

444.086

3. 377A

PATENTE DE INVENCION

Le A 16 142-Sp.

Int. Cl.²: CO8G

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR POLICARBONATOS
TERMOPLASTICOS.

Solicitante: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,
residente en Leverkusen-Bayerwerk, República
Federal Alemana.

La invención se refiere a un procedimiento para la
preparación de policarbonatos ramificados, termoplásticos,
de alto peso molecular y solubles, con propiedades mejoradas,
mediante la incorporación de 3,3-bis-(4-hidroxiaril)-oxindo-
les como agente de ramificación. La invención se refiere

asimismo, a los policarbonatos obtenidos conforme a este procedimiento.

5 Ya se conoce el preparar policarbonatos aromáticos termoplásticos, de alto peso molecular, lineales, solubles, mediante reacción de bisfenoles con derivados formadores de policarbonato del ácido carbónico empleando condiciones de reacción formadoras de policarbonato, tal como, por ejemplo, el procedimiento de las especificaciones de las patentes alemanas 971,790, 971,777, 959,497, 1,007,996, 1,031,512 y 10 1,046,311. Contrario a la mayoría de los demás materiales sintéticos, las fusiones de los policarbonatos lineales presentan un flujo newtoniano en la zona de bajas velocidades de deformación (velocidades de cizallamiento) y un flujo no Newtoniano en la zona de altas velocidades de deformación. 15 Para los procedimientos de extrusión es ventajoso tener valores de viscosidad de fusión aparente que sean lo más altos posible. Por otra parte, para su elaboración por moldeo por inyección, es deseable que la viscosidad de fusión aparente tenga valores que sean lo más bajos posible. A pesar del flujo 20 no Newtoniano de los policarbonatos lineales en la zona de altas velocidades de deformación, tal y como sucede al procesar por moldeo por inyección, la disminución de la viscosidad de fusión aparente que la acompaña es demasiado reducida, es decir, que la viscosidad de fusión aparente es aún demasiado alta, para que los policarbonatos lineales con viscosidad de fusión aparente alta se puedan emplear para el moldeo por inyección. Por esta razón, los policarbonatos lineales con viscosidad de fusión aparente baja son normalmente adecuados para su procesamiento por moldeo por inyección y aquéllos con viscosidad de fusión aparente alta son normalmente adecuados para 30

los procesos de extrusión. Dicho en otras palabras, por lo general no es posible emplear el mismo policarbonato lineal, en especial si la viscosidad de fusión aparente tiene un valor alto, tanto para su procesamiento por extrusión como para su procesamiento por moldeo por inyección.

Mediante la incorporación de bisfenoles funcionales se ha intentado modificar los policarbonatos lineales de alta viscosidad en solución, de manera que en la zona de las velocidades de deformación muy bajas (procesado por extrusión) presenten una fluidez no Newtoniana y, por lo tanto, una alta retención de forma en el extrusionado. Tales productos son especialmente adecuados para la fabricación de artículos huecos de gran volumen por el procedimiento de extrusión-soplado (véase publicación alemana DOS 1,595,762).

Los fenoles polifuncionales, especialmente trifuncionales y tetrafuncionales, (véanse las publicaciones alemanas DOS 1,595,641, DOS 1,570,533, DOS 2,039,536, la patente US 3,541,049, las publicaciones alemanas DOS 2,113,347 y DOS 2,254,918) o los bisfenoles que contienen un radical adicional capaz de condensar, tal como, por ejemplo, el grupo carboxilo (véase publicación alemana DOS 1,595,762) ya son conocidos como agentes ramificadores para policarbonatos aromáticos.

En parte, los fenoles polihídricos, funcionalmente superiores a dos, se obtienen sólo a través de unos procesos de purificación costosos y, a veces, presentan considerables diferencias con respecto a la reactividad de los grupos hidroxilo fenólicos. Una reactividad reducida de grupos OH individuales, especialmente de los grupos OH en las posiciones centrales, con respecto a los compuestos formadores de carbonato,

no aseguran una incorporación completa de los compuestos, siendo de esperar grados de ramificación de gran fluctuación. Los grupos hidroxilo fenólicos libres, aún presentes, pueden conducir, debido a la conversión incompleta, a indeseadas descoloraciones del material al extrusionarse repetidas veces. 5
Por ejemplo, en el procedimiento de conformación por soplado se ha de contar frecuentemente con re-extrusiones, ya que después de recortar el cuerpo hueco a la forma deseada se presenta hasta un 20 % de material en exceso que, al trabajar en forma económica, se ha de agregar de nuevo al siguiente ciclo de procesamiento. Por lo tanto, sólo es posible incorporar aquellos agentes ramificadores que, también después de una extrusión repetida, conduzcan a unas descoloraciones muy ligeras de los policarbonatos. 10

En el caso de una ramificación a través de cloruro cianúrico, tal y como se describe en la patente US 3,541,049, los grupos funcionales del agente ramificador presentan, asimismo, una reactividad fuertemente graduada. Además, en el caso de los policarbonatos ramificados a través de cloruro cianúrico, el material presenta fenómenos de amarilleamiento después de la exposición a la luz. 15
20

Asimismo, en los fenoles polifuncionales descritos en la publicación alemana DOS 1,595,762, especialmente en los ácidos bisfenólicos, en parte, sólo se logra una incorporación de sólo un 75 %. 25

Los ortoésteres descritos en la publicación alemana DOS 2,254,918 tienen la desventaja de que en el procedimiento de condensación en solución los policarbonatos ramificados no se obtienen directamente, sino que los ortoésteres se han de transformar primeramente en precondensados ramificados sufi- 30

cientemente reactivos mediante una reacción intermedia con compuestos dihidróxi aromáticos.

