

256973



30

256973

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

... ..

Es conocida la práctica de preparar policarbonatos de alto peso molecular por reacción de dihidroxicombinaciones orgánicas con fosgeno o ésteres bis-clorocarbónicos de dichas dihidroxicombinaciones en el sistema disperso, en donde las soluciones o suspensiones de las dihidroxicombinaciones en
5 soluciones acuosas-alcalinas forman la fase continúa y, las soluciones de fosgeno o ésteres bis-clorocarbónicos en disolventes de policarbonatos no miscibles en agua, la fase dispersa.

10 Las soluciones de fosgeno en los citados disolventes pueden formarse eventualmente introduciendo fosgeno gaseoso en la mezcla dispersa.



256973

30

15 A la mezcla reaccionante se pueden agregar eventual-
mente catalizadores que favorecen la policondensación, en par-
ticular aminas terciarias o combinaciones amónicas cuaternarias,
después rompedores de cadena, así como agentes de reducción.

20 La distribución de la fase orgánica dispersa en la
fase acuosa continúa se consigue por agitación de la mezcla
reaccionante y, eventualmente, por adición de medios auxilia-
res, tales como emulgadores. En el desarrollo de la reacción
aumenta constantemente la viscosidad de la fase dispersa por
la cantidad creciente y el peso molecular ascendente del poli-
carbonato disuelto en ella. Al cabo de cierto tiempo y con
mayor rapidez a elevada temperatura o en presencia de catali-
25 zadores, llega a ser tan alta la viscosidad de la fase disper-
sa, en particular en el caso de las elevadas concentraciones
de policarbonato técnicamente usuales en la solución, que las
gotas se asocian en forma de una pasta viscosa, cuya consis-
tencia depende de la cantidad empleada de disolvente. Esta
30 pasta es separada entonces de la fase acuosa y liberada de
electrolitos por lavado, por ejemplo, en amasadoras. De dicha
pasta se obtiene entonces la materia sintética en forma co-
rriente, por ejemplo por evaporación del disolvente o por se-
paración con un recipiente. Sin embargo, el lavado de la pasta
35 y el aislamiento del policarbonato adolecen desde el punto de
vista técnico de considerables dificultades.

40 Se ha descubierto ahora que la mezcla reaccionante
dispersa se puede preparar de un modo técnicamente ventajoso
y que el policarbonato formado se puede obtener con facilidad
y muy exento de cenizas, procurando mediante el empleo de agen-



256973

30

tes de dispersión que siga conservandose la fase dispersa
también en el último estado de la reacción de policondensación
en forma de pequeñas partículas, extrayendo entonces de dichas
partículas tal cantidad de disolvente, o diluyendo el disolven-
te de buena solubilidad mediante la adición de un disolvente
45 en el que el policarbonato no se disuelva, o a lo sumo lige-
ramente, tal como por ejemplo ligroina, y disminuyendo así la
solubilidad del policarbonato en la mezcla disolvente resul-
tante, de modo que no se conglomeren ya las partículas, incluso
50 al terminar la agitación y al separar el agente de dispersión
separando seguidamente las partículas de la fase acuosa, la-
vandolas para eliminar el electrolito y librandolas por últi-
mo completamente de los restos del disolvente.

Al disolvente se le destila convenientemente median-
55 te un ligero calentamiento o aplicación del vacío a temperatura
ambiente o a temperatura no muy alta bajo agitación simultá-
nea, hasta el punto de que las partículas de policarbonato
sean separadas de la fase acuosa, por ejemplo por filtraje,
sin que se peguen o se conglomeren.

60 A continuación se lavan a neutralidad con agua
destilada las partículas de policarbonato aisladas, eventual-
mente muy hinchadas todavía, y seguidamente se las lava con
agua caliente o fría para eliminar el cloruro. Por regla ge-
neral se tiene suficiente, más o menos con una cantidad de
65 agua de lavado equivalente a 10 - 15 veces la cantidad de
policarbonato para lavar éste hasta un contenido de cenizas
inferior al 0,05%.



- 4 -

256973

30 MAR 1950

Los restos de disolvente que quedan todavía se pueden eliminar por cocción con agua o por secado. Es conveniente conferir a la mezcla reaccionante un caracter disperso lo más estable posible, es decir, favorecer la acción dispersante de la agitación mediante la adición de agentes de dispersión lo más activos posible.

