



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

212326

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³
C 08 G 63/62

(22) Přihlášeno 02 08 79
(21) (PV 5339-79)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 11 08 78
(932840) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 31 07 81

(45) Vydáno 15 12 84

(72) Autor vynálezu

ALTSCHER SIEGFRIED, MONSEY, KIM KI SOO, IRVINGTON, NEW YORK,
YU ARTHUR JUN-SHEN, STAMFORD, CONNECTICUT (Sp. st. a.)

(73) Majitel patentu

STAUFFER CHEMICAL COMPANY, WESTPORT, CONNECTICUT (Sp. st. a.)

(54) Způsob přípravy kopoly (karbonát/fosfonátů)

1

Vynález se týká zlepšených kopoly(karbonát/fosfátů), které jsou užitečnými termoplastickými materiály, vhodnými pro výrobu tvarovaných předmětů.

Polykarbonátové pryskyřice jsou dobře známým typem konstrukčních termoplastů. Vyrábějí se polykondenzací dvojmočného fenolu, jako bisfenolu A a karbonátového prekursoru, jako fosgenu. Hodí se pro výrobu tvarovaných předmětů, které mají dobrou rázovou houževnatost a pevnost. Rovněž je známo přidávání organofosforečného dihalogenidu, jako třetí hlavní monomerní reakční složky, do reakční směsi pro vyrobení kopoly(karbonát/fosfonátů). V takových látkách je základní polykarbonátová struktura modifikována přítomností fosfonátových struktur odvozených od reakční složky organofosforečného dihalogenidu. Tato fosfonátová struktura přispívá k dosažení snížené hořlavosti výsledného polykondenzátu. Známé kopoly(karbonát/fosfonáty) jsou popsány například v těchto patentech a publikacích: v belgickém patentu č. 610 954, britském patentu č. 1 031 481, patentu USA č. 3 378 523, patentu SSSR č. 180 336, publikaci Soobšč. Akad. Nauk Gruz. SSR, 1971 61(2), 317 až 319 a Vysokomol. Sojedin., Ser. B 1970 12(5), 384 až 387.

Přídavná přítomnost organofosforečného dihalogenidu sice přispívá ke zvýšení stupně nehořlavosti výsledného polykondenzátu ve srovnání s běžnými dvousložkovými polykarbonáty, ale sloučeniny používané jako třetí monomerní složka mají tendenci snižovat teplotu tání a limitní viskozitní číslo výsledných kopoly(karbonát/fosfonátů) ve srovnání s dvousložkovými polykarbonáty, které zabudovaný organofosforečný dihalogenid neobsahují. Snížení teploty tání a limitního viskozitního čísla jsou nežádoucí, poněvadž snižují požadovanou tuhost konečného produktu.

Vynález se týká zlepšených kopoly(karbonát/fosfonátů), které mají ve srovnání se známými kopoly(karbonát/fosfonáty) vyšší teplotu tání a limitní viskozitní číslo. Zvýšená teplota tuhnutí a limitní viskozitní číslo těchto polykondenzátů podle vynálezu jsou důsledkem přítomnosti pro toto použití účinného množství rozvětovacího činidla. Je-li to žádoucí, může se do reakční směsi přidat též účinné množství terminačního činidla (činidla způsobujícího terminaci řetězců), a to v tom případě, že se rozvětovacího činidla používá ve větších množstvích. Terminační činidlo se přidává proto, aby se zpomalila gelace polykondenzátu, ke které by normálně při takových vysokých množstvích rozvětovacího činidla došlo.

Běžné kopoly(karbonát/fosfonáty), jejichž zlepšení se vynález týká, se připravují reakcí:

- 1) alespoň jednoho dvojmocného fenolu,
- 2) alespoň jednoho karbonátového prekursoru a
- 3) alespoň jednoho organofosforečného dihalogenidu.

Molární poměr dvojmocného fenolu k součtu množství karbonátového prekursoru a organofosforečného dihalogenidu je obvykle asi od 0,8:1 asi do 1:0,8. Molární poměr karbonátového prekursoru k organofosforečnému dihalogenidu je obvykle asi od 0,01:1 asi do 1:0,01.

