

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES

11

21

23

NUMERO

448.262

10 A1

FECHA DE PRESENTACION

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 25 23 352.7	27.5.75	Rep. Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIGNARIA
	C08G	
54 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLICARBONATOS CON GRUPOS HIDROXILOS TERMINALES.		
71 SOLICITANTE (S)		
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Leverkusen-Bayerwerk, Republica Federal Alemana.		
72 INVENTOR (ES)		
Hans-Josef Buysch., Heinrich Krimm., Hans Rudolph		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. JOSE MIGUEL GOMEZ--ACEBO Y POMBO.		

La invención se refiere a un procedimiento mejorado para la obtención de policarbonatos alifáticos mediante reesterificación de alcoholes divalentes con glicocarbonato.

5 Ya se conoce la obtención de policarbonatos a partir de compuestos dihidroxi alifáticos, bien por fosgenación, con lo que se libera hidrógeno clorado, o bien se liga con ayuda de bases tales como piridina o quinolina, o por reacción con ésteres de ácido carbónico de alcoholes o fenoles, 10 preferentemente carbonato difenílico (en caso dado con ayuda de catalizadores de reesterificación).

En todos los casos es condición previa imprescindible el empleo de fosgeno o bien de una mezcla de monóxido de carbono y cloro como fuente de ácido carbónico. Los procedimientos industriales, sin embargo, que en la obtención 15 y elaboración incluyen el fosgeno, se consideran como difíciles y costosos debido a los considerables riesgos de seguridad y a los elevados costes de material que implica la corrosión. Hay que agregar además los problemas ecológicos, ya que la atmósfera se contamina con hidrógeno clorado o las 20 agua residuales con sal común.

El procedimiento de la presente invención es, por el contrario, ecológicamente limpio, ya que como fuente de ácido carbónico se emplea el dióxido de carbono del aire 25 que, según procedimientos conocidos, se pueda transformar fácilmente con óxido etilénico en carbonato glicólico.

En la publicación alemana DOS 1 495 299 ya se ha descrito un procedimiento para la obtención de policarbonatos lineales, que se basa en la reacción de compuestos dihidroxi alifáticos seleccionados con carbonatos glicólicos 30

en presencia de catalizadores de reesterificación básicos bajo separación a continuación de los glicoles formados a través de una columna de fraccionamiento. Este procedimiento presenta, sin embargo, distintas desventajas que limitan considerablemente su aprovechamiento industrial. Evidentemente solamente resulta bien adecuado para la obtención de policarbonatos cicloalifáticos a base de compuestos dihidroxil de volaticidad relativamente difícil, tales como ciclohexandimetanol y perhidrobisfenol. Pero también en este caso se ha de trabajar aparentemente con un exceso considerable de glicolcarbonato, ya que la separación limpia del etilenglicol no se logra tampoco a través de una columna de fraccionamiento más larga. Por esta razón se necesitan ulteriores procesos de trabajo complicados para la recuperación y purificación del etilenglicol en exceso arrastrado.

Por el contrario, según la publicación alemana DOS 1 495 299, la obtención de los policarbonatos puramente alifáticos, considerablemente más valiosos para el empleo preferente en el terreno de los poliuretanos (por ejemplo, a base de hexandiol-1,6) presenta considerables dificultades. En estos casos los rendimientos son insatisfactorios y los pesos moleculares de los productos así obtenidos son demasiado bajos o los índices OH demasiado altos para dar efectos óptimos en la elaboración a poliuretanos.

Existía, por lo tanto, una necesidad industrial hacia un proceso de reesterificación para la obtención de policarbonatos alifáticos ópticamente aprovechables en el terreno de los poliuretanos que, además, trabajase más económicamente y sin complicaciones.

Este cometido se solucionó según la presente in-

vención realizándose la reesterificación de los compuestos dihidroxi alifáticos en presencia de disolventes inertes, que se han seleccionado de manera que actúen como agentes de arrastre o bien formadores de azeotropos para el etilenglicol a disociar, pero no para el carbonato glicólico y el compuesto dihidroxi alifático a reaccionar, de manera que se logre una separación azeotrópica selectiva del etilenglicol puro.

Objeto de la invención es, por lo tanto, un procedimiento para la obtención de polycarbonatos con grupos hidroxilo alifáticamente ligados por reesterificación de compuestos dihidroxi alifáticos con carbonato glicólico, en caso dado en presencia de catalizadores de reesterificación, bajo separación simultánea del glicol por destilación fraccionada, que se caracteriza porque el etilenglicol se extrae de la mezcla de reacción con ayuda de disolventes inertes, en los cuales el etilenglicol es prácticamente insoluble.

Compuestos dihidroxi alifáticos adecuados para el procedimiento de la presente invención son, por ejemplo, butandiol-1,4, 2,2-dimetilpropandiol-1,3, hexandiol-1,6, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, octaetilenglicol, dipropilenglicol, N-metildietanolamina, ciclohexandiol-1,3, ciclohexandiol-1,4, 1,4-dimetilolciclohexano, p-xililenglicol, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, además, los productos de oxetilación o bien oxipropilación de alcoholes divalentes o fenoles tales como bisoxietil-bisfenol A, bisoxietil-tetraclorobisfenol A o bisoxietil-tetraclorohidroquinona.