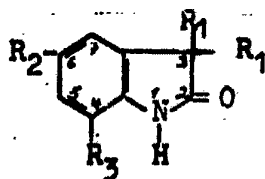
5 Por la patente US 3,256,242 se conocía además la obtención de poliésteres aromáticos, conteniendo cloro, por condensación de dicloruro de ácido cloroisoftálico con bis-(4-hidroxifenil)-oxindoles en proporciones equimolares a 150-250°C. Aquí se obtienen solamente poliésteres lineales y no productos reticulados o bien ramificados, ni tampoco poliéster-imidas, como se puede apreciar por las fórmulas estructurales y los ejemplos en dicha especificación. En otras palabras, 10 bajo las condiciones de la condensación evidenciada en la especificación de arriba, se da preferencia a la formación de enlaces éster lineales, pues en caso contrario, como mínimo parcialmente, también el grupo amida del oxindol se sometería a una condensación, también cuando los reactantes se emplean en una proporción equimolar en lugar de emplear 1,5 moles de ácido dicarboxílico por mol de bis-(4-hidroxifenil)-oxindoles. 15

20 Era el objeto de la presente invención descubrir un nuevo agente ramificador para policarbonatos lineales, en especial aromáticos, que se incorpore prácticamente en su totalidad en la molécula del policarbonato en los procesos de condensación de entre fases, condensación en solución y condensación en fusión usual para la preparación de los policarbonatos, de manera que no se presenten descoloraciones, 25 tampoco al repetir la extrusión. Además, el agente ramificador, también empleado en pequeñas cantidades, deberá imprimirle a los policarbonatos ramificados un comportamiento de viscosidad estructural pronunciada, de manera que un tipo de policarbonato sea igualmente adecuado para su procesamiento por ex- 30

trusión y procesamiento por moldeado por inyección, es decir, que los policarbonatos ramificados dentro del margen de las velocidades de deformación, que entran en consideración en la elaboración por extrusión y colada por inyección, presenten una fuerte dependencia de la viscosidad de fusión aparente con la velocidad de deformación correspondiente. Al mismo tiempo, la viscosidad de fusión aparente deberá ser lo más alta posible con velocidades de deformación bajas (extrusión) y lo más baja posible a velocidades de deformación alta (procesamiento por colada por inyección).

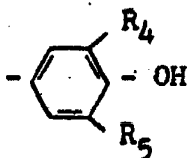
Este objeto se solucionó empleando 3,3-bis-(4-hidroxilaril)-oxindoles (denominados a continuación también isatin-bisfenoles) para la fabricación de policarbonatos de alto peso molecular, termoplásticos, solubles y ramificados.

Por lo tanto, el objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de policarbonatos termoplásticos, ramificados, de alto peso molecular y solubles con propiedades mejoradas, mediante condensación de compuestos dihidroxi difuncionales, aromáticos, libres de halógeno o conteniendo halógeno, o de sus mezclas, en presencia de 0,05 a 2 moles-% de un agente ramificador y 0,1 a 8,0 moles-% de un compuesto hidroxil aromático monofuncional, en cada caso referido a los moles (100 moles-%) de los compuestos dihidroxi aromáticos difuncionales, con fosgeno, bisclorocarbonatos y otros compuestos formadores de un grupo carbonilo, en solución, o mediante una reacción de intertránses, a temperaturas de 20 a 80°C, o con carbonatos de diarilo en fusión a temperaturas de 150 a 300°C, caracterizado porque los agentes ramificadores utilizados son los 3,3-bis-(4-hidroxilaril)-oxindoles, que corresponden a la fórmula I



donde R_1 significa un resto 4-hidroxiarilo y R_2 y R_3 , que pueden ser iguales o diferentes, significan hidrógeno o halógeno.

Preferentemente, R_1 significa un resto 4-hidroxifenil ó 4-hidroxinaftil o un resto de fórmula II.



donde R_4 y R_5 pueden ser iguales o diferentes y significan halógeno, tal como cloro y bromo, así como metilo o etilo, especialmente metilo, y R_4 ó R_5 significan hidrógeno.

Con especial preferencia R_1 significa el resto 4-hidroxifenilo.

Preferentemente, R_2 y/c R_3 significan hidrógeno, cloro o bromo, especialmente hidrógeno.

Otro objeto de la invención son los policarbonatos obtenidos según el procedimiento de la invención.

