

19



Octrooiraad
Nederland

11 194866

12 C OCTROOI

21 Aanvraag om octrooi: 9302064

51 Int.Cl.⁷
C08G64/30, C08L69/00, C08J11/28

22 Ingediend: 29.11.1993

30 Voorrang:
01.12.1992 DE P004240314

43 Ter inzage gelegd:
01.07.1994 I.E. 1994/13

44 Openbaargemaakt:
06.01.2003 I.E. 2003/01

47 Dagtekening:
06.05.2003

45 Uitgegeven:
01.07.2003 I.E. 2003/07

73 Octrooihouder(s):
Bayer Aktiengesellschaft te Leverkusen-
Bayerwerk, Bondsrepubliek Duitsland (DE).

72 Uitvinder(s):
Steffen Kuehling te Krefeld (DE)
Hermann Kauth te Krefeld (DE)
Wolfgang Alewelt te Krefeld (DE)
Dieter Freitag te Krefeld (DE)

74 Gemachtigde:
Ir. A. van Westenbrugge c.s. te 2517 KZ Den
Haag.

54 Werkwijze ter bereiding van oplosmiddelvrije polycarbonaten.

NL C 194866

Dit octrooi is verleend onder toepassing van artikel 102a van de rijkswet van 19 december 2002 tot wijziging van de Rijksoctrooiwet 1995 in verband met de behandeling van octrooiaanvragen die zijn ingediend op grond van de Rijksoctrooiwet (Stb. 2003, 35)

Werkwijze ter bereiding van oplosmiddelvrije polycarbonaten

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze ter bereiding van oplosmiddelvrije polycarbonaten, die arm zijn aan vertakkingen door omestering in de smelt.

- 5 De afbraak van polycarbonaten met monohydroxylverbindingen is onderwerp van de oudere Europese octrooiaanvraag EP-0.547.479 en de Nederlandse octrooiaanvraag 93.00898, waarbij in beide gevallen wordt gestreefd naar het doel de polycarbonaten volledig te ontleden in de bisfenolbouwstenen, vanzelfsprekend met als doel hergebruik voor nieuwe polycarbonaatsynthese, eventueel door rechtstreekse condensatie. In dit verband wordt inzake de Nederlandse octrooiaanvraag 93.00898 erop gewezen, dat bij de aldaar
10 beschreven recycling van polycarbonaatafval een bodemproduct wordt verkregen, dat hoofdzakelijk uit oligocarbonaat bestaat.

Voorts wordt naar voren gebracht, dat de polycondensatie van oligocarbonaten deel uitmaakt van de werkwijze volgens de Nederlandse octrooiaanvraag 93.001849.

- 15 Gevonden werd een werkwijze voor de bereiding van polycarbonaat uit polycarbonaatafval, waarbij het verkregen polycarbonaat vrij van oplosmiddelen is, arm aan vertakkingen is en een lichte eigen kleur bezit.

De uitvinding heeft betrekking op een in de aanhef aangeduide werkwijze, welke gekenmerkt wordt doordat men

1) polycarbonaatafval op basis van difenolen met formule (1) van het formuleblad, waarin:

- X C₁-C₈-alkylideen, C₅-C₁₂-cycloalkylideen, S of een enkelvoudige binding is,
- 20 – R CH₃, Cl of Br is, en
- n nul, 1 of 2 is,

in monofenol oplost en bij een temperatuur van 100 tot 295°C en in aanwezigheid van een katalysator, die uitsluitend bestaat uit een kwaternaire ammoniumverbinding of een kwaternaire fosfoniumverbinding afbreekt tot oligocarbonaten, diarylcarbonaten en difenolen;

- 25 2) de verkregen oligocarbonaten partieel hercondenseert tot oligocarbonaten met een hogere viscositeit en met een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht $\bar{M}_w$ tussen 8.000 en 18.000 en een verhouding eindstandige OH- en arylcarbonaatgroepen tussen >25% OH op <75% arylcarbonaat en >50% OH op <50% arylcarbonaat onder destillatieve verwijdering van monofenol bij een temperatuur van 180 tot 260°C en een druk tussen atmosferische druk en 2 mbar en

- 30 3) de in stap 2 verkregen oligocarbonaten bij een temperatuur tussen 250 en 295°C onder een druk van <500 mbar tot 0,01 mbar polycondenseert tot polycarbonaten met een gewichtsgemiddelde molecuulgewicht $\bar{M}_w$ tussen 20.000 en 100.000.