Catalizadores de reesterificación usuales, que

se pueden emplear según la presente invención son, por ejemplo: hidruro de litio, hidróxido de litio, hidruro de litio-aluminio, hidruro de litio-boro, metilato de sodio, hidróxido sódico, acetato sódico, carbonato potásico, polvo de cinc, óxido de cinc, acetato de cinc, naftenato de plomo, acetato de manganeso, óxido de mercurio, trióxido de antimonio, trióxido de boro, polvo de estaño, granallas de estaño, dilaurato de estaño, dilaurato de estaño dibutílico, titanato tetrabutílico, naftenato de circonio, circonato de tetrabutilo, hidróxido lantánico y acetilacetato de cobalto, además las aminas terciarias tales como dimetilestearilamina, diazabicyclooctano, trietanolamina y N-metildiciclohexilamina.

Una ventaja especial del procedimiento de la presente invención consiste, sin embargo, en que la reacción de reesterificación se puede realizar también bajo ausencia de los catalizadores de reesterificación usuales. Según esta variante preferente de la presente invención se obtienen policarbonatos con grupos hidroxilo en posición final que están totalmente libres de sustancias de efecto catalítico que pudieran perturbar la ulterior reacción con poliisocianatos.

El que con ayuda del procedimiento de la presente invención fuese posible cumplir exigencias tan dispares como una transformación lo más cuantitativa posible, pureza en el etilenglicol a diacilar y, por lo tanto, ahorro en ulteriores procesos de trabajo, eliminación de reacciones secundarias y la graduación dirigida de determinados pesos moleculares, también relativamente altos, no era previsible a la vista de magnitudes influenciadoras tan numerosas como la

clase del glicol a emplear, clase y eficacia del agente de arrastre, del catalizador y de la columna de fraccionamiento, proporción cuantitativa de los participantes en la reacción, composiciones azeotrópicas, temperatura y presión.

5 Esto adquiere más valor, ya que en el procedimiento de la presente invención se emplea un sistema de como mínimo 5 productos, esto es, el glicol empleado, el glicolcarbonato, el agente de arrastre, el glicol a disociar y el producto del procedimiento mismo, que no se influyen entre sí en forma no previsible. El funcionamiento del procedimiento de la presente invención, sin embargo, sólo es posible si esencialmente sólo el agente de arrastre y el etilenglicol forman una mezcla de hervor azeotrópico.

15 Es de considerar considerablemente sorprendente que de un sistema constituido en forma tan complicada sea posible una separación selectiva de uno de los componentes.

Para el procedimiento de la presente invención han demostrado ser utilizables, por lo tanto, también sólo muy pocos disolventes seleccionados.

20 Así sólo una pequeña parte de los formadores de azeotropos del etilenglicol, tal y como se mencionan, por ejemplo, en Beilstein tomo 1, complemento 3, página 2057, resultan adecuados para el procedimiento de la invención. Esto tiene distintas razones. En primer lugar, han de encontrarse las temperaturas de ebullición azeotrópicas dentro del margen de las temperaturas de reacción y por debajo de las temperaturas de ebullición del carbonato glicólico y del glicol a reaccionar. Además, tiene evidentemente la polaridad, es decir, la capacidad de solución de los agentes

de arrastre un papel muy importante. Disolventes totalmente apolares o bien malos son asimismo tan inadecuados como los polares que ya no garantizan la amplia separación cuantitativa del etilenglicol. Finalmente, también una diferencia suficiente de densidad entre el etilenglicol y el agente de arrastre es una condición previa importante, ya que sólo con una separación de fases suficientemente rápida en el separador es posible un funcionamiento impecable del procedimiento.

Disolventes inertes a emplear simultáneamente según la presente invención, adecuados como formadores de azeotropos para el etilenglicol son, en caso dado en mezcla entre sí, por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, xileno etilbenceno, cumol, 1,3,4-trimetilbenceno, mesitileno, tetrametilbenceno, cimol, dietilbenceno, diisopropilbenceno, clorotolueno, bromobenceno o tetralina, olefinas tales como propilbenceno, alilbenceno o α -metilestireno, éteres tales como dibutiléter, diisobutiléter, diamiléter, anisol, fenetol o cresolmetiléter y las cetonas tales como dibutilcetona, di-terc.butiloetona o diamilcetona.

Agentes de arrastre, que son inadecuados para el procedimiento de la invención, o bien que no aporten ninguna ventaja con respecto al actual estado de la técnica son, por ejemplo, decano, dodecano, tridecano, dimetiloctano, bencina de ensayo, clorobenceno, diclorobenceno, tricloropropano, tetracloroetano, etilciclohexano, isopropilciclohexano, de-

calina, estireno o indeno.

Siempre que los mencionados disolventes se conozcan como isómeros discretos se podrán emplear como tales o en mezclas arbitrarias.

5 La proporción cuantitativa de los productos de partida, compuesto dihidroxi y carbonato glicólico no es de importancia decisiva. Una ventaja del procedimiento de la presente invención es que no es necesario emplear un ex-
ceso considerable de carbonato glicólico. Si bien, en muchos
10 casos es suficiente una proporción equimolar de los reactan-
tes, será recomendable un reducido exceso en carbonato glicó-
lico por razones de seguridad, es decir, para en tiempos jus-
tificables llegar a rendimientos lo más cuantitativos posi-
ble y a pesos moleculares suficientemente altos. Para ello
15 es suficiente un exceso de 10 a 30 moles-%.