En vista de las indicaciones en la patente US 3,256,242, según la cual el grupo amida del 3,3-bis-(4-hidroxifenil)-oxindol (isatin-bisfenol) no entra en reacción cuando el compuesto se hace reaccionar con cloruros de ácido dicarboxílico y, por lo tanto, solamente se obtienen poliésteres lineales sin ramificar, es sorprendente que los isatin-bisfenoles reaccionen, bajo las condiciones de reacción forma

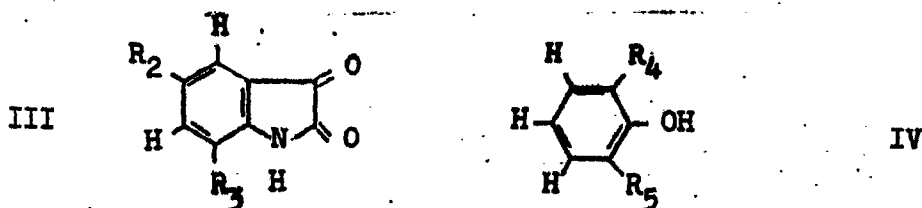
doras de policarbonato, no sólo a través de los dos grupos hidroxilo fenólicos sino también a través del grupo amida del ácido carboxílico. Además es altamente destacable que los isatin-bisfenoles se incorporen casi completamente en los policarbonatos, de manera que, también empleando cantidades pequeñas de isatin-bisfenoles, se logren ramificaciones extremadamente eficaces. Los policarbonatos obtenidos según la presente invención tienen un comportamiento de viscosidad estructural extraordinariamente pronunciado, y presentan, en la zona de bajas velocidades de deformación, una viscosidad de fusión aparente que es ventajosa para las extrusiones y que decae, a altas velocidades de deformación, al punto que resulta posible su procesamiento por moldeo por inyección, es decir, que un mismo tipo de policarbonato se puede elaborar tanto a través del procedimiento de extrusión como por moldeo por inyección.

Contrario a los policarbonatos que contienen unidades condensadas de agentes ramificadores con grupos hidroxilo fenólicos que estéricamente no están completamente libres, por ejemplo, de 2,6-bis-(2'-hidroxi-5'-metil-bencil)-4-metilfenol (tris-cresol), los policarbonatos ramificados según la presente invención se caracterizan por excelente estabilidad al calor, de manera que también después de cinco extrusiones sólo presentan un ligero aumento en el índice de color.

Los policarbonatos de la presente invención poseen, además, una elevada retención de forma (resistencia de fusión), por lo que también son adecuados para la fabricación de cuerpos huecos de gran volumen según el procedimiento de extrusión-soplado.

Los isatin-bisfenoles de fórmula I, que sirven como

agentes de ramificación, se obtienen por la reacción catalizada con ácido de las correspondientes isatinas de fórmula general III con fenoles monohídricos, tales como, por ejemplo, fenol y α -naftol, que no poseen ningún sustituyente en la posición para con respecto al grupo hidroxilo fenólico, o fenoles de fórmula general IV



donde los restos R_2 , R_3 , R_4 y R_5 tienen el mismo significado como en la fórmula I y II.

Los isatin-bisfenoles se pueden obtener según o de acuerdo con las instrucciones de A. Baeyer y M.J. Lazarus, *Berichte der deutschen Chem. Gesellschaft* 18, 2637 (1885).

En la reacción se presenta el componente fenólico en un exceso molar de una a diez veces y la fusión fenólica sirve, al mismo tiempo, como disolvente. El desarrollo de la reacción se puede acelerar mediante la adición de ácidos, especialmente de ácidos minerales, tales como, por ejemplo, H_2SO_4 , H_3PO_4 y HCl. Si el catalizador ácido, por ejemplo, ácido sulfúrico concentrado, sirve al mismo tiempo para ligar el agua que se forma en la reacción, se puede agregar en cantidades de hasta un 100 % en peso, con respecto a la suma de los componentes de partida.

La reacción se efectúa a temperaturas de 20 - 200°C, preferentemente 40 - 160°C. Los bisfenoles, que cristalizan bien, se pueden aislar directamente de la fusión fenólica. Des

pués de extraer el exceso en fenol con agua, alcohol o aromatos, tales como benceno o tolueno, los isatin-bisfenoles se pueden purificar por disolución de los mismos en alcalis, tales como solución diluída de hidróxido sódico o solución de amoníaco y precipitarse a continuación en ácidos, o por recristalización de disolventes comunes, tales como alcohol, ácido acético glacial, acetato de etilo o benceno.

Ejemplos de isatinas adecuadas para la preparación de los isatin-bisfenoles de la fórmula I son isatina, 5-cloroisatina, 7-cloroisatina, 5-bromoisatina, 7-bromoisatina, 5,7-dicloroisatina y 5,7-dibromoisatina. Se da preferencia a la misma isatina.

Compuestos hidroxí aromáticos monohídricos, adecuados para regular el peso molecular, son los monofenoles tales como m- y p-metilfenol, m- y p-etilfenol, m- y p-propilfenol y m- y p-isopropilfenol, p-bromofenol y m- y p-butilfenol. Se da preferencia al p-terc.butilfenol.