Bij voorkeur scheidt men in stap 2 van de werkwijze volgens de uitvinding de in het als uitgangspunt toegepaste polycarbonaatafval aanwezige toevoegsels zoals vulstoffen door middel van filtratie, centrifugeren, sedimentatie en/of adsorptieve werkwijzen af.

- 35 Oplosmiddelvrij in de zin van de werkwijze volgens de uitvinding betekent, dat er geen gehalogeneerde koolwaterstoffen, geen ketonen en geen koolwaterstoffen bij de afbraak van het polycarbonaat en de hernieuwde synthese daarvan worden toegepast.

- 40 Arm aan vertakkingen in de zin van de werkwijze volgens de uitvinding betekent, dat het gehalte aan vertakkingsmiddelen met de formule (2) van het formuleblad met X = C₁-C₈ alkylideen of C₅-C₁₂ cycloalkylideen, -S- of een enkelvoudige binding, R = CH₃, Cl of Br en n nul, 1 of 2 in het opnieuw gesynthetiseerde polycarbonaat een waarde van 75 dpm volgens HPLC-bepaling na totale verzeping niet overschrijdt.

Geschikte monofenolen voor de werkwijze volgens de uitvinding zijn in het bijzonder fenolen met een laag kookpunt, zoals fenol zelf, kresolen, chloorfenolen, xylolen, isopropylfenolen en p-tert-butylfenol, bij
45 voorkeur fenol en kresolen, in het bijzonder bij voorkeur fenol.

De molverhouding tussen uitgangspolycarbonaat (als molecuulgewichtseenheid) en monofenol bedraagt 1:1 tot 1:20, bij voorkeur 1:1,5 tot 1:10.

- 50 De temperaturen voor de splitsing van de uitgangspolycarbonaten met de monofenolen liggen tussen 100 en 295°C, bij voorkeur tussen 150 en 250°C, eventueel wordt gewerkt onder overdruk om monofenol in de vloeibare fase te houden.

De katalysatoren worden bij de werkwijze volgens de uitvinding toegepast in concentraties van 10⁻⁸ tot 10⁻¹ mol, betrokken op 1 mol polycarbonaateenheid, bij voorkeur in een concentratie van 10⁻⁷ tot 10⁻² mol.

- Katalysatoren die worden toegepast, zijn die met de formules (3) en (4) van het formuleblad, waarbij bij voorkeur R₁ t/m R₄ gelijk of verschillend kunnen zijn en C₁-C₁₈ alkyl, C₆-C₁₀ aryl of C₅-C₆ cycloalkyl kunnen
55 voorstellen en X⁻ een anio is waarvan het corresponderende zuur-basepaar H⁺ + X⁻ ↔ HX een pK_B van <11 heeft.

Katalysatoren in de zin van de werkwijze volgens de uitvinding zijn bijvoorbeeld:

tetramethylammoniumhydroxide,
 tetramethylammoniumacetaat,
 tetramethylammoniumfluoride,
 tetramethylammoniumtetrafenylboranaat,
 5 tetrafenylfosfoniumfluoride,
 tetrafenylfosfoniumtetrafenylboranaat,
 dimethyldifenylammoniumhydroxide,
 tetraethylammoniumhydroxide.

De katalysatoren kunnen ook in combinatie (twee of meer) met elkaar worden toegepast.