Para ello pueden tomarse en consideración, por ejemplo, emulgadores ionógenos y no ionógenos activos en un medio alcalino, que contengan en su molécula grupos hidrófilos e hidrófobos así como, por ejemplo ácidos alquilsulfónicos, arilsulfónicos o alquilarilsulfónicos, o sus sales, por ejemplo el producto neutralizado de la sulfocloración de una mezcla de parafina-hidrocarburo de $C_{14} - C_{15}$ (punto medio de ebullición 270°), bencildifenil-sulfonato sódico o dibutilnaftalin-sulfonato sódico, después los sulfoésteres de alcoholes, tales como laurilsulfato y oleilsulfato, así como los sulfoésteres de las hidroxicombinaciones, tales como oxietansulfonato de ácido oléico o éteres alquifenolpoliglicol sulfatados, obtenidos a partir de fenoles, alcoholes o ácidos carboxílicos por reacción con diferentes cantidades de óxidos de alquilenos, por ejemplo óxido de etileno, de propileno y de estírol.

Asimismo son apropiados los emulgadores que contienen fósforo trivalente o pentavalente, por ejemplo tetradecan-1-fosfinato.

También es posible emplear como emulgadores ésteres de ácidos minerales de hidroxicombinaciones, ya que a los mismos se les puede hacer inactivos después del aislamiento de las partículas de policarbonato, por saponificación con ácidos diluidos, por ejemplo ácido clorhídrico o ácido fosfórico, y los



productos de la saponificación pueden, eventualmente, separarse más fácilmente del producto de la saponificación.

100 Además de los emulgadores aniónicos se pueden emplear también emulgadores catiónicos, tales como cloruro benzil-dimetil-lauril-amónico, y los mismo los productos de la reacción de fenoles, alcoholes y ácidos carboxílicos y sus derivados con óxido de alquileo, tales como óxido de etileno, de propileno o de estirolo, por ejemplo el producto
105 de la reacción de 6 moles de óxido etileno con 1 mol de metiloltetralina o el producto de la reacción de oleilalcohol con 20 moles de óxido de etileno.

La relación de la parte hidrófoba o hidrófila en los productos citados últimamente, la cual es determinada
110 por la clase de óxidos de etileno y la clase y cantidad de fenoles, alcoholes y ácidos carboxílicos empleados, será elegida preferentemente de manera, que las combinaciones sean solubles, al menos en parte en agua. Muchas veces se pueden emplear mezclas de las combinaciones de actividad superficial descritas más arriba con singular ventaja.
115

Agentes de dispersión en el sentido del presente invento son, además, por ejemplo, las combinaciones orgánicas en forma finamente distribuida, tales como hidróxido cálcico fosfato cálcico, oxalato cálcico, carbonato cálcico, hidróxido
120 de magnesio, hidróxido de aluminio, anhídrido silícico, anhídrido titánico, sulfato de bario, silicatos, bentonita y talco. De estas combinaciones se pueden emplear en forma particularmente ventajosa las combinaciones solubles en ácidos, tales como hidróxido cálcico, fosfato cálcico y oxalato cálcico, ya que

256972



125 las mismas se pueden disolver con facilidad por acidificación.

Después se pueden emplear coloides de protección, por ejemplo, tragacanto, goma arábiga, almidón, gelatina, ácido poliacrílico, óxido de polietileno, carboximetilcelulosa y alcohol de polivinilo. También ejercen un efecto de dispersión los productos de condensación de fenolformaldehído solubles en agua, como el producto de condensación a partir de cresol ácido 2-naftol-6-sulfónico y formaldehído.

Todos estos tipos de combinaciones se pueden mezclar entre sí eventualmente en las más distintas relaciones para llegar al efecto deseado. Los emulgadores o/y agentes de dispersión favorables para un sistema determinado se pueden determinar fácilmente por medio de sencillos ensayos. En muchos casos se conseguirá el efecto deseado con pequeñas cantidades de agentes de suspensión, si al preparado se le agregan sales naturales por ejemplo cloruro sódico. A veces es también ventajoso emplear jabones, por ejemplo jabor de Marsella, en combinación con un emulgador.