Adicionalmente al bisfenol A se pueden emplear otros bisfenoles como compuestos de dihidroxilo aromáticos difuncionales. Ejemplos de bisfenoles adecuados son hidroquinona, resorcinol, 4,4'-dihidroxidifenilo y bis-(hidroxifenil)-alcanos, -cicloalcanos, -sulfuros, -éteres, -cetonas, -sulfoxidos o -sulfonas, así como también α,α' -bis-(hidroxifenil)-diisopropilbenceno y los correspondientes compuestos alquilados en el núcleo y halogenados en el núcleo. Se da preferencia a los policarbonatos basados en 4,4'-dihidroxidifenilpropano-2, 2 (bisfenol A), tetraclorobisfenol A, tetrabromobisfenol A y tetrametilbisfenol A, así como bisfenoles trinucleares, tales como α,α' -bis-(4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno y mezclas de estos compuestos. El bisfenol A es particularmente preferi

do.

Las mezclas preferentes se componen de 0,5 - 99,5 moles-%, preferentemente 98 - 70 moles-% de bisfenol A y 99,5 - 0,5 moles-%, preferentemente 2 - 30 moles-% de tetrahalógenobisfenol A.

Otros bisfenoles adecuados para la preparación de policarbonato se describen en las patentes US 3,028,365, 2,999,835, 3,148,172, 3,271,368, 2,970,131, 2,991,273, 3,271,367, 3,280,078, 3,014,891 y 2,999,846.

Los policarbonatos ramificados según la presente invención se pueden obtener por condensación de interfases y solución a temperaturas desde unos 20 hasta 80°C.

En la condensación de interfases conocida, por ejemplo, el isatin-bisfenol se disuelve en solución de hidróxido sódico junto con el componente bisfenol y un disolvente no miscible con agua, tal como, por ejemplo, cloruro metilénico, dicloroetano o clorobenceno. Después de introducir fosgeno a temperatura ambiente, los policarbonatos de la presente invención se aíslan directamente en altos rendimientos de la fase orgánica por separación por destilación del disolvente o por precipitación, lográndose una incorporación máxima del agente ramificador. La longitud de cadena de los policarbonatos se puede ajustar mediante adición de un interruptor de cadenas, en la mayoría de los casos un fenol monofuncional, tal como, por ejemplo, fenol o p-terc.butilfenol. La policondensación se puede acelerar adicionalmente con aminas terciarias, por ejemplo, trietilamina.

En la condensación en solución conocida la fosgenación se efectúa en solución bajo ausencia de agua y, como mínimo, con una cantidad dos veces molar de piridina, referido al

fosgeno empleado, junto con un co-disolvente, tal como, por ejemplo, cloruro metilénico. El cloruro de piridinium que se forma y la piridina en exceso se retira mediante lavado con ácidos minerales diluïdos y la solución de policarbonato obtenida se elabora en la forma usual.

5

Como compuestos formadores de carbonato se pueden emplear en el procedimiento de interfases y en el procedimiento de solución, además del fosgeno, también otros haluros carbonílicos, tales como, por ejemplo, fluoruro carbonílico y bromuro carbonílico, así como sus mezclas, o ésteres de ácido bis-halogenocarboxílico de compuestos dihidroxi, tales como, por ejemplo, éster de ácido hidroquinon bis-clorocarboníco.

10

En la conocida trans-esterificación en fusión, los bisfenoles se hacen reaccionar de nuevo en presencia de 0,05 a 2,0 moles-% de agente ramificador y en presencia de un catalizador básico, tal como bisfenolato de sodio, con ésteres diarílicos de ácido dicarboxílico, a temperaturas de 150 a 300°C, y bajo aplicación de vacío, con lo que el componente fenólico que se obtiene en la reesterificación se separa simultáneamente por destilación.

15

20

Como ésteres diarílicos de ácido carbónico se pueden emplear, por ejemplo, difenilcarbonato, di-(halógeno-fenil)-carbonatos, tales como di-(clorofenil)carbonato, di-(bromofenil)carbonato, di-(triclorofenil)carbonato, di-(tribromofenil)carbonato, y similares, di-(alquilfenil)carbonatos, tales como di-(tolil)carbonato y similares, di-(naftil)carbonato, di-(cloronaftil)carbonato, feniltolilcarbonato, clorofenil-cloronaftilcarbonato o sus mezclas.

25

30

En la co-condensación de bisfenol A con tetrahalóge

nobisfenoles, por ejemplo, tetrabromobisfenol A, según el procedimiento de condensación en solución, en interfase o de fusión, se logra mediante la incorporación de los isatin-bisfenoles una tendencia al goteo considerablemente más reducida y un comportamiento autoextinguible excelente, lo que no se ha observado en este grado con cualquiera de los agentes ramificadores hasta ahora conocidos.

Estos policarbonatos ramificados a través de isatin-bisfenoles, que contienen halógeno, alcanzar también en probetas de ensayo delgadas con un espesor de pared de 1:16 pulgadas según UL (Underwriters' Laboratories) ensayo de combustión (subject 94), la clasificación 94 V-0 y se pueden llamar según el ensayo IBM clase A (Comprobación de la combustibilidad de materiales sintéticos DMH 6-0430-102) como mínimo durante 60 segundos sin que se produzcan gotas ardiendo o que sigan ardiendo durante más de 60 segundos, mientras el límite del policarbonato sin ramificar correspondiente con respecto al tiempo de llameado se encuentra en 30 - 35 segundos.