- 10 Polycarbonaten die in de zin van de werkwijze volgens de uitvinding kunnen worden opgewerkt, zijn zowel homopolycarbonaten als copolycarbonaten van de difenolen met de formule (1) van het formuleblad, alsmede mengsels daarvan, waarbij difenolen met de formule (1) van het formuleblad die de voorkeur verdienen, bijvoorbeeld:

- 4,4'-dihydroxydifenyl,
 15 4,4'-dihydroxydifenylsulfide,
 1,1-bis(4-hydroxyfenyl)cyclohexaan,
 bis(4-hydroxyfenyl)methaan,
 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propaan,
 2,4-bis(4-hydroxyfenyl)-2-methylbutaan,
 20 2,2-bis(3-methyl-4-hydroxyfenyl)propaan,
 2,2-bis(3-chloor-4-hydroxyfenyl)propaan,
 bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyfenyl)methaan,
 2,2-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyfenyl)propaan,
 2,4-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyfenyl)-2-methylbutaan,
 25 2,2-bis(3,5-dichloor-4-hydroxyfenyl)propaan,
 2,2-bis(3,5-dibroom-4-hydroxyfenyl)propaan en
 1,1-bis(4-hydroxyfenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexaan zijn.

Difenolen die van de hierboven genoemde difenolen in het bijzonder de voorkeur verdienen, zijn 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propaan en 1,1-bis(4-hydroxyfenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexaan.

- 30 De bij de polycarbonaatsplitsing gevormde diarylcarbonaten zijn afkomstig uit de voor de splitsing toegepaste monofenolen en de in de te splitsen polycarbonaten toegepaste keten afbrekende middelen.

Het in de tweede trap eventueel toe te voegen diarylcarbonaat is bij voorkeur een di-(C₆-C₁₄ aryl)-ester van koolzuur, waarbij dergelijke esters van de reeds voor de polycarbonaatsplitsing genoemde monofenolen in het bijzonder de voorkeur verdienen. Het diarylcarbonaat dat de voorkeur verdient, is in het bijzonder

- 35 difenylcarbonaat.

Er moet op worden gelet, dat de toe te voegen reactiebestanddelen, dat wil zeggen monofenolen in de eerste trap en eventueel koolzuurdiarylesters in de tweede trap van de werkwijze, vrij van alkalimetaal- en aardalkalimetaalionen zijn, waarbij hoeveelheden van minder dan 0,1 dpm alkalimetaal of aardalkalimetaalionen kunnen worden getolereerd. Dergelijke zuivere monofenolen respectievelijk koolzuurdiarylesters kunnen
 40 worden verkregen door de koolzuurdiarylesters respectievelijk monofenolen te herkristalliseren, te wassen of te destilleren.

De werkwijze volgens de uitvinding wordt uitgevoerd in de volgende drie trappen:

- In de eerste trap vindt de afbraak van het uitgangspolycarbonaat tot het oligocarbonaat plaats bij temperaturen van 100 tot 295°C, bij voorkeur bij temperaturen van 150 tot 250°C, in de tweede trap wordt
 45 door het aanleggen van verminderde druk tussen atmosferische druk en 2 mbar bij temperaturen tussen 180 en 260°C en eventueel nadosering van diarylcarbonaat, bij voorkeur difenylcarbonaat, monofenol destillatief verwijderd en zodoende een oligocarbonaat met een grotere viscositeit verkregen met een $\bar{M}_w$ (gewichtsgemiddeld molecuulgewicht, bepaald door meting van de relatieve viscositeit van de oplossing in CH₂Cl₂ of in mengsels van gelijke gewichtshoeveelheden fenol/o-dichloorbenzeen, geijkt door middel van
 50 lichtstrooiing) van 8000 tot 18.000 en in de derde trap bij temperaturen tussen 250 en 295°C en onder drukken van <500 mbar tot 0,01 mbar tot de aan vertakkingen arme polycarbonaten met een $\bar{M}_w$ tussen 20.000 en 100.000, bij voorkeur tussen 22.000 en 60.000 gepolycondenseerd, waarbij de $\bar{M}^w$ wederom zoals hierboven toegelicht voor de oligocarbonaten wordt bepaald.

- Het gehalte aan eindstandige OH-groepen in de oligocarbonaten die in de tweede trap van de werkwijze
 55 volgens de uitvinding worden verkregen, is gedefinieerd als:

$$x \text{ mol\%} = \frac{\text{aantal eindstandige OH-groepen}}{\text{totaal aantal eindstandige groepen}} \times 100$$

en ligt tussen 25 en 50%.