El tamaño y la forma de las partículas suspendidas que quedan de la solución de policarbonato, son dependientes de la clase y cantidad del emulgador o/y del agente de dispersión empleado, de la eficacia de la agitación, de la forma del recipiente de reacción y de la temperatura de reacción. En casi todos los casos bastan los dispositivos de agitación corrientes. Las partículas, generalmente esféricas, de policarbonatos, han de tener de ordinario un diámetro de unos 10 - 2000 μ preferentemente de unos 20 - 700 μ . De este modo es también posible elegir el tamaño de las partículas de policar-

256973



30

155

bonato de acuerdo con la preparación posterior. Por ejemplo según el procedimiento sugerido por el invento se pueden fabricar policarbonatos con un peso específico aparente, a elección, entre 0,50 y 0,7 aproximadamente.

160

El procedimiento sugerido por el invento ofrece todavía la ventaja de que los policarbonatos se obtienen directamente en una forma particularmente apropiada para todas las clases de tratamiento ulterior, de modo que se obtengan productos elaborados, por ejemplo un tipo especial de granulado. Los productos constituyen unas masas granuladas rociantes y fluyentes que se pueden dosificar, envasar y transportar fácilmente. También son susceptibles de un sinterizado por turbulencia. Del mismo modo se las puede tratar posteriormente sin ningún inconveniente según el procedimiento de sinterizado y compresión. Están muy bien indicados para todos los procedimientos termoplásticos de transformación, funden con facilidad y se disuelven cómodamente en disolventes.

170

Como ejemplo de combinaciones de partida para la fabricación de policarbonatos se pueden citar las siguientes:

175

(4,4'-dihidroxidifenil)-metano, 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)-propano, 1,1-(4,4'-dihidroxidifenil)-ciclohexano, 1,1-(4,4'-dihidroxidifenil)-hexano, 1,1-(4,4'-dihidroxidifenil)-1-feniletano, 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)-butano, 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)-pentano, 3,3-(4,4'-dihidroxidifenil)-pentano, 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)-3-metilbutano, 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)-hexano, 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)-heptano, 4,4-(4,4'-dihidroxidifenil)-heptano y 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)-tridecano. Dihidroxicombinaciones apropiadas son también las siguientes, por ejemplo: 4,4'-dihidroxidifenileter, 4,4'-dihidroxidi-

180



256973

fenilsulfóxido, y después aquellas que estén sustituidas una o varias veces en los anillos aromáticos por grupos halogeno, alquil, alcoxi o acil por ejemplo 2,2-(4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetil-difenil)-propano, 2,2-(4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetoxi-difenil)-propano, 2,2-(4,4'-dihidroxi-3,3',5,5'-tetraclor-difenil)-propano y 4,4'-(dihidroxi-3,3'-dimetil-5,5'-diclorodifenil)-metano.

Otras dihidroxicombinaciones apropiadas son, por ejemplo:

Etilenglicol, di, tri y polietilenglicol, tioglicol, etilenditioglicol, propandiol-1,2, di y poliglicoles de óxido de propileno 1,2 después propandiol-1,3, butandiol-1,3 y 1,4, 2-metilpropandiol-1,3, hexandiol-1,6, octandiol-1,8, 2-etilhexandiol-1,3, decandiol-1,10, quinita, ciclohexandiol-1,2, o-, m- y p-xililenglicol, 2,2-(4,4'-dihidroxi-diciclohexil)-propano, 2,6-dihidroxicahidronaftalina, hidroquinona, resorcina, pirocatequina, 4,4'-dihidroxi-difenil, 2,2'-dihidroxi-difenil, 1,4-dihidroxi-naftalina, 1,6-dihidroxi-naftalina, 2,6-dihidroxi-naftalina, 1,2-dihidroxi-naftalina, 1,5-dihidroxi-antraceno, 5,8-dihidroxi-quinoleína, 2,2-dihidroxi-naftil-1,1' y o-, m y p-hidroxi-bencilalcohol.

Estas combinaciones por si solas, o mezcladas entre sí pueden ser convertidas en policarbonatos de alto peso molecular por reacción con fosgeno o con ésteres bis-clorofórmicos de dichas dihidroxicombinaciones.

Como disolventes indiferentes capaces de disolver los policarbonatos, pueden tomarse en consideración, por ejemplo, cloruro de metileno, cloruro de etileno, tricloretileno, tetracloruro de carbono, benzol, xilol, toluol, ciclohexanona,



216973

210 anisol y clorobenzoles. Como quiera que la solubilidad de los policarbonatos depende de su constitución, hay que determinar mediante sencillas pruebas de disolución los disolventes indiferentes que son apropiados para un policarbonato determinado.