El mismo excelente comportamiento contra la inflamación se logra añadiendo aditivos inhibidores de la inflamación, especialmente los perfluoralcan(C_1-C_8)-alcali- o bien amoniosulfonatos descritos en la publicación alemana DOS 1,930,257 y 2,253,072, dentro de los límites desde 0,005 hasta aproximadamente un 1 % en peso, a los policarbonatos libres de halógeno ramificados obtenidos según la presente invención.

En el procedimiento de la presente invención también es posible, como es usual, agregar adyuvantes de todas clases, antes, durante o después del procedimiento de preparación. En relación con esto sean mencionados, por ejemplo, los colorantes, pigmentos, agentes desmoldeadores, estabilizado-

res contra los efectos de la humedad, del calor y ultravioleta, lubricantes, materiales de carga, tales como polvos de vidrio, productos de cuarzo, grafito, sulfuro de molibdeno, polvo de metal, polvos de materiales sintéticos de punto de fusión más alto, por ejemplo, polvos de politetrafluoretileno, fibras naturales, tales como algodón, sisal y amianto, además, fibras de vidrio de las más distintas clases, hilos de metal así como fibras que sean estables al estar presentes en la fusión de los policarbonatos y no dañen significativamente a dichos policarbonatos.

Los policarbonatos termoplásticos, de alto peso molecular, solubles y ramificados, obtenidos según la presente invención, tienen viscosidades relativas η_{rel} de 1,230 a 1,450, medido en soluciones de 0,5 g de producto en 100 cc de cloruro metilénico a 25°C, pesos moleculares medios, medidos por difracción de luz de 10,000 a 100,000 y viscosidades de fusión aparentes de 10^4 a 10^2 (Pascal sec (= Pas)) a 300°C y con velocidades de deformación de 10^6 a $5 \cdot 10^3$ (sec⁻¹).

Los policarbonatos según la presente invención se pueden emplear tanto para los procesos por extrusión y procesos por moldeo por inyección. Debido a la excelente retención de forma de los extrusionados también son adecuados para la fabricación de artículos huecos por el proceso de moldeo por soplado. Las excelentes propiedades estructurales-viscosas hacen posible obtener, por ejemplo, películas extrusionadas con buenas propiedades mecánicas y reducido agrietamiento por tensión.

Por colada por inyección se pueden fabricar cuerpos conformados, tales como piezas conformadas de toda clase, tales como carcasas, bobinas, coberturas, aparatos del hogar y

similares.

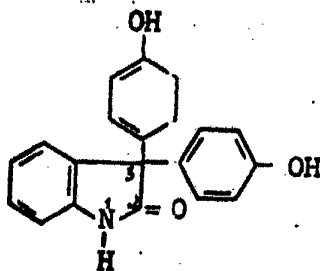
Los porcentos indicados en los ejemplos son en peso, siempre que no se indique otra cosa. Las viscosidades relativas η_{rel} se midieron en soluciones al 0,5 % en cloruro metilénico a 25°C. Las viscosidades de fusión aparentes, medidas en Pascal.sec (= Pas) se determinaron con la velocidad de deformación indicada en cada caso (sec⁻¹) a 300°C. Ulteriores detalles figuran en los ejemplos.

Preparación de 3,3-bis-(4-hidroxifenil)-oxindoles

147 g de isatina y 470 g de fenol se reúnen y se calienta a 85°C. A 85°C se pasa entonces gas clorhídrico seco sobre ácido sulfúrico, con lo que la temperatura de reacción se eleva a 115°C. Se mantiene a esta temperatura y se sigue introduciendo aún durante 5 horas hidrógeno clorado. La pulpa de cristal formada se introduce y agita en 500 cc de benceno y los cristales, ligeramente teñidos de amarillo, así obtenidos se filtran y se secan. Después de recristalizar de acetona/cloroformo y secar en vacío a la trompa de agua a 90°C, se obtienen 260 g (rendimiento 82 %) de cristales incoloros. Punto de fusión 267°C.

C ₂₀ H ₁₅ NO ₃ (317.35)	Calculado	C 75.7	H 4.73	N 4.41 %
	Encontrado	75.6	4.68	4.46 %

3,3-bis-(4-hidroxifenil)-oxindoles, denominado en los ejemplos a continuación como isatin-bisfenol, tiene la fórmula

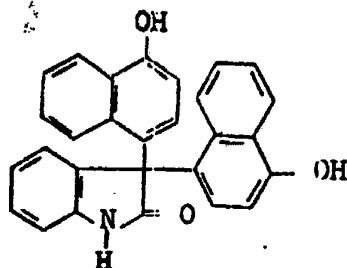


Preparación de 3,3-bis-(4-hidroxi-naftil)-oxindoles

147 g de isatina y 120 g de α -naftol se reúnen e inicialmente se calientan a 100°C. Se pasa a través gas clorhídrico secado sobre ácido sulfúrico, durante lo cual la temperatura sube a 150°C. Después de reducirse la reacción exotérmica se mantiene la temperatura de reacción aún durante 5 horas a 115°C y la masa cristalina solidificada se mezcla, después de enfriar, con 1,000 cc de etanol. Los cristales liberados del fenol en exceso se separan por succión y se secan. De cloroformo/acetona se obtienen 334 g (80 % de rendimiento) de cristales incoloros. P.f. 300°C, bajo descomposición.