La selección de los agentes de arrastre adecuados depende de la temperatura de reacción deseada y de la efica-
cia del catalizador. Contra mayor sea el punto de ebullición
del disolvente, mayor será la proporción del glicol etilénico
20 en la mezcla azeotrópica. Sin embargo, la temperatura
de ebullición o bien la temperatura de reacción no deberá
encontrarse tan elevada, de manera que se inicien reacciones
secundarias indeseadas tales como una disociación de CO_2 .
Por lo general vale: contra más eficaz sea el catalizador
25 se podrán emplear agentes de arrastre de menor punto de ebu-
llición. Por otra parte, contra menos tienda un catalizador
a favorecer reacciones secundarias temperaturas de reacción
más altas podrán ser empleadas. Así, permiten catalizadores

de reesterificación de fuerte eficacia, tales como hidróxido de litio, metilato sódico o acetato sódico el empleo con ventaja de formadores de azeotropos de bajo punto de ebullición tales como tolueno o xileno. La cantidad del agente de arrastre empleado (referido a la mezcla de compuesto dihidroxi y carbonato glicólico) se encuentra, por lo general, entre un 5 y 100 % en peso, preferentemente entre un 10 y 100 % en peso.

Si se emplean simultáneamente catalizadores, entonces en una cantidad de un 0,0001 hasta 0,5 % en peso de la mezcla de reacción. Si se emplean catalizadores insolubles tales como polvo de estaño, que ulteriormente se pueden eliminar en forma sencilla y sin residuo alguno mediante filtración, entonces en algunos casos son ventajosas cantidades de catalizador considerablemente mayores, tal como hasta un 20 % en peso de la mezcla de reacción. Bajo influencia del polvo de estaño se obtienen, además, unos productos de reacción extraordinariamente claros y frecuentemente incoloros.

Las temperaturas de reacción se encuentran convenientemente en la zona entre 100 y 220 °C, preferentemente entre 130 y 190 °C.

Por lo general, se efectúa el procedimiento de la invención a presión normal. Cuando, sin embargo, se trata de realizar la reacción de esterificación en un tiempo relativamente corto, resulta más ventajoso trabajar bajo presión ligeramente reducida. Se emplea entonces un agente de arrastre de punto de ebullición relativamente alto, tal como diisopropilbenceno o tetralina y la presión se reduce de manera que el punto de ebullición se encuentre a la temperatu-

5 ra de la velocidad de reacción deseada. Debido a la bajada simultánea de la temperatura de ebullición del etilenglicol se puede separar entonces el glicol en un nivel de temperaturas más bajo en forma continua y sin reacciones secundarias indeseadas.

Los pesos moleculares de los productos del procedimiento se pueden influenciar entre amplios límites. Pesos moleculares relativamente bajos se pueden ajustar mediante un control de la cantidad de glicol etilénico disociado.

10 Pesos moleculares más altos se logran si después de retirar el agente de arrastre y, en caso dado, el carbonato glicólico sin reaccionar, se separa por destilación bajo reesterificación una cantidad definida del compuesto dihidroxi empleado. Los compuestos dihidroxi de difícil volaticidad se pueden transformar en policarbonatos si una vez retirada la
15 cantidad principal del glicol etilénico según el procedimiento de la presente invención el agente de arrastre se conduce a través de una columna con un agente ligador del glicol, tal como cloruro de calcio o a través de un filtro molecular.

20 Los pesos moleculares de los dihidroxipolicarbonatos se encuentran, por lo general, entre 500 y 20.000, preferentemente entre 500 y 5000.

Los productos del procedimiento tienen múltiples aplicaciones industriales. Así es, por ejemplo, posible su
25 empleo como plastificantes y lubricantes. Ante todo, son, sin embargo, como condensados lineales con grupos finales hidroxilo, valiosos productos de partida para la obtención de poliuretanos. Para esta aplicación son, por lo tanto, de especial interés, ya que, contrario a los procedimientos de

obtención hasta ahora conocidos, no contienen grupos finales perturbadores tales como grupos éster de ácido fenil-carbónico, éster de ácido clorocarbónico o grupos cloroalquilo. Por lo tanto, los nuevos productos del procedimiento son
5 respecto a los grupos OH estrictamente bifuncionales, lo que es de gran importancia para lograr altos pesos moleculares en los productos subsiguientes.

Para la obtención de los poliuretanos se hacen reaccionar según la presente invención los dihidroxipolicarbonatos, en caso dado junto con otros compuestos polihidro-
10 xílicos, tal y como son conocidos para la obtención de poliuretanos homogéneos o celulares, y en caso dado junto con agentes prolongadores de cadena de bajo peso molecular, en forma en sí conocida con poliisocianatos. En caso dado se
15 pueden agregar a ésto también los catalizadores, agentes de propulsión, agentes de carga y aditivos, sustancias inhibidoras de la inflamación, etc., en sí conocidas.