215 La dihidroxicombinación o una mezcla de dihidroxicombinaciones, se disuelve o suspende en la lejía acuosa, y después de la adición del disolvente indiferente, se introduce fosgeno o una solución del mismo, bajo agitación simultánea, entre unos 0 y 40°, de preferencia, entre unos 10 y 20°, evacuando al mismo tiempo el calor de la reacción, en la misma medida en que es absor-

220 bido. Si en lugar de fosgeno se emplea un éster bis-clorocarbónico de una dihidroxicombinación, se disuelve el mismo, total o por lo menos parcialmente, en el disolvente indiferente, o bien se le introduce sin ningún disolvente en absoluto en la mezcla reaccionante. La cantidad de lejía acuosa es calculada de manera que

225 hasta la terminación de la reacción se mantenga una reacción alcalina. La fase acuosa debe representar aproximadamente 1 - 10 veces de preferencia 4 - 6 veces, la cantidad en peso de la dihidroxicombinación. La cantidad de disolvente indiferente se elige convenientemente de modo que resulte una solución de poli-

230 carbonato aproximadamente al 5 - 70%, y de preferencia una aproximadamente al 30 - 60%.

Como es corriente en la fabricación de policarbonatos, el peso molecular también se puede ajustar aquí con rompedores de cadena, y acelerar catalíticamente la reacción mediante la adición de aminas terciarias o combinaciones amónicas cuaternarias.

235 En el proceso de fosgenación es ventajoso agregar el catalizador después de terminada la fosgenación.



256973

30/13

240

El policarbonato consigue el peso molecular ajustado, algún tiempo después de la adición del catalizador, si es que se hace uso de uno de estos.

245

Los emulgadores y/o agentes de dispersión se pueden agregar a la mezcla reaccionante durante la reacción, desde un principio o poco a poco, por ejemplo en porciones. En el procedimiento de fosgenación es conveniente agregar estas sustancias auxiliares después de la fosgenación, aproximadamente en el momento de la adición del catalizador. La cantidad de emulgador

250

o/y agente de dispersión se rige sobre todo por la clase de dicha sustancia auxiliar. Los emulgadores icnógenos yno ionógenos se emplean preferentemente, por ejemplo en cantidades alrededor de 0,1 - 24% de preferencia alrededor de 1 - 12%, referido a la cantidad de dihidroxicombinación o de la mezcla de dihidroxicombinaciones empleada. Los agentes de dispersión inorgánicos se pueden introducir correspondientemente, por

255

ejemplo en cantidades alrededor de 0,1 - 80% y de preferencia alrededor de 1- 60%. Las sustancias naturales o sintéticas que actúan como coloides protectores o agentes de dispersión, se pueden usar correspondientemente en cantidades de, por ejemplo 1 - 70%, de preferencia de 2 - 30% aproximadamente.

260

Como ya se ha indicado, los agentes de suspensión más apropiados se pueden encontrar mediante sencillos ensayos, y se les puede ajustar por ejemplo, a la velocidad de agitación, a la temperatura de reacción, a la cantidad de la fase acuosa u orgánica, es decir a las condiciones de reacción que influyen en la formación de la suspensión.

265

Durante la elaboración de los policarbonatos se pueden incorporar ya, eventualmente, las materias extrañas, por ejemplo



256973

270 plastificantes colorantes, cuerpos de relleno y separadores
plásticos. En las soluciones de policarbonato más o menos
concentradas se puede realizar en la suspensión reacciones
químicas, por ejemplo, reacciones de los grupos finales fenóli-
cos existentes con agentes alcohilantes y acilantes o bien el
traspaso con ácidos a la forma hidroxilo de los grupos finales
fenólicos existentes como sales de sodio. Mediante tales trata-
mientos posteriores se pueden obtener muchas veces policarbo-
275 natos con un contenido de cenizas más pequeño todavía.

Es conveniente realizar la elaboración de los poli-
carbonatos según el procedimiento sugerido por el invento, en
una atmósfera de gas inerte, por ejemplo nitrógeno, y en
presencia de combinaciones reductoras, por ejemplo sulfito
280 sódico. Las combinaciones de efecto reductor pueden ejercer
también una segunda función, por ejemplo, como agentes emul-
gadores, así por ejemplo el tetradecan-1-fosfinato.