De verhouding tussen eindstandige OH-groepen en eindstandige arylcarbonaatgroepen in deze oligocarbonaten werd door atzonderlijke bepaling van de eindstandige OH-groepen door middel van fotometrische bepaling met TiCl_4 enerzijds, alsmede bepaling van de eindstandige arylcarbonaatgroepen door HPLC-bepaling van het na totale verzeeping gevormde monofenol anderzijds bepaald. In het algemeen bedraagt de hoeveelheid eindstandige OH-groepen en de hoeveelheid eindstandige arylcarbonaatgroepen in deze oligocarbonaten samen 100%.

De werkwijze volgens de uitvinding kan zowel continu als discontinu worden uitgevoerd, en wel bijvoorbeeld in roervaten, dunne-laag-verdampers, roervatcascades, extrudeerinrichtingen, kneed-inrichtingen, eenvoudige schijfreactoren of schijfreactoren voor sterk viskeuze vloeistoffen.

De volgens de werkwijze volgens de uitvinding verkregen polycarbonaten hebben de gebruikelijke uit de literatuur bekende gehalten aan eindstandige OH-groepen.

Dit wordt bereikt doordat de kleinmoleculige oligocarbonaten uit de tweede trap door monofenoldestillatie tot laagviskeuze polycarbonaten en de grootmoleculige oligocarbonaten uit de tweede trap tot grootmoleculige polycarbonaten worden gecondenseerd.

Het isoleren van de volgens de werkwijze volgens de uitvinding verkregen polycarbonaten vindt bijvoorbeeld plaats door uitdragen, afspinnen en granuleren.

Aan de met de werkwijze volgens de uitvinding verkregen aan vertakkingen arme respectievelijk gericht vertakte polycarbonaten kunnen op bekende wijze met de gebruikelijke toevoegsels, stabilisatoren enzovoort worden toegevoegd.

De met de werkwijze volgens de uitvinding verkregen polycarbonaten kunnen op gebruikelijke inrichtingen, bijvoorbeeld met extrudeerinrichtingen of spuitgietinrichtingen, op gebruikelijke wijze worden verwerkt tot willekeurige vormstukken, bijvoorbeeld tot foelies of platen. De technische toepassing van deze gevormde polycarbonaatlichamen vindt op bekende wijze plaats, bijvoorbeeld in de elektrotechniek.

Voorbeelden

Vergelijkend voorbeeld 1

In een 500 ml driehalskolf met roerder, binnenthermometer en Vigreux-kolom (30 cm, verspiegeld) met brug wordt 127 g (0,5 mol) polycarbonaat op basis van bisfenol A ($\eta_{\text{rel}} = 1,298$, dichloormethaan, 25°C, 5 g/l) en 188 g (2,0 mol) fenol afgewogen.

De inrichting wordt door het aanleggen van verminderde druk en spoelen met stikstof (driemaal) bevrijd van zuurstof uit de lucht en het mengsel wordt verhit tot 180°C.

Wanneer het polycarbonaat is opgelost, wordt 0,001 mol% natriumfenolaat toegevoegd en bij deze temperatuur wordt 60 minuten geroerd.

Het afgebroken polycarbonaat heeft op dit tijdstip een relatieve viscositeit van $\eta_{\text{rel}} = 1,03$ (gemeten na neerslaan in aceton). In het gevormde mengsel wordt naast fenol en kleinmoleculig oligocarbonaat 14,4% vrij bisfenol A en 14,3% vrij difenylcarbonaat aangetoond.

Nu wordt 3,21 g (0,015 mol = 3,0 mol%, betrokken op polycarbonaat) difenylcarbonaat toegevoegd en overtollig en gevormd fenol destillatief verwijderd bij 300 mbar. Na 30 minuten wordt de temperatuur verhoogd tot 250°C. Na nogmaals 60 minuten wordt de verminderde druk verlaagd tot 10 mbar.

Het daarbij als tussenproduct gevormde oligocarbonaat heeft een verhouding tussen eindstandige OH- en eindstandige arylcarbonaatgroepen van 31:69.

Door verlaging van de druk tot 0,5 mbar en verhoging van de temperatuur tot 280°C wordt de polycondensatie bereikt. Men krijgt een oplosmiddelvrij polycarbonaat met een relatieve viscositeit van de oplossing van 1,325 (dichloormethaan, 25°C, 5 g/l). Het gehalte aan vertakkingsmiddel met de formule (5) van het formuleblad in het bereide polycarbonaat bedraagt 320 dpm.