Como poliisocianatos a emplear según la presente invención entran en consideración los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal y como se describen, por ejemplo, por W. Siefgen en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 a 136, por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato,
20 ciclobutan-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (Publicación alemana DAS 1.202.785, Patente US 3.401.190), 2-4- y 2,6-hexahidro-toluilendiisocianato, así como las mez-

clas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o
-1,4-fenilendiisocianato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenil-
metandiisocianato, 1,3- y 1,4-fenilen-diisocianato, 2,4- y
2,6-toluilendiisocianato, así como las mezclas arbitrarias
5 de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisociana-
to, naftilen-1,5-diisocianato, trifenilmetan-4,4',4"-trisiko-
cianato, polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como
se obtienen por condensación de anilina-formaldehido y ulte-
rior fosgenación y se describen, por ejemplo, en las paten-
10 tes británicas 874.430 y 848.671, m- y p-isocianatofenil-
sulfonil-isocianatos según la patente US 3.454.606, arilpo-
liisocianatos perclorados, tal y como se describen, por
ejemplo, en la publicación alemana DAS 1.157.601, (Patente
US 3.277.138), poliisocianatos conteniendo grupos carbodiimi-
15 da, tal y como se describe en la patente alemana 1.092.007,
(Patente US 3.152.162), los diisocianatos, tal y como se
describen en la patente US 3.492.330 los poliisocianatos que
llevan grupos alofanato, tal y como se describe en la paten-
te británica 994.890, en la patente belga 761.626 y en la so-
20 licitud de patente holandesa publicada 7.101.524, los polii-
socianatos que llevan grupos isocianato, tal y como se des-
criben, por ejemplo, en la patente US 3.001.973, en las pa-
tentes alemanas 1.022.789, 1.222.067 y 1.027.394, así como
en las publicaciones alemanas DAS 1.929.034 y 2.004.048, los
25 poliisocianatos que llevan grupos uretano, tal y como se
describen, por ejemplo, en la patente belga 752.261 o en la
patente US 3.394.164, los poliisocianatos que llevan grupos
úrea acilados, según la patente alemana 1.230.778, los
poliisocianatos que llevan grupos biuret, tal y como se des-

criben en la patente alemana 1.101.394, (Patentes US 3.201.372, así como en la patente británica 889.050, los poliisocianatos obtenidos por reacciones de telomerización, tal y como se describen, por ejemplo, en la patente US 5 3.654.106, los poliisocianatos que llevan grupos éster, tal y como se describen, por ejemplo, en las patentes británicas 965.474, y 1.072.956, en la patente US 3.567.763 y en la patente alemana 1.231.688, los productos de reacción de los isocianatos arriba mencionados con acetales según la patente 10 alemana 1.072.385, los poliisocianatos conteniendo restos de ácido graso polímeros según la patente US 3.455.883.

Asimismo, es posible emplear los residuos de destilación que contienen grupos isocianato y que se obtienen en la fabricación industrial de isocianato, en caso dado disueltos en uno o varios de los poliisocianatos antes mencionados. Además, es posible emplear mezclas arbitrarias de 15 los poliisocianatos antes mencionados.

Con especial preferencia se emplean, por regla general, los poliisocianatos industrialmente de fácil obtención, por ejemplo, el 2,4- y 2,6-toluidiisocianato, así 20 como las mezclas arbitrarias de estos isómeros ("TDI"), polifenil-polimetilen-poliisocianatos, tal y como se obtienen por condensación de anilina-formaldehído y ulterior fosgenación ("MDI en bruto"), y los poliisocianatos que contienen 25 grupos carbodiimida, grupos uretano, grupos alofanato, grupos isocianato, grupos úrea o grupos biuret ("poliisocianatos modificados").

Para los fines de aplicación, en los que importa una alta estabilidad a la luz y buenas propiedades de solubi-

lidad de los poliuretanos se emplean, por el contrario, principalmente poliisocianatos (ciclo)alifáticos, preferentemente hexametilendiisocianato y 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano.

5 Componentes de partida a emplear según la presente invención además de los dihidroxipolicarbonatos son los compuestos que contienen como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos, con un peso molecular, por regla general, de 400 a 10.000. Entre éstos se
10 entienden, además de los compuestos que contienen grupos amino, grupos tiol o grupos carboxilo, preferentemente los compuestos polihidroxílicos, especialmente los compuestos que contienen 2 a 8 grupos hidroxilo, especialmente aquéllos del peso molecular 800 a 10.000, preferentemente 1.000 a
15 6.000, por ejemplo, poliésteres, poliéteres, politioéteres, poliacetales, policarbonatos, que muestran como mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente, sin embargo, 2 a 4 grupos hidroxilo, tal y como se conocen en sí para la obtención de poliuretanos homogéneos y celulares.

20 Los poliésteres conteniendo grupos hidroxilo, que entran en consideración, son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. Pa-
25 ra la obtención de los poliésteres se pueden emplear, en lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alco-
30 holes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos

pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno y/o estar insaturados. Como ejemplos de ellos sean mencionados: ácido succínico, 5 ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido 10 fumárico, ácidos grasos dímeros y trímeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bis-glicol. Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), 15 neopentilglicol, ciclohexandimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicósido 20 metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden mostrar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También pueden ser utilizados los poliésteres de las lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona o 25 ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicapróico.

