

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

O P I S P A T E N T O W Y
P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

82 424

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.03.1973 (P. 161318)

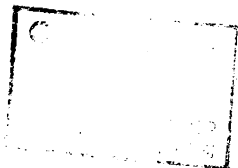
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.1974

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1975

Kl. 39b⁵, 17/13

MKP C08g 17/13



Twórcy wynalazku: Eligia Turska, Alina Połowińska, Andrzej Dams

Uprawniony z patentu tymczasowego: Politechnika Łódzka, Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania modyfikowanych poliwęglanów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania modyfikowanych poliwęglanów.

Znane sposoby wytwarzania poliwęglanów, czyli estrów kwasu węglowego, polegają na reakcji 4,4'-dwydroksydwufenylopropanu z fosgenem w obecności pirydyny, bądź reakcji 4,4'-dwydroksydwufenylopropanu z węglanem dwufenyłu. W otrzymanych znanymi sposobami poliwęglanach różnica między temperaturą topnienia, wynoszącą 220–230°C, a temperaturą początku rozkładu, który rozpoczyna się w 260°C, jest na tyle niewielka, iż utrudnia przetwórstwo poliwęglanów, szczególnie metodą wtrysku.

Znane są także modyfikowane poliwęglały zawierające w łańcuchu głównym wiązanie siloksanowe, których wytwarzanie, według opisu patentowego amerykańskiego, nr 2999845, polega na doprowadzaniu do mieszaniny reakcyjnej obok fosgenu również określonych ilości dwumetylodwuchlorosilanu, zaś opisu patentowego amerykańskiego nr 3419634, polega na wprowadzeniu do reakcji oligomerów siloksanowych. Uzyskane w ten sposób modyfikowane poliwęglały wykazują polepszone własności przetwórcze.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania modyfikowanych poliwęglanów, których temperatura topnienia jest na tyle niższa od temperatury ich rozkładu, iż nie utrudni to ich przetwórstwa, zwłaszcza metodą wtrysku. Zadanie techniczne wytyczone dla osiągnięcia tego celu zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że mieszaninę 4,4'-dwydroksydwufenylopropanu i silandioli lub mieszaninę 4,4'-dwydroksydwufenylopropanu i związku siloksanowego o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R oznacza rodnik alifatyczny, jak etylowy, metylowy i inny, poddaje się reakcji fosgenowania w obecności rozpuszczalnika organicznego, na przykład chlorku metylenu i pirydyny, jako środka wiążącego wydzielający się w czasie reakcji chlorowódor.

W sposobie według wynalazku używa się 1–20% molowych silandioli lub 1–10% molowych związku siloksanowego o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R ma wyżej podane znaczenie, w stosunku do 4,4'-dwydroksydwufenylopropanu.

Dzięki wprowadzeniu do reakcji fosgenowania według wynalazku obok 4,4'-dwydroksydwufenylopropanu silandioli lub związku o wzorze ogólnym w którym R ma wyżej podane znaczenie otrzymuje się zmodyfikowany poliwęglał zawierający w łańcuchu obok merów węglanowych mery zawierające krzem. Poliwęglały takie

posiadają temperaturę topnienia tym niższą, im więcej krzemu zostało wbudowane do łańcucha makrocząsteczki, przy czym temperatura początku rozkładu pozostaje taka sama jak poliwęglanów niemodyfikowanych.

Sposób według wynalazku ilustrują bliżej niższe podane przykłady oraz tablice.

Przykład I. W kolbie trójszyjnej o pojemności 500 ml umieszczono mieszaninę złożoną z 18,2 g 4,4'-dihydroksydwufenylopropanu i 4,3 g dwufenylosilandioli i rozpuszczono w 24 g pirydyny oraz 170 g chlorku metylenu. W temperaturze 25°C, przy intensywnym mieszaniu, wprowadzono powoli 9,8 g fosgeny. Pod koniec wprowadzania fosgeny, gdy lepkość mieszaniny zaczynała wzrastać, dodano jeszcze 50 ml chlorku metylenu i mieszano przez pół godziny, po czym wprowadzono kilka mililitrów 12%-owego roztworu fosgeny w chlorku metylenu aż do uzyskania trwałego lekko żółtego zabarwienia. Mieszaninę reakcyjną mieszano jeszcze 1 godzinę, po czym przemyto ją 10% kwasem solnym, a następnie kilkakrotnie wodą aż do zaniku kwaśnego odczynu. Otrzymany polimer wytrącono z roztworu w chlorku metylenu metanolem, przy czym otrzymano 27 g poliwęglanu o zawartości krzemu 1,75% i temperaturze topnienia 188–192°C.

Przykład II. W kolbie trójszyjnej o pojemności 500 ml umieszczono mieszaninę złożoną z 21,4 g 4,4'-dihydroksydwufenylopropanu i 1,75 g 1,3 bis parahydroksyczterometyldowusiloksanu i rozpuszczono w 24 g pirydyny oraz 170 g chlorku metylenu. W temperaturze 25°C, przy intensywnym mieszaniu, wprowadzono powoli 9,8 g fosgeny. Pod koniec wprowadzania fosgeny, gdy lepkość mieszaniny zaczynała wzrastać dodano 50 ml chlorku metylenu i mieszano przez następne pół godziny, po czym wprowadzono kilka mililitrów 12% roztworu fosgeny w chlorku metylenu aż do uzyskania trwałego lekko żółtego zabarwienia. Mieszaninę reakcyjną mieszano jeszcze przez 1 godzinę, po czym przemyto ją 10% kwasem solnym, a następnie kilkakrotnie wodą, aż do zaniku kwaśnego odczynu. Otrzymany polimer wytrącono z roztworu w chlorku metylenu metanolem. W wyniku fosgenowania otrzymano 27,5 g poliwęglanu o zawartości krzemu 0,76% i temperaturze topnienia 211–215°C.

Tablice I i II przedstawiają wyniki pomiarów temperatury topnienia modyfikowanego poliwęglanu wytworzonego sposobem według wynalazku w zależności od ilości krzemu zawartego w cząsteczce.

T a b l i c a I. Poliwęglan modyfikowany dwufenylosilandiolem

Zawartość krzemu w polimerze %	Temperatura topnienia °C	Temperatura początku rozkładu °C
0,00	220–228	350
0,41	209–215	350
0,70	205–210	350
1,10	200–205	360
1,75	188–192	360

T a b l i c a II. Poliwęglan modyfikowany 1,3-bisparahydroksyczterometyldowusiloksanem

Zawartość krzemu w polimerze %	Temperatura topnienia °C	Temperatura początku rozkładu °C
0,00	220–228	350
0,14	215–225	350
0,34	215–225	350
0,76	211–215	360
1,50	198–205	360

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania modyfikowanych poliwęglanów drogą reakcji fosgenowania 4,4'-dihydroksydwufenylopropanu w obecności rozpuszczalnika organicznego i pirydyny, z namiennym tym, że reakcji fosgenowania poddaje się mieszaninę 4,4'-dihydroksydwufenylopropanu i silandioli lub mieszaninę 4,4'-dihydroksydwufenylopropanu i związku siloksanowego o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym

R oznacza rodnik alifatyczny, jak metylowy, etylowy przy czym stosuje się 1–20% molowych silandiolu albo 1–10% molowych związku siloksanowego o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R ma wyżej podane znaczenie, w stosunku do 4,4'-dihydroksydwufenylopropanu.

