



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

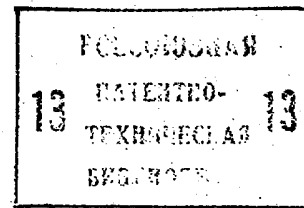
(19) **SU** (11) **1020006 A**

3(51) С 08 G 63/62

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ



- (21) 2645703/05
- (22) 08.08.78
- (31) Р 2735775.1
- (32) 09.08.77
- (33) ФРГ
- (46) 23.05.83. Бюл. № 19
- (72) Вольфганг Алевельт, Дитер Марготте, Клаус Вульф и Хуго Верналекен (ФРГ)
- (71) Байер АГ (ФРГ)
- (53) 678.674.415(088.8)
- (56) 1. Патент СССР № 518139, кл. С 08 G 63/62, опублик. 1976.
- 2. Патент Франции № 2298568, кл. С 08 G 63/62, опублик. 1976 (прототип).

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИКАРБОНАТА путем фосгенирования бисфенола А или его смеси с тетрабромбисфенолом А или тетраметилбисфенола А в водно-щелочной фазе в присутствии инертного растворителя и циклического азосоединения в качестве катализатора с последующими поликонденсацией и выделением целевого продукта, отличающийся тем, что, с целью улучшения механических свойств поликарбоната, в качестве циклического азосоединения используют 0,01-10 мол.% в пересчете на бисфенол, соединения, выбранного из группы, включающей N-этилпирролидин, N-этилпиперидин, N-изопропилпиперидин, N-этилморфолин, N-изопропилморфолин.

(19) **SU** (11) **1020006 A**

Изобретение относится к способу получения ароматических поликарбонатов.

Известен способ получения ароматического поликарбоната путем фосгенирования дифенола в водно-щелочной фазе в присутствии инертного органического растворителя с последующими поликонденсацией и выделением целевого продукта, причем процесс проводят в присутствии катализатора третичного амина [1].

Однако светостойкость и механические свойства поликарбоната недостаточно высоки.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому эффекту является способ получения ароматического поликарбоната путем фосгенирования бисфенола А или его смеси с тетрабромбисфенолом А или тетраметилбисфенола А в водно-щелочной фазе в присутствии инертного растворителя и циклического азосоединения в качестве катализатора с последующими поликонденсацией и выделением целевого продукта. В качестве катализатора используют N-метилморфолин [2].

Недостаток известного способа заключается в том, что механические свойства поликарбоната являются недостаточно высокими.

Целью изобретения является улучшение механических свойств поликарбоната.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения ароматического поликарбоната путем фосгенирования бисфенола А или его смеси с тетрабромбисфенолом А или тетраметилбисфенола А в водно-щелочной фазе в присутствии инертного растворителя и циклического азосоединения в качестве катализатора с последующими поликонденсацией и выделением целевого продукта, в качестве циклического азосоединения используют 0,1-10 мол.% в пересчете на бисфенол соединения, выбранного из группы, включающей N-этилпирролидин, N-этилпиперидин, N-изопропилпиперидин, N-этилморфолин, N-изопропилморфолин.

Пример 1. 456 вес.ч. 2,2-бис(4-оксифенил)-пропана (бисфенола А) и 9,5 вес.ч. п-трет-бутилфенола суспендируют в 1,5 л воды. В трехгорлой колбе, снабженной мешалкой и газо-

проводом, из реакционной смеси удаляют кислород, причем при размешивании в течение 15 мин через реакционную смесь пропускают азот. Затем добавляют 355 вес.ч. 45%-ного раствора NaOH и 1000 вес.ч. метиленхлорида. Смесь охлаждают до 25°C в течение 60 мин, добавляют 237 вес.ч. фосгена. Дополнительное количество, составляющее 75 вес.ч. 45%-ного раствора NaOH, добавляют через 15 и 30 мин после начала введения фосгена. К полученному раствору добавляют в качестве катализатора 1,8 ч (0,8 мол.% в пересчете на бисфенол А) N-этилпиперидина и смесь размешивают в течение 15 мин. Получают высоковязкий раствор, вязкость которого регулируют путем добавки метиленхлорида. Водную фазу отделяют. Органическую фазу моют свободной от соли и щелочей водой. Поликарбонат выделяют из промытого раствора и сушат. Относительная вязкость поликарбоната составляет 1,30-1,31 (измерена в 0,5%-ном растворе метиленхлорида при 20°C). Это соответствует молекулярному весу 34000. Полученный таким образом поликарбонат ekstrудируют и гранулируют.

Пример 2. Повторяют по примеру 1 с той лишь разницей, что в качестве катализатора используют 1,8 вес.ч. (0,8 мол.% в пересчете на бисфенол А) N-этилморфолина.

Пример 3. Повторяют по примеру 1 с той лишь разницей, что в качестве катализатора используют 1,0 вес.ч. (0,5 мол.% в пересчете на бисфенол А) N-этилпирролидина.