También los poliésteres que llevan como mínimo dos, por regla general, dos a ocho, preferentemente dos a tres

grupos hidroxilo, que entran en consideración, son aquéllos de clase en sí conocida, y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico o epiclorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de BF_3 , o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o consecutivamente, a componentes de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, anilina, amoniaco, etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención, también entran en consideración los poliésteres de sucrosa, tal y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1.176.358 y 1.064.938. Frecuentemente tienen preferencia aquellos poliésteres que llevan principalmente (hasta un 90 % en peso, referido a todos los grupos OH existentes en el poliéster) de grupos OH primarios. Asimismo, son adecuados los poliésteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acrilonitrilo en presencia de poliésteres (patentes US 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.152.536), al igual que los polibutadienos que llevan grupos OH.

De entre los politioésteres sean mencionados especialmente los productos de condensación de tiodiglicol consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácido aminocarboxílico o aminoalcoholes. Según los co-componentes se trata aquí en los productos de politioésteres mixtos, ésteres de politioéster, amidas de éster de politioéster.

Como poliacetales entran en consideración, por ejemplo, los compuestos que se pueden obtener de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxidifenilmetilmetano, hexandirol y formaldehído. También por polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados según la presente invención.

Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo entran en consideración aquéllos de clase en sí conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propandirol-(1,2), butandirol-(1,4) y/o hexandirol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenilico o fosgeno.

Entre las poliésteramidas y poliamidas se cuentan, por ejemplo, las obtenidas de ácidos carboxílicos, polivalentes, saturados e insaturados, o bien de sus anhídridos y aminoalcoholes, diaminas, poliaminas, polivalentes, saturados e insaturados, y de sus mezclas, principalmente los condensados lineales.

Representantes de estos compuestos, a emplear según la presente invención, se describen, por ejemplo, en High Polymers, vol. XVI "Polyurethanes, Chemistry and Technology", editado por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, tomo I, 1962, páginas 32-42 y páginas 44-54 y tomo II, 1.964, páginas 5-6 y 198 a 199, así como en Kunststoff-Handbuch, tomo VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1.966, por ejemplo, en las páginas 45 a 71.

Como componentes de partida a emplear, en caso dado, según la presente invención, para la obtención de los

materiales espumados entran también en consideración los compuestos con, como mínimo, dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos con un peso molecular entre 32 y 400. También en este caso se entienden entre éstos compuestos que llevan grupos hidroxilo y/o grupos amino y/o grupos tiol y/o grupos carboxilo, preferentemente compuestos que llevan grupos hidroxilo y/o amino, que sirven como agentes prolongadores de cadena o agentes de reticulación. Estos compuestos muestran, por regla general, dos a ocho átomos de carbono reactivos con respecto a los isocianatos, preferentemente 2 ó 3 átomos de hidrógeno reactivos. Como ejemplos de tales compuestos sean mencionados: etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), pentandiol-(1,5), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol, 1,4-bis-hidroximetil-ciclohexano, 2-metil-1,3-propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), trimetiloetano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, con un peso molecular hasta 400, di-propilenglicol, polipropilenglicoles, con un peso molecular hasta 400, dibutilenglicol, polibutilenglicoles con un peso molecular hasta 400, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, dihidroximetilhidroquinona, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, 3-aminopropanol, etilendiamina, 1,3-diaminopropano, 1-mercapto-3-aminopropano, ácido 4-hidroxi- o -aminoftálico, ácido succínico, ácido ndípico, hidrazina, N,N'-dimetilhidrazina, 4,4'-diaminodifenilmetano.

También en este caso se pueden emplear mezclas de distintos compuestos con, como mínimo, dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos con un peso

molecular entre 32 y 400.

Los ejemplos a continuación explican el procedimiento de la presente invención. Siempre que no se indique otra cosa, las indicaciones numerales se refieren a partes en peso o bien a % en peso.

Ejemplo 1

En un matraz provisto de agitador con columna de cuerpos de relleno insertada de 70 cc de longitud y 3 cm de diámetro, en cuya cabeza se encuentra un separador de fases, se calienta una mezcla de 236 g (2 moles) de hexandiol-1,6, 212 g (2,4 moles) de glicolcarbonato, 300 cc de cumol y 300 cc de diisopropilbenceno bajo reflujo. Como catalizador de reesterificación se agregan 0,3 g de dilaurato de estaño dibutílico. La temperatura al pie de la columna asciende a 175 °C. Después de 25 horas se han extraído 108 cc = 120 g de glicol ($n_D^{23} = 1,4310$). Se retira la columna y el disolvente se separa por destilación junto con el carbonato de glicol en exceso (31 g) bajo presión reducida hasta 220 °C/10 Torr. Se obtiene un producto ceroso, que solidifica en forma cristalina, tirando a amarillo. Rendimiento: 282 g = 99 % de la teoría; índice OH: 55-56.

Ensayo comparativo la

El ensayo demuestra la influencia de una disposición de ensayo sin agente de arrastre.

