257258

257258

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

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 LINEALES DE ALTO PESO MOLECULAR".

----------ooOOOOoo----------

Los productos conformados de policarbonatos lineales de alto peso molecular a base de alcanos, sulfonas, sulfóxidos, sulfuros, éteres de dihidroxidiaril, y aquellos a base de mezclas de estas combinaciones y mezclas con otras dihidroxicombinaciones aromáticas o alifáticas, tienen buenas características mecánicas, tales como gran resistencia a la rotura, resistencia al choque, tenacidad al impacto, resiliencia y un elevado grado Martens.

Ciertas características, como la resistencia al choque en láminas, la resiliencia y la resistencia a la corrosión por tensiones en objetos moldeados por inyección, dependen en gran

modo de las condiciones de fabricación, en donde unas insignificantes variaciones, tales como las que se pueden producir espontáneamente cuando se repite de nuevo el proceso de fabricación, pueden dar lugar a considerables dispersiones de los valores de medida.

Se ha descubierto ahora que se pueden obtener policarbonatos de la clase mencionada con características mecánicas muy buenas, en parte más perfeccionadas todavía y, en particular, muy uniformes, elaborando policarbonatos de un peso molecular medio más elevado que el deseado, como de costumbre, por ejemplo por fosgenación de soluciones alcalinas de dihidroxicombinaciones aromáticas o por transesterificación de diarilcarbonatos con dihidroxicombinaciones aromáticas, y descomponiéndolos hasta conseguir el peso molecular medio deseado.

Los policarbonatos elaborados de esta manera poseen, en particular, también una ductibilidad y resiliencia sensiblemente mayores en comparación con policarbonatos del mismo peso molecular medio que estén fabricados por el procedimiento corriente hasta ahora.

Según se han revelado las investigaciones realizadas, tales policarbonatos tienen una distribución de peso molecular sensiblemente más estrecha que los policarbonatos no descompuestos.

Como magnitud característica para la distribución del peso molecular de sustancias lineales de alto peso molecular, se emplea la "heterogeneidad" definida por G.B.Schulz (Z.physik.Chem. (B) 43, 25 (1939); 47, 155 (1940); Z. Elektrochem. 60 199 (1956)).

$$U = \frac{P_w}{P_n} - 1$$

(P_w = promedio de peso, P_n = promedio numérico del peso molecular)

Pero las características mecánicas de una sustancia lineal de alto peso molecular no dependen solamente de su distribución del peso molecular sino, como es sabido, en gran manera también de su peso molecular medio, es decir, con un peso molecular más elevado, las sustancias de alto peso molecular presentan mejores características que con un peso molecular más bajo. Así pues, para poder juzgar la "calidad" de una sustancia de alto peso molecular de acuerdo con su heterogeneidad, hay que tener presente su peso molecular medio.

Por lo mismo, en la Tabla 1, a determinadas viscosidades relativas, medidas en soluciones al 0,5% de cloruro de metileno a 25ºC, (las cuales son proporcionales al peso molecular), se han subordinado las "heterogeneidades" determinadas por fraccionamiento que, según nuestras experiencias, denotan un valor límite para buenas características mecánicas. Los policarbonatos que tengan una "heterogeneidad" menor que la señalada en la Tabla 1 para su viscosidad relativa, revelan buenas características mecánicas.

257258

T A B L A 1

Viscosidad real	Heterogeneidad
1,28	0,21
1,30	0,32
1,32	0,41
1,34	0,47
1,36	0,52
1,38	0,57
1,40	0,62
1,42	0,65
1,44	0,68
1,46	0,71
1,48	0,74
1,50	0,77

En general se obtienen características óptimas si, según el invento, se hace que el peso molecular medio de los policarbonatos polímeros más altos, todavía no descompuestos, guarden con el peso molecular medio de policarbonatos polímeros bajos descompuestos, una relación como de 3:2.

Puesto que en polímeros altos lineales, por regla general se determina la viscosidad relativa como medida del peso molecular medio, se indican en la siguiente Tabla 2 las viscosidades relativas más convenientes para policarbonatos de bisfenol A.

257258

TABLA 2

Viscosidad relativa (x)

Productos de partida:	Productos finales:
1,43	1,30
1,56	1,40
1,70	1,50
1,87	1,60

(x) = Medida en solución al 0,5% en cloruro de metileno a 25ºC.

Métodos adecuados para descomponer según el invento los policarbonatos de alto peso molecular son, por ejemplo, la hidrolización por tratamiento, por ejemplo, con lejía de sosa, convenientemente bajo adición de un catalizador, por ejemplo una amina terciaria, la alcoholización o fenolización, por ejemplo, por tratamiento con un alcohol acuoso, eventualmente bajo adición de un poco de álcali o calentamiento con una cantidad de monofenol que corresponda a la descomposición deseada, o por doble transesterificación, por ejemplo por calentamiento con una cantidad de difenilcarbonato que corresponda a la descomposición deseada.

Mediante el correcto ajuste de la clase y cantidad de las sustancias que causan la descomposición, el tiempo de actuación y la temperatura, se puede regular la descomposición de los pro-

ductos de alto peso molecular y graduarla en el grado deseado.