$C_{28}H_{19}NO_3$ (417.47)	Calculado	C 80.60	H 4.55	N 3.36 %
	Encontrado	80.48	4.51	3.42 %

El 3,3-bis-(4-hidroxi-naftil)-oxindol corresponde a la fórmula



Los ejemplos siguientes ilustran la invención:

Ejemplo 1

2.280 kg de bisfenol A (BPA) y 6,34 g de isatin-bisfenol (0,2 moles de agente ramificante, referido al bisfenol A como 100 moles-%) se disuelven en 21 kg de lejía sódica al 6,2 %. Se agrega una solución de 38 g de p-terc.butilfenol en 25 kg de cloruro metilénico inestabilizado y en la mezcla de

reacción total se introducen bajo fuerte agitación, a un pH de 13 - 14, 1,285 kg de fosgeno en el plazo de una hora a 25°C. Después se agregan 6 g de trietilamina y 400 cc de lejía sódica al 45 % y se deja condensar aún durante una hora.

5 La fase orgánica se separa y se lava dos veces con ácido fosfórico al 2 % y, después, tres veces con agua o bien hasta que la fase acuosa esté libre de electrolito. Después de separar por destilación el disolvente se obtienen 2,45 kg de policarbonato con una viscosidad relativa: $\eta_{rel} = 1.419$.

10 El termograma de DTA (DTA = análisis termal diferencial) confirma que el policarbonato ramificado es estable al calor hasta como mínimo 360°C.

El flujo, como función del tiempo de precalentamiento, demuestra asimismo la estabilidad térmica del policarbonato. Durante un período de 20 minutos se mantiene constante la viscosidad de fusión η_m en 67,000 Poise.

15

Ejemplo 2

4,56 kg de BPA y 22,8 g de isatin-bisfenol (0,36 moles-% de agente ramificador, referido al bisfenol A) se disuelven en 42 kg de solución al 6,2 % de hidróxido sódico, bajo nitrógeno y se agrega una solución compuesta de 84 g de p-terc.butilfenol y 50 kg de cloruro metilénico inestabilizado. Bajo intensa agitación se introducen, en el plazo de una hora, 2,57 kg de fosgeno a temperatura ambiente (pH de la solución 13 - 14). Después de agregar 12 g de trietilamina y 850 cc de lejía sódica al 45 % se sigue reaccionando aún durante una hora. Cuando la fase alcalina está libre de bisfenol A se separan las fases y la fase orgánica se lava dos veces con ácido fosfórico al 2 % y tres veces con agua o bien hasta que ya no se pueda demostrar más electrolito en el agua

20

25

30

de lavado. De la fase orgánica se obtienen, después de separar el disolvente por destilación, 4,95 kg de policarbonato ramificado.

$$\eta_{rel} = 1.330 \quad M\eta = 34,700 \quad M_{LS} = 49,300$$

5 M_{LS} = peso molecular medido por dispersión de luz.

Ejemplo comparativo A

Bajo las mismas condiciones como en el ejemplo 2 se prepara un policarbonato con excepción de que no se agrega ningún isatin-bisfenol como agente ramificador.

10 $\eta_{rel} = 1.325 \quad M\eta = 34,500 \quad M_{LS} = 34,900$

El ejemplo 2 y el ejemplo comparativo A demuestran el alto grado de ramificación que se logra mediante la condensación de isatin-bisfenol en el policarbonato, tal y como se puede apreciar por la diferencia de los pesos moleculares determinados por las medidas de la viscosidad y las medidas de la difracción de luz.

15

Ejemplo 3

4,0 kg de bisfenol A, 11,12 g de isatin-bisfenol (0,2 moles-% de agente ramificante, referido al bisfenol A) y 1,32 g de borohidruro sódico se disuelven bajo nitrógeno en 21 kg de solución de hidróxido sódico al 6,2 %. Se agrega una solución de 72,3 g de p-terc.butilfenol en 44,0 kg de cloruro metilénico (inestabilizado) y a través de la solución se pasan, en el transcurso de una hora a temperatura ambiente, 2.256 kg de fosgeno, al mismo tiempo que se agita fuertemente y el pH se mantiene entre 13 y 14. Después de agregar 10,5 g de trietilamina y 300 cc de NaOH al 45 %, se deja que la reacción continúe aún durante otra hora.

20

25

La fase orgánica se separa y se lava dos veces con

ácido fosfórico al 2 %, y con agua tres veces o hasta que la fase acuosa esté libre de electrolito. El disolvente se separa por destilación y se obtienen 4,3 kg de policarbonato de la viscosidad relativa: $\eta_{rel} = 1.340$.

5 El índice de color de los policarbonatos se determina como sigue:

Las mediciones de la solución previamente preparada se efectúan en una celda de 5 cm de espesor con la muestra expuesta a iluminación de ensayo monocromática, luz standard C, en el Hardy-espectrógrafo (en el paso de rayos comparativos cloruro metilénico libre de policarbonato). La concentración seleccionada corresponde a un espesor de placa de 2,0 mm.