Pod označením dvojmocný fenol se rozumějí fenoly, které se hodí pro výrobu polykarbonátových pryskyřic. Jako příklady reprezentativních fenolů lze uvést tyto sloučeniny:

bisfenoly, jako

bis(4-hydroxyfenyl)methan,
 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propan ("bisfenol A"),
 2,2-bis(4-hydroxy-3-methylfenyl)propan,
 4,4-bis(4-hydroxyfenyl)heptan,
 2,2-bis(4-hydroxy-3,5-dichlorfenyl)propan ("tetrachlorbisfenol-A"),
 2,2-bis(4-hydroxy-3,5-dibromfenyl)propan,
 1,1-bis-4-hydroxyfenylcyklohexan atd;

dvojmocné fenolethery, jako

bis(4-hydroxyfenyl)ether,
 bis(3,5-dichlor-4-hydroxyfenyl)ether atd;

dihydroxydifenyly, jako

p,p'-dihydroxydifenyl,
 3,3'-dichlor-4,4'-dihydroxydifenyl atd;

dihydroxyarylsulfony, jako

bis(4-hydroxyfenyl)sulfon ("sulfonyldifenol"),
 bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyfenyl)sulfon atd;

dihydroxybenzeny, resorcinol, hydrochinon;

halogen a alkylsubstituované dihydroxybenzeny, jako

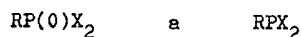
1,4-dihydroxy-2-chlorbenzen,
 1,4-dihydroxy-2,5-dichlorbenzen,
 1,4-dihydroxy-3-methylbenzen atd; a

dihydroxydifenylylsulfoxidy a sulfidy, jako

bis(4-hydroxyfenyl)sulfoxid,
 bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyfenyl)sulfoxid,
 bis(4-hydroxyfenyl)sulfid a
 bis-3,5-dibrom-4-hydroxyfenyl)sulfid atd.

Pod pojmem karbonátové prekursory se rozumějí karbonátové prekursory běžně používané při výrobě polykarbonátových pryskyřic, a to buď karbonylhalogenidy, nebo bishalogenformiáty. Jako karbonylhalogenidů lze použít karbonylchloridu (fosgenu), kterému se dává přednost, karbonylbromidu nebo jejich směsí. Jako příklady bishalogenformiátů (dihalogenmravenčanů) lze uvést bishalogenformiáty dvojmocných fenolů (bischlorformiáty hydrochinonu atd.) nebo glykolů (bishalogenformiáty ethylenglykolu, neopentylglykolu, pol ethylenglykolu atd.).

Pod označením "organofosforečné dihalogenidy" se rozumějí sloučeniny obecného vzorce



kde

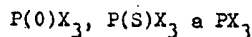
R nezávisle představuje C_1 až C_{12} alkyl-, fenyl- a halogen-substituovanou fenylskupinu a X nezávisle představuje chlor nebo brom.

Reprezentativními organofosforečnými dihalogenidy jsou fenylfosforoxydichlorid a methylfosforoxydichlorid.

Reakce, kterou se připravují tyto pryskyřice, se běžně provádí v přítomnosti látky vázající kyseliny, aby se odstranila kyselina chlorovodíková, vzniklá jako vedlejší produkt. S výhodou se reakce provádí v prostředí inertního organického rozpouštědla.

Reakční směsi pro výrobu kopolykondenzátů podle vynálezu se liší od reakčních směsí pro výrobu známých kopoly(karbonát/fosfátů) tím, že obsahují navíc v reakčním prostředí účinné množství rozvětčovacího činidla, které se zabudovává do polykondenzátu. Tato přídavná složka v polykondenzátu zvyšuje teplotu tání a limitní viskozitní číslo výsledného čtyřsložkového polykondenzátu podle vynálezu ve srovnání s odpovídajícími hodnotami, které mají známé tříložkové kopoly(karbonát/fosfonáty), které rozvětvovací činidlo neobsahují. Může se použít více než jednoho rozvětšovacího činidla.