Las reacciones se hacen en un frasco cilíndrico
de 2 litros de capacidad, de vidrio Jena. Como agitador se
285 utiliza uno de hélice. La velocidad de agitación es de 1000
rpm. Dos tiras de metal como de 1 cm de ancho sirven de
amortiguadores de turbulencia.

Ejemplo 1

290 137 g de 2,2-(4,4'-dihidroxifenil)-propano y 2,5 g
de p-butilfenolterciario se disuelven en 750 g de agua desti-
lada y 156 g de lejía de sosa acuosa al 45%, se mezclan con
1 g de sulfito sódico y 230 g de cloruro de metileno, y
bajo agitación y enfriamiento a 20°, se fosgenizan con 72 g



2-6978

30

de fosgeno en 50 minutos. A continuación se disuelven en agua
295 destilada 4,2 g de sal sódica de una mezcla sulfonada C₁₄ - C₁₅-
parafina-hidrocarburo y 0,14 g de jabón de Marsella, y se agre-
gan junto con 0,2 g de trietilamina. Una hora después de este
instante y bajo agitación y con presión reducida, se separa
por destilación el cloruro de metileno, por lo menos hasta el
300 punto que las partículas suspendidas de policarbonato se
puedan separar por filtraje de la lejía madre sin que se pe-
quen. Esto es posible cuando con el dedo no se puede ya apelmazar
una muestra del policarbonato. El policarbonato formado se separa
de la lejía madre en la nucha, con unos 1000 g de agua destilada e
305 en porciones de 200 g cada vez, se le lava a neutralidad y casi
hasta la eliminación del cloruro, se le hierve a continuación
durante media hora cada vez con 200 g de agua destilada, hasta
que en el filtrado no se pueda ya reconocer ningún clorion con
nitrato de plata. Este es el caso por regla general después de
310 un consumo de 400 - 800 g de agua. El policarbonato se obtiene
en forma de bolitas, cuyo diámetro estadístico oscila aproxima-
damente alrededor de 70 y 150 μ .

Viscosidad relativa en cloruro de metileno: 1,307

Contenido de cenizas 0,038-0,042%, resiliencia:

315 promedio: 18,1 cmkg/cm².

Ejemplo 2

Si en el ejemplo 1 se hace girar al agitador solo
con 200 - 300 rpm en lugar de con 1000 rpm también se obtiene
entonces el policarbonato en forma de bolitas, pero con una for-
320 ma algo más irregular y su diámetro estadístico queda entonces



206973

30

entre 150 y 350 μ .

Viscosidad relativa en cloruro de metileno: 1,314.

Contenido de cenizas: 0,039 - 0,045%.

Ejemplo 3

325 Si en el ejemplo 1 se utiliza solo 1,4 g del emulgador indicado con 30 g de cloruro de sodio, se obtiene el policarbonato también en forma de bolitas, cuyo diámetro estadístico oscila entre 100 y 350 μ .

Viscosidad relativa en cloruro de metileno: 1,298

330 Contenido de cenizas: 0,033 - 0,037%.

Ejemplo 4

335 Si se prepara el policarbonato según las instrucciones dadas en el ejemplo 1, pero se acidula con ácido clorhídrico después de haber separado la lejía madre, y se sigue agitando todavía durante 0,5 horas aproximadamente, se obtiene entonces después del tratamiento el policarbonato en bolitas con un tamaño de 70 - 150 μ aproximadamente, cuyo contenido de cenizas es de 0,019 - 0,020 %.

Ejemplo 5

340 Si al preparado especificado en el ejemplo 1 se le agregan todavía 0,04 g de azul fijo Siegle se obtienen entonces después del tratamiento termoplástico del policarbonato, un policarbonato coloreado con uniformidad.

Ejemplo 6

345 124 g de 2,2-(4,4'-dihidroxi-difenil)-propano se disuelven con 16 g de 1,1-(4,4'-dihidroxi-difenil)-ciclohexano en 750 g de agua destilada y 168 g de lejía de sosa acuosa



30 MAR. 1960

- 14 -

256973

350 al 45% juntamente con 2,2 g de butilfenol p-terciario, se mezclan con 200 g de cloruro de metileno y se fosgenizan con 70 g de fosgeno en 50 minutos bajo remoción y enfriamiento simultáneos. Lo mismo que en el ejemplo 1, se desarrolla la reacción hasta el final y se termina de tratar al policarbonato. Diámetro estadístico de las bolitas de policarbonato, unos 70 - 140 μ .