Número de extrusiones	1	2	3	4	5
Índice de color	0,28	0,32	0,34	0,36	0,39

15 Ejemplo comparativo B

Un policarbonato ramificado se prepara según el mismo procedimiento como en el ejemplo 3, pero empleando 21,6 g de tris-cresol (2,6-bis-(2'-hidroxi-5'-metilbencil)-4-metilfenol) (0,2 moles-%, referido al bisfenol A) en lugar de isatin-bisfenol como agente ramificador. El índice de color se determina análogo al ejemplo 3.

Número de extrusiones	1	2	3	4	5
Índice de color	0,31	0,45	0,51	0,58	0,67

25 Se aprecia claramente que, mientras el índice de color inicial es aproximadamente el mismo, el índice de color de los policarbonatos preparados según la presente invención sólo cambia ligeramente después de 5 extrusiones, mientras que el policarbonato del ejemplo comparativo presenta un cambio muy destacado en el índice de color después de 5 extrusio

nes, lo que excluye al material para extrusiones repetidas.

Ejemplo 4

3,030 kg de bisfenol A, 22,3 g de isatin-bisfenol
(0,5 moles-%, referido a la suma de bisfenol A y tetrabromo-
5 bisfenol A) y 1 g de borohidruro sódico se disuelven en una
solución de 24,9 kg de agua y 2,250 kg de solución al 45 % de
hidróxido sódico y se agregan 67,6 g de p-terc.butilfenol en
34,8 kg de cloruro metilénico inestabilizado. 2,070 kg de
10 fosgeno se pasan a través en el transcurso de una hora a 25° C
bajo fuerte agitación, y después se agrega una solución de
427 g de tetrabromobisfenol A en 2,4 kg de solución al 6,2 %
de hidróxido sódico. El pH de la solución de reacción se debe
mantener aquí entre 10 y 11. Después de agregar 60 cc de trie-
15 tilamina se sigue reaccionando aún durante una hora. La fase
orgánica se separa y se lava los veces con ácido fosfórico al
2 % y tres veces, o tanto con agua, hasta que no se pueda de-
mostrar más electrolito. Después de concentrar por evaporación
la fase orgánica, se obtienen 3,75 kg de policarbonato conte-
niendo bromo (contenido en bromo 5,8 % en peso) con una visco-
20 sidad relativa $\eta_{rel} = 1,284$.

Características de combustión:

UL Subject 94 1/16 pulgadas 94 V-0 (el mejor va-
lor posible).

Ensayo IBM (DMH 6-0430-102) clase A, 4 mm/60 segundos.

25 Según el ensayo IBM la barra de ensayo se ha de llama-
r durante 60 segundos antes de que el material comience a
gotear ardiendo o bien siga ardiendo durante más de 30 segun-
dos.

Ejemplo comparativo C

Se preparó un policarbonato conteniendo bromo (5,8 % en peso de bromo) según el mismo procedimiento como en el ejemplo 4, pero sin la adición de ramificador.

5 Características de combustión:

UL Subject 94 1/16 pulgadas 94 V-2

Ensayo IBM (DMH 6-0430-102) clase B, 4 mm/35 segundos.

10 En el caso del policarbonato sin ramificar, la formación de gotas ardiendo y la continuación de la combustión durante más de 30 segundos comienza ya después de 35 segundos (llameado) y, por lo tanto, bastante antes que para los grados de material ramificados con isatin-bisfenol.

Ejemplo 5

15 228 g de bisfenol A, 227 g de difenilcarbonato y 0,634 g de isatin-bisfenol (0,2 moles-%, referido al bisfenol A) se funden junto con 0,2 mg de bisfenolato sódico en una atmósfera libre de oxígeno, a una temperatura que se aumenta de 200°C a 300°C y reduciéndose la presión de 100 Torr a 2 Torr. Después de separar por destilación el fenol que se
20 forma en la reesterificación, se obtiene un policarbonato transparente con una viscosidad relativa $\eta_{rel} = 1,265$.

Ejemplo 6

25 La dependencia de la viscosidad de fusión aparente sobre la velocidad de cizallamiento se determinó a 300°C (torbera L/D 20) para los policarbonatos preparados en el ejemplo 4 y en el ejemplo comparativo C para aclarar la viscosidad estructural pronunciada de los policarbonatos según la presente invención.

a) policarbonato según el ejemplo 4

5	Viscosidad de fusión aparente (Pas)	3,900	3,300	2,250	1,750	900	650
	Velocidad de deformación (sec ⁻¹)	2	10 ¹	5x10 ¹	10 ²	5x10 ²	10 ³

10 b) Policarbonato según el ejemplo comparativo C

15	Viscosidad de fusión aparente (Pas)	1,100	1,100	1,100	1,080	900	-
	Velocidad de deformación (sec ⁻¹)	2	10 ¹	5x10 ¹	10 ²	5x10 ²	10 ³

Ejemplo 7. Características de combustión de los compuestos según la presente invención

20

Un policarbonato (viscosidad relativa $\eta_{rel} = 1,343$) preparado análogo al ejemplo 4, pero sin el tetrabromobisfenol A, empleando 0,5 moles-%, referido al bisfenol A, de isatin-bisfenol como agente ramificador, y conteniendo un 0,1 % en peso de perflúorbutanosulfonato potásico, referido al policarbonato, como agente inhibidor de la inflamación, se sometió al ensayo de combustión según Subject 94 de Underwriter's Laboratories, USA.