Vergelijkend voorbeeld 2

Als vergelijkend voorbeeld 1, alleen wordt het polycarbonaat afgebroken bij 150°C, de afbraaktijd bedraagt 60 minuten.

Het afbraakproduct heeft een relatieve viscositeit van $\eta_{\text{rel}} = 1,05$ (gemeten na neerslaan in aceton). In het gevormde mengsel wordt naast fenol en kleinmoleculig oligocarbonaat 2,7% vrij bisfenol A en 2,2% vrij

difenylcarbonaat aangetoond.

Het als tussenproduct gevormde oligocarbonaat (250°C/10 mbar) heeft een verhouding tussen eindstandige OH- en eindstandige arylcarbonaatgroepen van 29:71. De polycondensatietemperatuur bedraagt

2.75°C. Men krijgt een oplosmiddelvrij polycarbonaat met een relatieve viscositeit van de oplossing van 1,28,7 (dichloormethaan, 25°C, 5 g/l). Het gehalte aan vertakkingsmiddel met de formule (5) van het formuleblad in het bereide polycarbonaat bedraagt 250 dpm.

5 Vergelijkend voorbeeld 3

Als vergelijkend voorbeeld 1, alleen wordt 0,0039 g $N(CH_3)_4B(C_6H_5)_4$ ($2 \cdot 10^{-3}$ mol%) als katalysator toegepast, de afbraaktemperatuur bedraagt 180°C, de afbraaktijd bedraagt 60 minuten.

10 Het afbraakproduct heeft een relatieve viscositeit van $\eta_{rel} = 1,05$ (gemeten na neerslaan in aceton). In het gevormde mengsel wordt naast fenol en kleinmoleculig oligocarbonaat 7,0% vrij bisfenol A en 7,8% vrij difenylcarbonaat aangetoond.

Het als tussenproduct gevormde oligocarbonaat (250°C/10 mbar) heeft een verhouding tussen eindstandige OH- en eindstandige arylcarbonaatgroepen van 38:62. De polycondensatietemperatuur bedraagt 300°C. Men krijgt een oplosmiddelvrij polycarbonaat met een relatieve viscositeit van de oplossing van 1,296 (dichloormethaan, 25°C, 5 g/l). Het gehalte aan vertakkingsmiddel met de formule (5) van het

15 formuleblad in het bereide polycarbonaat bedraagt 145 dpm.

Vergelijkend voorbeeld 4

Als vergelijkend voorbeeld 1, alleen wordt 0,0039 g $N(CH_3)_4B(C_6H_5)_4$ ($2 \cdot 10^{-3}$ mol%) als katalysator toegepast, de afbraaktemperatuur bedraagt 150°C, de afbraaktijd bedraagt 60 minuten.

20 Het afbraakproduct heeft een relatieve viscositeit van $\eta_{rel} = 1,06$ (gemeten na neerslaan in aceton). In het gevormde mengsel wordt naast fenol en kleinmoleculig oligocarbonaat 0,9% vrij bisfenol A en 1,0% vrij difenylcarbonaat aangetoond.

Het als tussenproduct gevormde oligocarbonaat (250°C/10 mbar) heeft een verhouding tussen eindstandige OH- en eindstandige arylcarbonaatgroepen van 36:64. De polycondensatietemperatuur bedraagt

25 310°C. Men krijgt een oplosmiddelvrij polycarbonaat met een relatieve viscositeit van de oplossing van 1,313 (dichloormethaan, 25°C, 5 g/l). Het gehalte aan vertakkingsmiddel met de formule (5) van het formuleblad in het bereide polycarbonaat bedraagt 265 dpm.

Vergelijkend voorbeeld 5

30 Als vergelijkend voorbeeld 1, alleen wordt 0,0039 g $N(CH_3)_4B(C_6H_5)_4$ ($2 \cdot 10^{-3}$ mol%) als katalysator toegepast, de afbraaktemperatuur bedraagt 150°C, de afbraaktijd bedraagt 30 minuten.