355 Viscosidad relativa en cloruro de metileno: 1,372

Ejemplo 7

360 137 g de 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)-propano y 2,2 g de butilfenol p-terciario se mezclan con 400 g de agua destilada, 156 g de lejía de sosa acuosa al 45% y 220 g de cloruro de metileno y se fosgenizan a 20° bajo agitación y enfriamiento simultáneos, con 70 g de fosgeno en 50 minutos. A continuación se agrega una suspensión de 80 g de hidróxido cálcico finamente distribuido en agua destilada, así como 0,24 g de trietilamina. Una hora después, bajo agitación y con presión reducida, se separa a unos 25° por destilación el cloruro de metileno, la lejía madre se separa por filtraje de los constituyentes sólidos de la reacción y al residuo se le suspende en 500 g de agua y acidula con ácido clorhídrico. Acto seguido se lava el policarbonato, como en el ejemplo 1, a neutralidad y se le sigue tratando. Se obtiene el policarbonato en forma de bolitas con un diámetro estadístico de unos 200 - 500 μ .

365 Viscosidad relativa en cloruro de metileno: 1,333

370 Resistencia al choque de una película con espesor de 47 - 52 μ :
375 790 cmkg/cm³.



256973

Ejemplo 8

380 137 g de 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)-propano se disuelven con 2,2 g de butilfenol p-terciario en 750 g de agua destilada, 180 g de lejía de sosa acuosa al 45% y 230 g de cloruro de metileno, y bajo agitación y enfriamiento simultáneos, se fosgenizan en 55 minutos a 20° con 70 g de fosgeno. A continuación se agregan 0,24 g de trietilamina y 7 g de carboximetilcelulosa disueltos en agua. Como se indica en el ejemplo 1, al preparado se le sigue tratando. Se obtiene el polycarbonato en forma de bolitas, cuyo diámetro estadístico oscila entre 40 y 100 μ .

385 Viscosidad relativa en cloruro de metileno: 1,332

Contenido de cenizas: 0,031%.

Ejemplo 9

390 Si en el ejemplo 8, en lugar de la carboximetilcelulosa, se agrega una mezcla de 4,2 g de un agente dispersante (producto de la condensación a partir de cresol, 2-naftol - 6-sulfónico y formaldehído) y 1,4 g de la sal sódica de una mezcla sulfonada C₁₄ - C₁₅-parafina-hidrocarburo disuelta en agua, se obtiene entonces después del tratamiento, como se indica en el ejemplo 1, el polycarbonato en forma de bolitas aproximadamente de 140 - 700 μ .

Ejemplo 10

400 Si en el ejemplo 8, en lugar de la carboximetilcelulosa, se emplea una mezcla de 2,5 g de sal sódica de una mezcla sulfonada C₁₄ - C₁₅ - parafina-hidrocarburo y 1,7 g de un emulgador obtenido de oleilalcohol + 20 moles de óxido de etileno, se obtiene el polycarbonato en forma de bolitas de



256973

405

un tamaño aproximadamente de 200 μ que, con frecuencia, se han asociado formando partículas de unos 500 μ de dimension.

Ejemplo 11

410

Si en el ejemplo 8, en lugar de la carboximetilcelulosa se emplea una mezcla de 16,8 g de dietilaminoleato neutral y 1,4 g de sal sódica de una mezcla sulfonada C₁₄ - C₁₅ - parafina-hidrocarburo, se obtiene entonces el policarbonato en bolitas de un tamaño aproximadamente de 280 - 420 μ .

Ejemplo 12

415

En 600 g de agua destilada se precipitan con la cantidad equivalente de lejía de sosa 2 g de hidróxido de magnesio bajo buena agitación simultánea mediante la introducción de una solución de cloruro de magnesio. Seguidamente se agregan 156 g de lejía de sosa acuosa al 45%, 137 g de 2,2-(4,4'-dihidroxidifenil)-propano, 220 g de cloruro de metileno, 2 g de butilfenol terc. y 30 g de cloruro sódico. Lo mismo que en el ejemplo 1, se fosgeniza, se mezcla con 0,24 g de trietilamina como catalizador y se sigue el tratamiento. Una vez que la lejía madre ha sido separada del policarbonato, se suspende éste en unos 200 ml de agua, se le acidula con ácido clorhídrico, se le agita unos 0,5 horas y luego se le sigue levantando, como se señala en el ejemplo 1. Se obtiene así el policarbonato en forma de bolitas, cuyo diámetro oscila entre unos 30 y 140 μ .