En el mismo aparato se hacen reaccionar 2 moles de hexandiol-1,6, 2,4 moles de carbonato glicólico y 0,3 g de dilaurato de estaño dibutílico a 175 °C y a 100 hasta 80 Torr, de manera que el destilado se obtenga a 135-140 °C.

En el transcurso de 10 horas se sube la temperatura interior lentamente a 230 °C mientras la presión se reduce escalonadamente a 18 Torr. Esto es necesario, ya que, en caso contrario, no se logra retirar todo el glicol del policondensado. El destilado que solidifica parcialmente (172 g) contiene además de glicol una cantidad considerable de carbonato glicólico que destila azeotrópicamente junto con el glicol. El resto de los componentes volátiles (16 g) se extrae hasta 220 °C/10 Torr. El residuo es una resina blanda que cristaliza sólo lentamente. Rendimiento: 241 g = 83,5 % de la teoría; índice OH: 122.

Ensayo comparativo 1b

Este ensayo demuestra la influencia de una disposición de ensayo sin columna de fraccionamiento.

En un matraz provisto de agitador con separador de fases superpuesto se hace reaccionar una mezcla de 2 moles de hexandiol-1,6, 2,4 moles de carbonato glicólico, 300 cc de cumol, 300 cc de diisopropilbenceno y 0,3 g de dilaurato de estaño dibutílico conforme al ejemplo 1. Después de 7 horas se han extraído 160 cc del líquido. El disolvente se separa por destilación junto con el carbonato glicólico sin reaccionar bajo presión reducida hasta 220 °C/8 Torr. El residuo es de constitución sebosa y blanda. Rendimiento: 195 g = 68 % de la teoría; índice OH: 135.

Ensayo comparativo 1c

El ensayo demuestra la influencia de un agente de arrastre inadecuado.

En el mismo aparato como descrito en el ejemplo 1 se hacen reaccionar 2 moles de hexandiol-1,6, 2,4 moles de

carbonato glicólico, 200 cc de bencina de ensayo con un margen de ebullición entre 160 y 190 °C y 0,3 g de dilaurato de estaño dibutílico a 175-180 °C de temperatura en el pie de la columna. Después de 19 horas se han extraído 125 cc de líquido. Después de separar el disolvente y los componentes volátiles por destilación hasta 220 °C/10 Torr queda un residuo de constitución sebosa y blanda. Rendimiento: 251 g = 87 % de la teoría; índice OH: 110.

Ejemplo 2

En el mismo aparato como descrito en el ejemplo 1 se hacen reaccionar 2 moles de hexandiol-1,6, 2,2 moles de carbonato glicólico, 0,5 g de titanato tetrabutílico y 200 cc de cumol a una temperatura en el pie de la columna de 164 a 168 °C y una temperatura en la cabeza de la columna de 149 a 151 °C. Después de 21 horas se han extraído 121 g de glicol ($n_D^{23} = 1,4308$). Después de separar el disolvente y el carbonato glicólico en exceso por destilación hasta 200 °C/10 Torr se obtiene un residuo de constitución cristalina, semi-cerosa, ligeramente amarillenta. Rendimiento: 287 g = 100 % de la teoría; índice OH: 51-52.

Ejemplo 3

En el mismo aparato como descrito en el ejemplo 1 se hacen reaccionar 118 g (1 mol) de hexandiol-1,6, 97 g (1,1 mol) de carbonato glicólico, 0,2 g de acetato sódico y 200 cc de xileno a una temperatura en el pie de la columna de 140 - 143 °C. Después de 25 horas se han extraído 60 g de glicol. Después de separar el disolvente y el carbonato glicólico en exceso a 200 °C/15 Torr queda un residuo

cristalino de constitución cerosa y amarillenta. Rendimiento: 142 g = 99 % de la teoría; índice OH: 66 - 68.

Ejemplo 4

5 Se repite el ejemplo 3 empleando 1,5 g de dilaurato de estaño dibutílico como catalizador. Después de 25 horas ha terminado la disociación de glicol (60,5 g). El residuo es de igual constitución como en el ejemplo 3. Rendimiento: 141 g = 98 % de la teoría; índice OH: 71-72.

Ejemplo 5

10 Se repite el ejemplo 3 empleando 0,06 g de hidróxido de litio como catalizador. Después de 23 horas ha terminado la disociación de glicol. El residuo es una cera cristalina incolora. Rendimiento: 135 g = 94 % de la teoría; índice OH: 77-78.

15 Ejemplo 6

En el mismo aparato como descrito en el ejemplo 1 se hacen reaccionar 2 moles de hexandiol-1,6, 2,2 moles de carbonato glicólico, 200 cc de cumol y 10 g de polvo de estaño a 166-169 ° C de temperatura en el pie de la columna y 20 150 a 151 ° C de temperatura en la cabeza de la misma, hasta que después de 30 horas se hayan extraído 116 g de glicol ($n_D^{23} = 1,4308$). El catalizador se separa en un filtro de presión y el filtrado se elabora por destilación hasta 25 200 ° C/12 Torr. El residuo es una cera cristalina totalmente incolora. Rendimiento: 286 g = 99 % de la teoría; índice OH: 64.