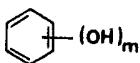
Předmětem vynálezu je způsob přípravy kopoly(karbonát/fosfonátů) reakcí alespoň jednoho dvojmocného fenolu, alespoň jednoho karbonátového prekursoru a alespoň jednoho organofosforečného dihalogenidu, vyznačující se tím, že se reakce provádí v přítomnosti 0,1 až 5 % mol., vztaženo na molární množství fenolu, rozvětšovacího činidla zvoleného ze skupiny zahrnující sloučeniny fosforu obecného vzorce



kde

X představuje chlor nebo brom,

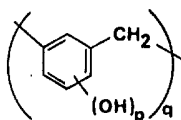
polyhydroxybenzeny obecného vzorce



kde

m je celé číslo 3 až 6 a

polyhydroxybenzeny obecného vzorce



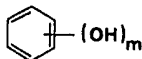
kde je

p celé číslo 1 až 4 a

q celé číslo 2 až 8.

Jako konkrétní příklad trifunkčních sloučenin fosforu obecného vzorce $P(O)X_3$, $P(S)X_3$ a PX_3 , kde X má shora uvedený význam, lze uvést fosforoxychlorid.

Jako reprezentativní příklad sloučenin obecného vzorce

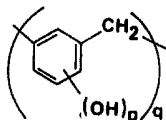


kde

m má shora uvedený význam,

lze uvést fluoroglucinol a pyrogallol.

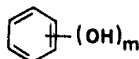
Sloučeniny obecného vzorce



kde

p a q mají shora uvedený význam,

jsou adukty sloučenin obecného vzorce



kde

m má shora uvedený význam,

s formaldehydem.

Množství rozvětovacího činidla, kterého je třeba použít pro dosažení požadovaného zvýšení teploty tání a limitního viskozitního čísla kopoly(karbonát/fosfonátů) podle vynálezu ve srovnání s množstvím výchozího bisfenolu a karbonátového prekursoru, je poměrně malé. Vyjádří-li se toto množství v % molárních, vztažených na celkové molární množství bisfenolové výchozí složky nebo složek, může se obsah rozvětovacího činidla, pokud se ho použije samotného, pohybovat asi od 0,1 asi do 2 % mol. Používání vyšších množství, která obvykle nebývají z ekonomických důvodů žádoucí, má tendenci způsobovat nežádoucí gelaci polymerního produktu v důsledku nadměrného rozvětvení řetězců.

Jestliže se má zvýšit koncentrace rozvětovacího činidla na vyšší hodnotu, než jsou shora uvedené hodnoty, například asi na 5 % mol., může se přidat účinné množství terminačního činidla. Obecně může být terminační činidlo přítomno v množství asi od 0,1 asi do 10 % mol., vztaženo na celkové molární množství fenolické reakční složky nebo složek. Jako reprezentativní terminační činidla lze uvést monohydroxyalkylová a arylová terminační činidla, kterých se běžně používá při výrobě polykarbonátů, například fenol, kresol, xylol, p-terc.butylfenol, p-bromfenol apod.

Kopoly(karbonát/fosfonáty) podle vynálezu se vyrábějí běžnými postupy výroby polykarbonátových pryskyřic (například reakcí v inertním rozpouštědle v přítomnosti látky vážící kyseliny) a zpracovávají se rovněž obvyklými postupy.

Následující příklady slouží pro lepší ilustraci vynálezu. Příklady mají pouze ilustrativní charakter a rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

P ř í k l a d 1

Tento příklad ilustruje syntézu kopoly(karbonát/fosfonátu) ze směsi bisfenolu A a sulfonyldifenolu v molárním poměru 75:25.

Bisfenol A (91,2 g), sulfonyldifenol (33,0 g) a triethylamin (120 g) se přidávají do reakční baňky obsahující 1 000 ml methylenchloridu. K této směsi se za míchání přidá směs fenylfosforoxydichloridu (39,2 g), fosforoxychloridu (0,80 g) a 100 ml methylenchloridu. Pak se do směsi uvádí po dobu jedné hodiny plyný fosgen (37 g). Na konci uvádění fosgenu se stává polymerní roztok velmi viskózním a pro jeho zředění se přidá 100 ml methylenchloridu. Reakční směs se třikrát promyje stejným objemem zředěné kyseliny chlorovodíkové a vodou a polykondenzát se srazí methanolem, který je nerozpouštědlem.