25

Resultado: también con un espesor de pared mínimo en el cuerpo de ensayo, esto es, 1/16 pulgadas, el material se clasificó en la categoría de evaluación más alta: 94V-C. (Ningún goteado ardiendo. Tiempo de combustión ulterior durante < 5 segundos).

30

Ejemplo comparativo D

El policarbonato del ejemplo 7, pero sin la adición de perfluorbutanosulfonato potásico, se examinó por el ensayo de combustión Subject 94 de Underwriters' Laboratories, USA.

5 Resultado: con un espesor de pared de 1/16 pulgadas el material no se clasificó como material sintético de baja inflamabilidad, ya que el tiempo que continuó ardiendo era demasiado largo (>30 segundos).

Ejemplo 8. Elaboración por colada por inyección

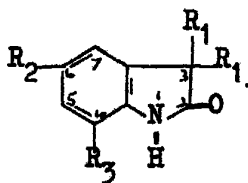
10 Policarbonatos lineales basados en bisfenol A, preparados según el procedimiento de interfase (véase H. Schnell "Chemistry and Physics of Polycarbonates" Interscience Publisher (1964) página 33) y con una viscosidad relativa η_{rel} de 1,290 se procesan en la forma usual a 280°C, bajo
15 un ajuste determinado de la máquina de colada por inyección (presión de inyección, velocidad de inyección, etc.) se obtienen elementos de ensayo standard de pared delgada normalizados (longitud 1,27 mm, anchura 42,7 mm, espesor 1,6 mm). A temperaturas bajas se presentan problemas para llenar el
20 molde. La viscosidad de fusión aparente de un producto de estos es de alrededor de $6 \cdot 10^2$ Pas con baja velocidad de deformación ($D \sim 5 \text{ sec}^{-1}$).

25 El policarbonato ramificado descrito en el ejemplo 7 se puede transformar en los objetos de ensayo de pared delgada mencionados bajo las mismas condiciones de máquina, debido a que la viscosidad estructural destacada del policarbonato, a pesar de su viscosidad de fusión aparente ($5.5 \cdot 10^3$ Pas) con una baja velocidad de deformación de $\sim 5 \text{ sec}^{-1}$ es casi 10 veces mayor.

- N O T A -

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse
constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-
ceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su
principio fundamental. También se hace constar que el inven-
to corresponde a una solicitud de patente presentada en Ale-
mania con el número P 25 00 092.4 de 3 de enero de 1.975, ac-
giéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Conve-
nios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la
10 esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente
de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO
PARA PREPARAR POLICARBONATOS TERMOPLASTICOS; caracterizándose
por lo siguiente:

15 1.- Procedimiento para preparar policarbo-
natos termoplásticos, de cadena ramificada, de alto peso mole-
cular, solubles, caracterizado porque un compuesto dinidroxí
difuncional, aromático, libre de halógeno o conteniendo haló-
geno, o una mezcla del mismo, se condensa, en presencia de 0,05
20 a 2 moles-% de un agente ramificador y de 0,1 a 8,0 moles-%
de un compuesto hidroxí aromático monofuncional, en cada caso
referido a los moles (100 moles-%) de compuesto dihidroxí aro-
mático difuncional, con fosgeno, un éster de ácido bis-cloro-
carbónico u otro compuesto que forme grupos carbonilo, en so-
25 lución, o mediante una reacción de interfase, a una temperatu-
ra de 20 a 80°C, o con un éster diarílico de ácido carbonico
en fusión a una temperatura de 150 a 300°C, siendo el mencio-
nado agente ramificador un 3,3-bis-(4-hidroxíaril)-oxindol
de fórmula (I)

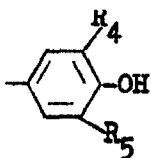


(I)

donde R₁ significa un resto 4-hidroxiarilo y R₂ y R₃, pueden ser iguales o diferentes, y significan hidrógeno o átomos de halógeno.

5

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R₁ significa un resto 4-hidroxiarilo o un resto de fórmula (II)



(II)

donde R₄ y R₅ son iguales o diferentes y significan hidrógeno o átomos de halógeno o grupos metilo o etilo.

10

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque R significa un resto 4-hidroxifenilo.

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque R₂ y/o R₃ significan hidrógeno.

15

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el compuesto hidroxil aromático monofuncional es un monofenol.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el monofenol es p-terc.-butilfenol.

20

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el compuesto dihidroxilo aromático difuncional es un bisfenol.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el bisfenol comprende un 4,4'-dihidroxicidifenilpropano-2,2, ó un derivado halogenado del mismo.

5

9.- Procedimiento según la reivindicación 7 o reivindicación 8, caracterizado porque el compuesto dihidroxilo aromático difuncional es una mezcla de 98 a 70 moles-% de 4,4'-dihidroxicidifenilpropano-2,2, y de 2 a 30 moles-% de tetrahalógeno-4,4'-dihidroxicidifenilpropano-2,2.

10

10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque los grupos arilo del éster diarílico de ácido carbónico son naftilo o fenilo opcionalmente halogenado u opcionalmente alquilados.

15

11.- Procedimiento para preparar policarbonatos, termoplásticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

2 ENE. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

L. GOMEZ ROJAS Y ROJAS
p. a. Firmador L. Gomez Rojadas