Ejemplo 7

En un aparato similar a como descrito en el ejemplo 1, pero dotado de una columna de 1 m de longitud, se hacen reaccionar 212 g (2 moles) de dietilenglicol, 229 g (2,6 moles) de carbonato glicólico, 150 cc de cumol y 0,5 g de titanato tetrabutílico a 165 - 160 °C de temperatura en el pie y a 150 - 151 °C de temperatura en la cabeza de la columna hasta que después de 58 horas se hayan separado 118 g de glicol. Después de separar el disolvente y el carbonato glicólico en exceso por destilación bajo presión reducida a 200 °C/7 Torr se obtiene un residuo viscoso amarillento. Rendimiento: 242 g = 91 % de la teoría; índice OH 91-92.

El mismo resultado se obtiene al emplear 150 cc de anisol como agente de arrastre.

Ejemplo 8

En el mismo aparato como descrito en el ejemplo 1 se hacen reaccionar 300 g (2 moles) de trietilenglicol, 212 g (2,4 moles) de carbonato glicólico, 200 cc de cumol y 0,5 g de titanato tetrabutílico a 164 - 167 °C de temperatura en el pie y 150 hasta 151 °C de temperatura en la cabeza de la columna. Después de 72 horas se han dissociado 105 g de glicol. Se retira el disolvente y el carbonato glicólico en exceso por destilación hasta 200 °C/8 Torr y como residuo se obtiene un aceite espeso amarillento. Rendimiento: 344 g = 98 % de la teoría; índice OH: 95.

Ejemplo 9

En el mismo aparato como descrito en el ejemplo 1

5 se hacen reaccionar 144 g (1 mol) de 1,4-dimetilol-ciclohexano, 97 g (1,1 mol) de carbonato glicólico, 0,2 g de titanato tetrabutílico y 200 cc de xileno hasta que después de 23 horas, a una temperatura en el pie de la columna de 140 - 143 C, se hayan extraído 60 g de glicol. Después de elaborar el producto de reacción por destilación bajo presión reducida hasta 200 C/10 Torr se obtiene un residuo cristalino amarillento. Rendimiento: 168 g = 100 % de la teoría; índice OH: 78 - 79.

10 Ejemplo 10

El ejemplo 9 se repite empleando 0,2 g de acetato sódico como catalizador. Después de 16 horas se han separado a 147 - 148 C de temperatura en el pie de la columna 63 g de glicol en el separador. El residuo casi incoloro es una resina dura, cristalina y frágil. Rendimiento: 169 g = 100 % de la teoría; índice OH: 67 - 68.

15

Ejemplo 11

20 En el mismo aparato como descrito en el ejemplo 1 se hacen reaccionar 316 g (1 mol) de 2,2-bis-(p-hidroxietoxifenil)-propano (bisoxietilbisfenol A), 106 g (1,2 moles) de carbonato glicólico, 0,2 g de trióxido de boro, 0,2 g de óxido de zinc y 200 cc de mesitileno a una temperatura al pie de la columna de 168 - 172 C y una temperatura en la cabeza de la columna de 156 - 158 C hasta que después de 17 horas 25 se hayan extraído 61 g de glicol. Bajo presión reducida hasta 200 C/10 Torr se retira el disolvente y el carbonato glicólico. El residuo es una resina dura, tenaz-elástica, casi incolora. Rendimiento: 341 g = 100 % de la teoría; índice OH:

83.

Ejemplo 12

En el mismo aparato como descrito en el ejemplo 1 se hacen reaccionar 240 g (1 mol) de 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano (perhidrobisfenol A), 97 g (1,1 moles) de carbonato glicólico, 0,25 g de titanato tetrabutílico y 200 cc de cumol a una temperatura al pie de la columna de 173 °C y una temperatura en la cabeza de la columna de 149 - 151 °C. Después de 22 horas se han extraído 55 g de glicol. Se retira el disolvente y el carbonato glicólico sin reaccionar bajo presión reducida hasta 200 °C/10 Torr. El residuo es una resina dura, frágil, amarillenta. Rendimiento: 267 g = 100 % de la teoría; índice OH: 49-51.

Ejemplo 13

En el mismo aparato como descrito en el ejemplo 7 se hacen reaccionar 180 g (2 moles) de butandiol-1,4, 176 g (2 moles) de carbonato glicólico, 0,5 g de titanato de tetrabutilo y 300 cc de o-xileno a 150-152 °C de temperatura interior. Después de 25 horas se han separado 106 cc de glicol. El filtrado se elabora por destilación hasta 200 °C/10 Torr. El residuo es una cera cristalina, dura, amarillenta. Rendimiento: 195 g = 84 % de la teoría; índice OH: 78.

Ejemplo 14

En un aparato similar a como descrito en el ejemplo 1, pero dotado de una columna de fraccionamiento de 60 cm, se hacen reaccionar 236 g (2 moles) de hexandiol-1,6,

176 g (2 moles) de carbonato glicólico, 0,5 g de N-metil-diciclohexilamina, 200 cc de α -metilestireno y 0,1 g de hidroquinona a 183 - 186 °C de temperatura interior y 162 °C de temperatura en la cabeza de la columna. Después de 19 horas se han extraído 112 g de glicol ($n_D^{23} = 1,4320$). El α -metilestireno se retira por destilación bajo presión reducida hasta 200 °C/9 Torr. El residuo es incoloro y ceroso-cristalino. Rendimiento: 284 g = 99 % de la teoría; índice OH: 59-61.