Produkt obsahuje 4 % hmotnostní fosforu, má limitní viskozitní číslo [roztok o koncentraci 1% (hm.) ve směsi fenol/tetrachlorethan 6/40 při 30 °C] 0,95 dl/g a teplotou tání asi 255 °C. Když se produkt zpracovává lisováním taveniny asi při 215, 6 °C za tlaku 206,92 MPa, získá se čirý výrobek.

P ř í k l a d 2

Tento příklad ilustruje syntézu kopoly(karbonát/fosfonátu) podobného jako je produkt z příkladu 1, s tím rozdílem, že se použije směs bisfenolu A a sulfonyldifenolu v molárním poměru 50/50.

Postupuje se stejným způsobem jako v příkladě 1, ale použije se 60,8 g bisfenolu A a 66,0 g sulfonyldifenolu.

Produkt obsahuje asi 4 % fosforu, má limitní viskozitní číslo 0,87 dl/g a teplotu tání asi 270 °C. Při lisování z taveniny je produkt čirý.

P ř í k l a d 3

Tento příklad ilustruje syntézu kopoly(karbonát/fosfonátu) podobného, jako je produkt z příkladu 1, s tím rozdílem, že se použije pouze sulfonyldifenolu, jako difenolové složky.

Postupuje se stejným způsobem jako v příkladu 1, ale použije se 134 g sulfonyldifenolu. Množství přidaného fosgenu je 39 g.

Produkt má obsah fosforu asi 4 % hmotnostní, limitní viskozitní číslo 0,52 dl/g a teplotu tání asi 275 °C. Při lisování z taveniny je produkt čirý.

P ř í k l a d 4

Tento příklad ilustruje syntézu kopoly(karbonát/fosfonátu) podobného, jako je produkt z příkladu 1, s tím rozdílem, že se použije pouze Bisfenolu A, jako difenolové složky.

Postupuje se stejným způsobem jako v příkladu 1, ale použije se 121,6 g Bisfenolu A. Množství přidaného fosgenu je 39 g.

Produkt má obsah fosforu asi 4 % hmotnostní, limitní viskozitní číslo 0,58 dl/g a teplotu tání asi 235 °C. Film vyrobený z tohoto produktu lisováním z taveniny je čirý.

P ř í k l a d 5

Tento příklad uvádí některé fyzikální vlastnosti produktů z příkladů 1, 2 a 4. Nejsou uvedeny žádné hodnoty u produktu z příkladu 3, poněvadž se vzorek rozbil ve formě. Bylo použito standardních zkušebních postupů. Zkratka B/Y znamená, že se vzorek přetrhl, aniž došlo ke kluzu.

T a b u l k a

Příklad č.	Pevnost v tahu	
	kluz (MPa)	přetržení (MPa)
1	B/Y	5,932
2	B/Y	13,795
4	B/Y	35,45

T a b u l k a

Příklad č.	kluz (%)	Tažnost přetržení (%)	Pevnost v tahu
			rázem (Nm/cm ²)
1	B/Y	0,7	0,42
2	B/Y	1,6	0,63
4	B/Y	3	2,52

T a b u l k a

Příklad č.	Modul v ohybu (kPa.10 ⁻⁴)	Tvarová stálost za tepla (°C)	LOI	UL-94
1	215,8	114	37	V-0
2	257,0	140	36	V-0
4	279,6	112	35	V-0

Data ukazují, že kopolykondenzáty obsahující fosfor mají dobrou nehořlavost (jak ukazuje zkouška Underwriter Laboratory 94 test (UL-94), kde V-0 znamená, že vzorek je samozhášivý do 5 sekund, jestliže se umístí vertikálně a bavlna umístěná pod vzorkem se nevznítí odkapávající látkou. Zvýšením obsahu sulfonyldifenolu v polykondenzátu se obecně zvýší tvarová stálost za tepla.

P ř í k l a d 6

Tento příklad ilustruje výrobu kopoly(karbonát/fosfonátu) podle vynálezu za použití fenylfosforoxydichloridu a 2 % mol. (vztaženo na množství bisfenolu) fosforoxychloridu. Použije se směsi bisfenolu A a tetrachlorbisfenolu v molárním poměru 75/25.