Con frecuencia es ventajoso combinar directamente la descomposición de los policarbonatos con su elaboración o su transformación posterior.

Asi, por ejemplo, se puede agregar una cantidad adecuada de un monofenol y, eventualmente, de trietilamina como catalizador, a la mezcla reaccionante que ha resultado por reacción de bisfenol A con fosgeno en solución acuoso-alcalina con un contenido de cloruro de metileno como disolvente. Si la cantidad de fenol está debidamente calculada, se obtiene entonces al cabo de poco tiempo la descomposición deseada. Por otra parte se pueden tratar los policarbonatos de alto peso molecular como de costumbre, por ejemplo en una prensa de extrusión, para lo cual se ha agregado una cantidad apropiada de un monofenol o de difenilcarbonato. El policarbonato sale entonces de la prensa de extrusión con el peso molecular más bajo deseado.

EJEMPLO 1

En una mezcla de 4540 partes en peso de bisfenol A, 60 partes en peso (A 1) ó 58 partes en peso (A 2) ó 55 partes en peso (A 3) de p-butilfenol terciario, 15000 partes de agua, 12.000 partes en peso de cloruro de metileno y 5150 partes en peso de lejía de sosa al 45% se introducen 2365 partes en peso de fosgeno en 2 horas a 25ºC removiendo simultáneamente. A continuación se agregan 16 partes en peso de trietilamina. En una hora aproximadamente, la fase orgánica de la mezcla se vuelve muy viscosa, y en la amasadora

se la lava con lejía de sosa diluída, ácido clorhídrico diluido, y luego con agua, para eliminar el electrolito. A la fase orgánica se la tritura. Después de evaporar el cloruro de metileno y del secado subsiguiente a 140º/0,1 Torr, se obtiene un granulado, cuya viscosidad relativa es 1,412 (A 1) ó 1,420 (A 2) ó 1,456 (A 3). En la máquina de moldeo por inyección se transforma el granulado en bastones ahorquillados, los cuales presentan las características señaladas en la Tabla 2 (A_1-A_3).

EJEMPLO 2

Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 1, pero sólo con 30 partes en peso (B 1) ó 27 partes en peso (B 2) ó 22 partes en peso (B 3) de p-butilfenol terc. La fase orgánica muy viscosa (viscosidad relativa B 1 = 1,558 ó B 2 = 1,572 ó B 3 = 1,569) resultante después de la adición de 16 partes en peso de trietilamina, se amasa en la amasadora con la capa alcalino-acuosa y, según el invento, con otras 50 partes en peso de trietilamina y 42 partes en peso de p-butilfenol terc. y, seguidamente, como se indica en el ejemplo 1, se la lava con lejía de sosa diluida, ácido clorhídrico diluido, y luego con agua, para eliminar el electrolito, y se la sigue tratando. El granulado seco tiene una viscosidad relativa de 1,415 (B 1) ó 1,423 (B 2) ó 1,452 (B 3). Como en el ejemplo 1, se le transforma en bastones ahorquillados, los cuales presentan las características señaladas en la Tabla 2 (B_1-B_3).

T A B L A 3

Policarbonato.	Viscosidad relativa. Producto de partida.	Viscosidad relativa. Despues de la descomposición.	"Heterogeneidad".	Resistencia de la rotura. kg/cm^2	Ductibilidad. %	Resistencia a la flexión. kg/cm^2.	Angulo de flexión. o	Resiliencia. cmkg/cm^2	Indice Martens ^oC
A 1	1,412	-	0,67	664	9	1226	77	10,6	120
A 2	1,420	-	0,66	680	8	1214	55	7,6	105
A 3	1,468	-	0,78	688	11	1245	79	7,8	104
B 1	1,558	1,451	0,60	656	66	1154	87	62,6	126
B 2	1,572	1,423	0,53	661	62	1155	85	62,8	124
B 3	1,569	1,452	0,62	655	65	1136	86	58,7	126

P.E. 357.968

257258

-------N O T A-------

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

1.- Procedimiento para la fabricación de policarbonatos lineales de alto peso molecular con características mecánicas en parte mejoradas y, en particular, ampliamente uniformes caracterizado porque se elaboran policarbonatos como de costumbre, aunque con un peso molecular medio superior al deseado, y se descompone a los mismos hasta conseguir el peso molecular medio deseado.

2.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque a los pesos moleculares medios de los policarbonatos se les ajusta de manera, que el de los que todavía no están descompuestos guarde con el de los ya descompuestos una relación como de 3:2.

3.- Procedimiento según reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la descomposición se hace por hidrolización, alcoholización, fenolización o doble transesterificación.

4.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la descomposición se combina directamente con la fabricación de los policarbonatos de alto peso molecular o con la transformación posterior.

5.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizados porque los policarbonatos lineales de alto peso molecular obtenidos cuya "heterogeneidad", referida a la viscosidad relativa, no es mayor que la indicada en la Tabla 1.

6.- PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE POLICARBONATOS

257258

LINEALES DE ALTO PESO MOLECULAR.

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

190

Madrid, - 9 ABR. 1960