420

425

Ejemplo 13

430

79,0 g de hexandiol-1,6-éster bis-clorocarbónico se disuelven en 400 g de cloruro de metileno, y a 21 - 24° se van

256973



435 agregando a gotas en una solución de 40 g de 1,1-(4,4'-dihidro-
xidifenil)-ciclohexanona y 34,5 g de 2,2-(4,4'-dihidroxi-
difenil)-propano en 800 g de agua destilada, 100 g de cloruro de metileno y
31 g de hidróxido sódico bajo agitación simultánea en unos 50
minutos. A continuación se agregan 4 g de la sal sódica de una
mezcla sulfonada de parafina-hidrocarburo con unos 14-15 átomos
de carbono y 200 mg de trietilamina, diluido en un poco de agua.
Se obtiene el policarbonato en bolitas de unos 70 - 300 μ de
diámetro.

440 La viscosidad relativa en cloruro de metileno es: 1,340.

Ejemplo 14

Conforme a las indicaciones del ejemplo 1 se confec-
ciona un policarbonato, Pero como emulgador se emplean aquí
4,2 g de laurilsulfato.

445 Una vez concluida la reacción no se separa por destila-
ción el cloruro de metileno ni, por lo mismo, se estabilizan las
partículas suspendidas, sino que estas últimas se endurecen me-
diante la adición de 150 g de un agente orgánico no miscible
en agua, no disolvente del policarbonato, por ejemplo ligroina.

450 Una vez aislado y lavado dos veces con 200 g de agua
destilada, el policarbonato es calentado hasta 90° durante 3
horas con 200 g de agua destilada y unos 5 ml de ácido clorhídri-
co concentrado, tanto para disolver las impurezas orgánicas, por
ejemplo cloruro sódico, como para saponificar el alquilsulfato.
455 A continuación se le lava con 200 ml cada vez de agua destilada
hasta que el filtrado no se enturbie ya con la adición de iones
de plata. El policarbonato se obtiene en bolitas de un tamaño
de 200 μ aproximadamente.



- 18 -

256973

30 MAR 1930

La viscosidad relativa en cloruro de metileno es: 1,320.

. - . N O T A . - .

460 Se reivindica como nuevo y de propia invención:

465 1.- Procedimiento para la fabricación de policarbonatos de alto peso molecular, por reacción de dihidroxicombinaciones orgánicas con fosgeno o ésteres bis-clorocarbónicos de dichas dihidroxicombinaciones en un sistema disperso de 2 fases, en donde las soluciones acuosas-alcalinas o suspensiones de las dihidroxicombinaciones forman la fase contónua, y las soluciones de fosgeno o ésteres bis-clorocarbónicos en disolventes orgánicos de policarbonato, la fase dispersa, eventualmente en presencia de catalizadores, rompedores de cadena, agentes reductores, caracterizado porque se estabilizan las dispersiones mediante una agitación apropiada y por aplicación de agentes de dispersión, de tal modo que la fase dispersa se conserve en forma de partículas pequeñas incluso en el último estado de la reacción de la policondensación, porque de dichas partículas se extrae entonces por evaporación tal cantidad de disolvente o se diluye el disolvente de buena solubilidad por adición de un disolvente, en el que el policarbonato no se disuelve en absoluto o solo ligeramente, y disminuyendo así la solubilidad del policarbonato en la mezcla disolvente resultante de modo que las partículas tampoco se conglomeran ya al concluir la agitación y al eliminar el agente de dispersión, y después se separan las partículas de la fase acuosa, se las lava para eliminar el electrolito y, por último se las deja completamente libres de restos de disolvente.

470

475

480

256973



485

2.- Procedimiento para la fabricación de policarbonatos de alto peso molecular, según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado por comprender masas granuladas, susceptibles de rociar y de fluir para la preparación de soluciones destinadas a la transformación según el procedimiento de prensado, de sinterización por compresión, de inyección, de inyección a la llama o de sinterización por turbulencia, compuestas de partículas esencialmente esféricas de un diámetro de unos 10 - 2000 μ de preferencia de unos 20 - 700 μ , a base de policarbonatos lineales, termoplásticos de alto peso molecular.

490

495

3.- PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLICARBONATOS DE ALTO PESO MOLECULAR.

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

Madrid, 30 MAR. 1960

Carifund