Do reakční baňky obsahující 1 000 ml methylenchloridu se přidá tetrachlorbisfenol A (45,7 g), bisfenol A (85,5 g) a triethylamin (200 ml). K této směsi se přidá fenylfosforoxydichlorid (19,5 g) a fosforoxychlorid (1,5 g v 50 ml methylenchloridu). Do směsi uvedených reakčních činidel se po dobu jedné hodiny uvádí fosgen (42,3 g). Získá se viskózní roztok polykondenzátu. Pro zředění se k tomuto viskóznímu roztoku na konci reakce přidá 200 ml methylenchloridu. Reakční směs se třikrát promyje stejným objemem zředěné kyseliny chlorovodíkové a vodou a polykondenzát se srazí methanolem, který je nerozpouštědlem.

Produkt má limitní viskozitní číslo (roztok ve směsi 40/60 (hmotnostně) tetrachlorethanu a fenolu o koncentraci 1 % hmotnostní, při 30 °C) 0,73 dl/g a teplotu tání asi 230 až 240 °C.

P ř í k l a d 7

Tento příklad ilustruje přípravu kopoly(karbonát/fosfonátu), který se podobá produktu z příkladu 6, s tím rozdílem, že obsahuje bisfenol A a tetrachlorbisfenol A v molárním poměru 80/20.

Syntéza se provádí analogicky jako v příkladu 6, s tím rozdílem, že se použije 94,2 g bisfenolu A, 37,6 g tetrachlorbisfenolu A, 900 ml methylenchloridu na rozpuštění bisfenolů, zavede se 44 g fosgenu a na konci reakce se přidá 300 ml methylenchloridu.

Produkt má limitní viskozitní číslo 0,63 dl/g a teplotu tání asi 225 až 230 °C.

P ř í k l a d 8

Tento příklad ilustruje přípravu kopoly(karbonát/fosfonátu), který se podobá produktu z příkladu 7 a který obsahuje methylfosforoxydichlorid.

Syntéza se provádí analogicky jako v příkladu 7, s tím rozdílem, že se použije 98 g bisfenolu A, 39,3 g tetrachlorbisfenolu A, 220 ml triethylaminu a 900 ml methylenchloridu na rozpuštění uvedených látek. Množství použitého methylfosforoxydichloridu je 13,3 g a množství fosforoxychloridu 1,8 g. Zavede se 49 g fosgenu a na konci reakce se přidá 300 ml methylenchloridu.

Produkt má limitní viskozitní číslo 0,68 dl/g a teplotu tání asi 230 až 240 °C.

P ř í k l a d 9

Tento příklad ilustruje některé fyzikální vlastnosti produktů z příkladů 6 až 8. Při zkoušení bylo použito standardních zkušebních postupů

Příklad č.	Mez pevnosti v tahu (MPa)	Tažnost (přetržení) (%)	Mez pevnosti v tahu rázem (Nm/cm ²)
6	6,78	1	0,84
7	21,38	3	0,42
8	11,04	1	0,84

T a b u l k a

příklad č.	Modul v ohybu (kPa.10 ⁻⁴)	Tvarová stálost za tepla (°C)	LOI (% O ₂)	UL-94
6	220,72	125	48	V-0
7	234,46	120	46	V-0
8	193,26	102	49	V-0

Kopolykondenzáty obsahující buď methylfosforoxydichlorid, nebo fenylfosforoxydichlorid vykazují dobrý stupeň nehořlavosti.

P ř í k l a d 10

Tento příklad ilustruje přípravu kopoly(karbonát/fosfonátu) obsahujícího bisfenol A jako fenol a fosforoxytrichlorid jako rozvětvací činidlo. Kopolykondenzát obsahuje poměrně krátké karbonátové a fosfonátové segmenty, nepravidelně rozložené v polymerním řetězci.

Bisfenol A (130 g) a triethylamin (132 g) se přidají do reakční nádoby obsahující 800 ml methylenchloridu. K této směsi se pak přidá fenylfosforoxydichlorid (19,6 g) a fosforoxychlorid (0,8 g), rozpuštěný v 50 ml methylenchloridu. Pak se přidá fosgen (53 g) a produkt se izoluje shora uvedeným způsobem.

Produkt má teplotu tání asi 230 °C a limitní viskozitní číslo 0,59 dl/g.

