones aromáticas de dióxido, mezcladas eventualmente con combinaciones alifáticas o/y cicloalifáticas de dióxido, se les hace reaccionar por métodos en sí ya conocidos con fosgeno y al mismo tiempo con epiclorhidrina.

235

3.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores caracterizado porque se trabaja en la región de temperatura entre 20 y 70° aproximadamente.

4.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE POLICARBONATOS LINEALES ENDURECIBLES.

240

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

Madrid, 12 DIC. 1959

Carlo S. S. S.