10 Ejemplo 15

Una mezcla de 236 g (2 moles) de hexandiol-1,6, 194 g (2,2 moles) de carbonato glicólico y 400 g de cumol se calientan en un matraz de 1 l de capacidad, provisto de agitador y de una columna de cuerpos de relleno de 60 cm de longitud y unos 2,5 cm de diámetro, que en la cabeza posee un separador de fases, bajo agitación a 155 °C separándose por destilación azeotrópica el etilenglicol. En el transcurso de la reacción aumenta la temperatura en el pie de la columna, debido a la extracción de cumol por destilación, hasta que finalmente asciende a 169 °C. Después de 58 horas se han separado 124 g de glicol, lo que corresponde a un 100 % de la teoría. Ahora se separa por destilación bajo presión reducida el cumol y el carbonato glicólico en exceso, finalmente a una temperatura en el pie de la columna de 190 - 200 °C y 10 - 2 Torr. Como residuo se obtienen 280 g (100 % de la teoría) de un policarbonato incoloro, ceroso, que solidifica en forma cristalina con un índice OH de 65 - 67.

Ejemplo 16

Se repite el ejemplo 14, empleándose en lugar de 194 g (2,2 moles) 264 g (3,0 moles) de carbonato glicólico. Después de 48 horas se han separado 127 g de glicol. Después de la elaboración quedan 280 g (100 % de la teoría) de policarbonato incoloro.

Ejemplo 17

Análogo al ejemplo 14 se hacen reaccionar, en lugar de hexandiol-1,6, 284 g (2 moles) de 1,4-dimetilolciclohexano. Después de haberse separado 126 g de glicol se elabora. Se obtienen 332 g (99 % de la teoría) de un policarbonato incoloro, cristalino, en forma de cera dura, con un índice OH de 59-61.

Ejemplo 18

En un matraz provisto de agitador, y con una columna de cuerpos de relleno insertada de 1 m de longitud y 4,5 cm de diámetro, en cuya cabeza se encuentra un separador de fases, se calienta una mezcla de 786 g (6,56 moles) de hexandiol-1,6, 300 g (0,33 moles) de butandiol-1,4, 880 g (10 moles) de carbonato glicólico y 1,2 litros de cumol bajo reflujo. La temperatura en el pie de la columna asciende a 158-159 °C. Después de 65 horas se han extraído 530 cc = 600 g de glicol. Mediante separación por destilación de 433 g de cumol se ajusta la temperatura del pie de la columna a 169 °C, y después de calentar durante otras 8 horas bajo reflujo se ha separado la cantidad total de 537 cc = 607 g de glicol. Se retira la columna y el disolvente y el

producto de partida sin reaccionar se separan por destilación bajo presión reducida, al final a 200°C/0,06 Torr. Se obtienen así 1134 g de un producto viscoso. Rendimiento: 84% de la teoría; índice OH: 48-49.

5 Ejemplo 19

En el mismo aparato y en igual forma como en el ejemplo 1 se hace reaccionar una mezcla de 1180 g (10 moles) de hexandiol-1,6, 968 g (11 moles) de carbonato glicólico y 1,5 litros de cumol a una temperatura interior de 160°C en el transcurso de 65 horas, disociándose 527 cc = 595 g de glicol. El disolvente y los componentes volátiles se retiran bajo presión reducida, al final a 200°C/0,08 Torr. El residuo es una cera dura, incolora, que a temperatura ambiente solidifica en forma cristalina. Rendimiento: 1462 g = 100% de la teoría; índice OH: 54-55.

10

15

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

20

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de policarbonatos con grupos hidroxilos terminales, ligados alifáticamente, caracterizado porque se hacen reaccionar compuestos alifáticos dihidroxilicos con carbonato glicólico en presencia de catalizadores y de un disolvente inerte en el que prácticamente sea insoluble el etilenglicol y separar el etilenglicol liberado durante la reacción por destilación fraccionada como azeotropo con el medio de disolución inerte.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente inerte y formador de azeotropos se elige del grupo formado por los hidrocarburos aromáticos tolueno, xileno, etilbenceno, cumol, 1,2,4-trimetilbenceno, mesitileno, tetrametilbenceno, cimol, dietilbenceno, diisopropilbenceno o tetralina; las olefinas benceno propilénico, benceno alílico o α -metilestireno; dibutiléter, diisobutiléter, diametiléter, anisol, fenetol o cresolmetiléter; cetona dibutílica, cetona di-terc.butílica o cetona diamílica.

15 20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los disolventes inertes y los formadores de azeotropos se conducen en circuito a través de un agente absorbente del glicol etilénico.

25 4.- Procedimiento para la obtención de policarbonatos con grupos hidroxilos terminales, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

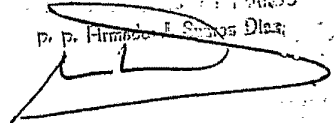
Esta Memoria consta de 30 hojas escritas a máquina

por una sola cara.

Madrid, 29 JUL 1977

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

7/90433
p. p. Hrmado J. Santos Diaz

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'J. Santos Diaz', written over a faint stamp.