P ř í k l a d 11

Tento příklad ilustruje přípravu kopoly(karbonát/fosfonátu) obsahujícího bisfenol A jako fenol a fosforoxytrichlorid jako rozvětvací činidlo. Kopolykondenzát obsahuje poměrně dlouhé karbonátové a fosfonátové segmenty, rozložené v polymerním řetězci.

Bisfenol A (24,0 g) a triethylamin (25 g) se přidají ke 150 ml methylenchloridu v reakční baňce. Ke směsi se přidá fenylfosforoxydichlorid (19,6 g) a fosforoxychlorid (0,8 g) v 50 ml methylenchloridu. Ke vzniklému viskóznímu roztoku se přidá 600 ml methylenchloridu.

K roztoku vzniklému v předcházejícím stupni se přidá další bisfenol A (106 g) a triethylamin (110 g) ve 100 ml methylenchloridu. Pak se nechá roztokem procházet fosgen (57 g). K viskóznímu roztoku, který vznikne, se přidá 200 ml methylenchloridu. Produkt se izoluje shora uvedeným způsobem.

Produkt má teplotu tání asi 200 °C a limitní viskozitní číslo 0,74 dl/g.

P ř í k l a d 12

Tento příklad ilustruje syntézu kopoly(karbonát/fosfonátu) z 90 % bisfenolu A a 10 % tetrachlorbisfenolu A, jako fenolů a fosforoxychloridu, jako rozvětvacího činidla. Polykondenzát má analogickou povahu jako polykondenzát z příkladu 10.

Do reakční nádoby se umístí bisfenol A (115 g), tetrachlorbisfenol A (20 g), triethylamin (210 ml) a methylenchlorid (800 ml). Ke směsi se přidá fenylfosforoxydichlorid (9,75 g) a fosforoxychlorid (0,83 g). Do reakční směsi se uvede fosgen (55 g). Ke vzniklému viskóznímu roztoku se přidá 200 ml methylenchloridu. Produkt se izoluje shora uvedeným způsobem.

Produkt má teplotu tání asi 240 °C a limitní viskozitní číslo 0,63 dl/g.

Příklad 13

Tento příklad ilustruje syntézu kopoly(karbonát/fosfonátu) z 90 % bisfenolu A a 10 % tetrachlorbisfenolu A, jako fenolů, a fosforoxychloridu, jako rozvětřovacího činidla. Polykondenzát má analogickou povahu jako polykondenzát z příkladu 11.

Do reakční nádoby se umístí tetrachlorbisfenol A (20,5 g), triethylamin (35 ml) a methylenchlorid (150 ml). Ke směsi se přidá fenylfosforoxydichlorid (9,75 g) a fosforoxychlorid (0,83 g), rozpuštěné v methylenchloridu (50 ml).

K takto připravenému roztoku se přidá další bisfenol A (114 g), triethylamin (175 ml) a methylenchlorid (650 ml). Do reakční směsi se uvádí fosgen (55 g). Vznikne viskózní roztok, ke kterému se přidá 200 ml methylenchloridu. Výsledný polykondenzát se izoluje shora uvedeným způsobem.

Produkt má teplotu tání asi 220 až 230 °C a limitní viskozitní číslo 0,66 dl/g.

Příklad 14

Tento příklad ilustruje některé fyzikální vlastnosti nepravidelných kopolykondenzátů z příkladů 10 a 12 a blokových kopolykondenzátů z příkladů 11 a 13. Bylo použito standardních zkušebních postupů:

Tabulka

Příklad č.	Pevnost v tahu	
	kluz (MPa)	přetržení (MPa)
10	64,83	46,90
11	66,70	42,90
12	68,97	57,94
13	B/Y	56,49

Tabulka

Příklad č.	Tažnost		Pevnost v tahu rázem (Nm/cm ²)
	kluz (%)	přetržení (%)	
10	12	53	22,27
11	12	16	2,31
12	13	98	24,37
13	B/Y	5	2,10

Tabulka

Příklad č.	Modul v ohybu (kPa.10 ⁻⁴)	Tvarová stálost za tepla (°C)	UL-94
10	227,59	126,5	V-0
11	255,06	124	V-0
12	231,52	140	V-0
13	241,33	140	V-0

P ř í k l a d 15

Tento příklad uvádí sérii pokusů, při kterých se používá různých množství různých rozvětřovacích činidel, a to fosforoxychloridu (POCl_3), chlorglucinolu ("PHOL") a pyrogallolu ("PYOL").