Пример 4. Повторяют по примеру 1 с той лишь разницей, что поликарбонат получают из 95 мол.% бисфенола А и 5 мол.% тетрабромбисфенола А. Относительная вязкость целевого продукта составляет 1,32.

Пример 5. В реактор емкостью 4,25 л подают следующие растворы:

1. 91,2 вес.ч/ч раствор щелочной соли бисфенола А следующего состава, вес.ч.: бисфенол А 130; вода 631; 45-ный раствор NaOH 103,2; боран натрия 0,05; п-трет-бутилфенол 2,3; N-изопропилпиперидин в качестве катализатора 0,31 (0,46 мол.% в пересчете на бисфенол А).

2. 6,7 ч/ч фосгена с 88 ч./ч хлорбензола и 0,5 ч./ч 45%-ного раствора NaOH.

Температура реакции 72°C , концентрация OH -ионов в водной реакционной фазе 0,08%. Среднее время обработки 1,4 мин.

К вытекающей из реактора эмульсии для повышения OH -концентрации до 0,03-0,35% добавляют NaOH . Конденсацию олигокарбоната проводят в реакционной трубе. Среднее время обработки 4 мин, температура 83°C . Водная реакционная фаза содержит 0,32% OH - и 0,51% CO_2 , бисфенола не обнаружено.

Раствор поликарбоната, содержание твердого вещества которого составляет 15,1%, моют, выпаривают и выделывают в выпарном экструдере. Относительная вязкость поликарбоната составляет 1,30-1,31 (измерено в 0,4%-ном растворе метилхлорида при 20°C). Это свидетельствует молекулярному весу 34 000.

Пример 6. Повторяют по примеру 5 с той лишь разницей, что в качестве катализатора используют 0,46 вес.ч. (0,6 мол.% в пересчете на бисфенол А) N -изопропилморфолина.

Пример 7. Повторяют по примеру 1 с той лишь разницей, что в качестве дифенола применяют тетраметилбисфенол А, а катализатор подают в количестве 1,2 мол.% в пересчете на тетраметилбисфенол А перед введением фосгена и в количестве 5 мол.%

в пересчете на тетраметилбисфенол А после введения фосгена.

При этом относительная вязкость получаемого поликарбоната составляет 1,285 (в 0,5%-ном растворе метилхлорида при 20°C).

Пример 8. Повторяют по примеру 1 с той лишь разницей, что катализатор применяют в количестве 0,01 мол.% в пересчете на бисфенол А.

Пример 9. Повторяют по примеру 1 с той лишь разницей, что катализатор применяют в количестве 10 мол.% в пересчете на бисфенол А.

Сравнительный пример А. Повторяют по примеру 1 с той лишь разницей, что в качестве катализатора используют 0,01 мол.% триэтиламина в пересчете на бисфенол А.

Сравнительный пример Б. Повторяют по примеру 5 с той лишь разницей, что в качестве катализатора используют 10 мол.% триэтиламина в пересчете на бисфенол А.

Сравнительный пример В. Повторяют по примеру 1 с той лишь разницей, что в качестве катализатора применяют 0,01 мол.% N -метилморфолина в пересчете на бисфенол А.

Сравнительный пример Г. Повторяют по примеру 8 с той лишь разницей, что в качестве катализатора применяют 10 мол.% N -метилморфолина в пересчете на бисфенол А.

Пример	Механические свойства поликарбоната		
	Удлинение при разрыве (по стандарту ФРГ ДИН 53455), %	Ударная вязкость (по стандарту ФРГ ДИН 53453), кДж/м ²	Ударная вязкость образца с надрезом (по стандарту ФРГ ДИН 53453), кДж/м ²
1	120	Образец не сломался	40
2	95	То же	34
3	115	"	36
4	110	"	38
5	90	"	32
6	90	"	35

Продолжение таблицы

Пример	Механические свойства поликарбоната		
	Удлинение при разрыве (по стандарту ФРГ ДИН 53455), %	Ударная вязкость (по стандарту ФРГ ДИН 53453), кДж/м	Ударная вязкость образца с надрезом (по стандарту ФРГ ДИН 53453), кДж/м
7	125	-"-	40
8	90	-"-	30
9	130	-"-	42
А	3,5	-"-	2
Б	3,6	11	2,5
В	9	12	5
Г	13,5	15	6

* Опыт проводят при максимальной нагрузке 100 кДж/м.²

В таблице приведены данные по механическим свойствам поликарбонатов по примерам 1-9 и сравнительным примерам А, Б, В и Г, которые были определены согласно стандарту ФРГ (ДИН).

Таким образом, использование в способе получения ароматического поли-

карбоната в качестве катализатора соединений, выбранных из группы N-этилпирролидин, N-этилпиперидин, N-изопропилпиперидин, N-этилморфолин, N-изопропилморфолин, приводит к получению поликарбоната с высокими механическими свойствами.

Редактор Н. Джуган Составитель И. Чернова Техред М. Тепер Корректор М. Шароши

Заказ 3742/56 Тираж 494 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4