Základní reakce se provádí takto: Bisfenol A (34,2 g), triethylamin (35 g) a methylenchlorid (200 až 240 ml) se umístí v 500 ml baňce s kulatým dnem. Ke směsi se přidá fenylfosforoxydichlorid (2,74 g) v 5 ml methylenchloridu a rozvětřovací činidlo uvedené v následující tabulce. Pak se do směsi po dobu 30 minut uvádí fosgen (15 g). Získá se viskózní roztok polykondenzátu, ze kterého se produkt izoluje shora uvedeným způsobem. Získají se tyto výsledky:

T a b u l k a

Pokus č.	Rozvětřovací monomer		Produkt		Teplota tání (°C)
	Druh	Koncentrace ¹ (% mol)	Limitní čís- 10^2 (dl/g)		
1 (kontr.)	žádné	-	0,50		200 až 250
2	POCl_3	0,3	0,50		220 až 225
3	POCl_3	0,5	0,65		220 až 225
4	POCl_3	1,4	0,72		220 až 225
5	POCl_3	2,2		gelace	
6	POCl_3	5,0		gelace	
7	PHOL	0,5	0,67		220 až 225
8	PHOL	1,2	0,72		220 až 225
9	PHOL	1,8		gelace	
10	PYOL	1,2	0,55		200 až 205

(1) Koncentrace je uvedena v % mol, vztaženo na množství bis-fenolu

(2) Určeno za použití roztoku polykondenzátu ve směsi 60 hmotnostních dílů fenolu a 40 hmotnostních dílů tetrachlor-ethanu o koncentraci 1 % hmotnostní při 30 °C.

P ř í k l a d 16

Tento příklad ilustruje účinek monofenolického terminačního činidla na gelaci kopolymeru podle vynálezu v případě použití vysoké koncentrace rozvětřovacího činidla.

Základní reakce se provádí takto: Bisfenol A (34,2 g), triethylamin (35 g) a methylenchlorid (200 až 240 ml) se umístí v 500 ml baňce s kulatým dnem. Ke směsi se přidá směs fenylfosforoxydichloridu (2,74 g) a vhodné množství fosforoxychloridu (POCl_3) v 5 ml methylenchloridu. Pak se přidá vhodné množství p-terc.butylfenolu (zkrácovaného "PTBF" v následující tabulce), jako terminačního činidla v 5 ml methylenchloridu. Pak se do směsi po dobu 30 minut uvádí fosgen (15 g). Získá se viskózní roztok polykondenzátu, ze kterého se produkt izoluje shora uvedeným způsobem. Získají se výsledky uvedené v tabulce. Pokusy 1, 2 a 5 ukazují výsledky dosažené buď za nepřítomnosti jak POCl_3 , tak terminačního činidla (pokus 1), nebo jen za nepřítomnosti terminačního činidla (pokusy 2 a 5).

T a b u l k a

Pokus č.	POCl ₃ (% mol)*	PTBP (% mol)*	Limitní viskozitní číslo (dl/g)**
1	0	0	0,50
2	2,2	0	gelace
3	2,2	2,0	0,56
4	2,2	4,0	0,37
5	5,0	0	gelace
6	5,0	5,0	0,48

* % mol jsou vztažena na molární množství bisfenolu A

** Určeno za použití roztoku polykondenzátu ve směsi
60 hmotnostních dílů fenolu a 40 hmotnostních dílů
tetrachlorethanu o koncentraci 1 % hmotnostní
při 30 °C.

Uvedená data ukazují, že množství fosforoxychloridu se může v polykondenzátech zvýšit, aniž dochází ke gelaci, když se použije vhodného množství terminačního činidla, například p-terc.butylfenolu.

P ř í k l a d 17

Tento příklad ilustruje účinek bisfenolové monomerní násady na teplotu skelného přechodu (T_g) kopolykondenzátů podle vynálezu.

Základní polykondenzační reakcí použitou pro přípravu je tato reakce: Směs (celková navážka = 0,074 molu) bisfenolu A a tetrachlorbisfenolu A, triethylaminu (30 ml) a methylenchloridu (150 ml) se umístí do 500 ml baňky s kulatým dnem. K této směsi se přidá fenylfosforoxydichlorid (3,0 g) v 5 ml methylenchloridu a do směsi se uvádí fosgen (7,0 g) po dobu 20 minut. Vznikne viskózní roztok polykondenzátu; ze kterého se produkt izoluje shora uvedeným způsobem.

Následující tabulka uvádí teplotu skelného přechodu (T_g) a limitní viskozitní číslo (určené jako v příkladu 16) série polykondenzátů na bázi bisfenolu A a tetrachlorbisfenolu A (pokusy č. 2 až 4) ve srovnání s polymery obsahujícími jednak pouze opakující se skupiny odvozené od bisfenolu A (zkrácovaného jako BPA) (pokus č. 1) a jednak pouze opakující se skupiny odvozené od tetrachlorbisfenolu A (zkrácovaného jako TCBPA) (pokus č. 5).

T a b u l k a

Pokus č.	BPA/TCBPA (% mol)	T _g (°C)	Limitní viskozitní číslo (dl/g)
1	100/0	132	0,55
2	80/20	145	0,32
3	75/25	162	0,42
4	50/50	164	0,32
5	0/100	200	0,42

Tabelované hodnoty ukazují, že teplota T_g polykondenzátu se zvyšuje se zvyšujícím se podílem tetrachlorbisfenolu A v kopolykondenzátu.

P ř í k l a d 18

Tento příklad ilustruje způsob přípravy kopoly(karbonát/fosfonátů) podle vynálezu, při kterém se fosgen, organofosforečný dihalogenid a rozvětovací činidlo současně přidávají do směsi obsahující bisfenol.

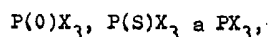
Do reakční baňky se předloží bisfenol A (28,7 g), tetrachlorbisfenol (5,0 g), p-terc.-butylfenol (0,35 g), methylenchlorid (200 ml) a triethylamin (53 ml). Do uvedené směsi se pomocí trubičky pro zavádění plynu uvádí za míchání fosgen. Současně se do reakční směsi přidává kapací nálevkou v průběhu 65 minut směs fenyfosforoxydichloridu (3,0 g) a fosforoxychloridu (0,2 g) v methylenchloridu (30 ml). Přidávání směsi obsahující fenyfosforoxydichlorid se ukončí po zavedení asi 80 % teoretického množství fosgenu (14 g). Celkem se do směsi uvede 20 g fosgenu v průběhu 150 minut. Získá se viskózní roztok polykondenzátu. Roztok se promyje a polykondenzát se izoluje způsobem uvedeným v předcházejících příkladech.

Produkt má teplotu tání asi 210 až 230 °C a limitní viskozitní číslo 0,57 dl/g.

Předchozí příklady ilustrují určitá provedení vynálezu, ale nemají omezující charakter. Rozsah ochrany vymezuje následující předmět vynálezu.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

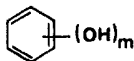
1. Způsob přípravy kopoly(karbonát/fosfonátů) reakcí alespoň jednoho dvojmocného fenolu, alespoň jednoho karbonátového prekursoru a alespoň jednoho organofosforečného dihalogenidu, vyznačující se tím, že se reakce provádí v přítomnosti 0,1 až 5 % mol., vztaheno na molární množství fenolu, rozvětveného činidla zvoleného ze skupiny zahrnující sloučeniny fosforu obecného vzorce



kde

x představuje chlor nebo brom,

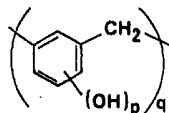
polyhydroxybenzeny obecného vzorce



kde

m je celé číslo 3 až 6, a

polyhydroxybenzeny obecného vzorce



kde je

p celé číslo 1 až 4 a

q celé číslo 2 až 8

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako rozvětvacího činidla použije fosforoxychloridu.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se do reakční směsi přidá 0,5 až 10 % mol., vztaženo na celkové množství fenolické reakční složky, činidla terminujícího řetězce, zvoleného ze skupiny zahrnující fluoroglucinol, pyrogallol a monohydroxyalkylové a -arylové terminační činidla.