Het afbraakproduct heeft een relatieve viscositeit van $\eta_{rel} = 1,06$ (gemeten na neerslaan in aceton). In het gevormde mengsel wordt naast fenol en kleinmoleculig oligocarbonaat 1,1% vrij bisfenol A en 1,0% vrij difenylcarbonaat aangetoond.

35 Het als tussenproduct gevormde oligocarbonaat (250°C/10 mbar) heeft een verhouding tussen eindstandige OH- en eindstandige arylcarbonaatgroepen van 33:67. De polycondensatietemperatuur bedraagt 320°C. Men krijgt een oplosmiddelvrij polycarbonaat met een relatieve viscositeit van de oplossing van 1,327 (dichloormethaan, 25°C, 5 g/l). Het gehalte aan vertakkingsmiddel met de formule (5) van het formuleblad in het bereide polycarbonaat bedraagt 580 dpm.

40

Vergelijkend voorbeeld 6

Als vergelijkend voorbeeld 1, alleen wordt 0,0045 g $N(CH_3)_4OH$ ($1 \cdot 10^{-2}$ mol%) in een 25%’s methanol-oplossing, 0,0003 g $NaHCO_3$ ($1 \cdot 10^{-2}$ mol%) in een 1%’s oplossing in water en 0,0039 g H_3BO_3 als katalysator toegepast, de afbraaktemperatuur bedraagt 180°C, de afbraaktijd bedraagt 30 minuten.

45 Het afbraakproduct heeft een relatieve viscositeit van $\eta_{rel} = 1,04$ (gemeten na neerslaan in aceton). In het gevormde mengsel wordt naast fenol en kleinmoleculig oligocarbonaat 12,3% vrij bisfenol A en 12,6% vrij difenylcarbonaat aangetoond.

Het als tussenproduct gevormde oligocarbonaat (250°C/10 mbar) heeft een verhouding tussen eindstandige OH- en eindstandige arylcarbonaatgroepen van 32:68. De polycondensatietemperatuur bedraagt

50 280°C. Men krijgt een lichtgekleurd, oplosmiddelvrij polycarbonaat met een relatieve viscositeit van de oplossing van 1,304 (dichloormethaan, 25°C, 5 g/l). Het gehalte aan vertakkingsmiddel met de formule (5) van het formuleblad in het bereide polycarbonaat bedraagt 245 dpm.

Vergelijkend voorbeeld 7

55 Als vergelijkend voorbeeld 1, alleen wordt 0,0045 g $N(CH_3)_4OH$ ($1 \cdot 10^{-2}$ mol%) en 0,0003 g $NaHCO_3$ ($1 \cdot 10^{-2}$ mol%) in een 1%’s oplossing in water als katalysator toegepast, de afbraaktemperatuur bedraagt 150°C, de afbraaktijd bedraagt 60 minuten.

Het afbraakproduct heeft een relatieve viscositeit van de oplossing van $\eta_{\text{rel}} = 1,06$ (gemeten na neerslaan in aceton). In het gevormde mengsel wordt naast fenol en kleinmoleculig oligocarbonaat 3,5% vrij bisfenol A en 3,2% vrij difenylcarbonaat aangetoond.

- 5 Het als tussenproduct gevormde oligocarbonaat (250°C/10 mbar) heeft een verhouding tussen eindstandige OH- en eindstandige arylcarbonaatgroepen van 40:60. De polycondensatietemperatuur bedraagt 280°C. Men krijgt een lichtgekleurd, oplosmiddelvrij polycarbonaat met een relatieve viscositeit van de oplossing van 1,2,75 (dichloormethaan, 25°C, 5 g/l). Het gehalte aan vertakkingsmiddel met de formule (5) van het formuleblad in het bereide polycarbonaat bedraagt 290 dpm.

10 Voorbeeld I

Als vergelijkend voorbeeld 1, alleen wordt 0,0039 g $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ($2 \cdot 10^{-3}$ mol%) als katalysator toegepast, de afbraaktemperatuur bedraagt 180°C, de afbraaktijd bedraagt 60 minuten.

- 15 Het afbraakproduct heeft een relatieve viscositeit van de oplossing van $\eta_{\text{rel}} = 1,04$ (gemeten na neerslaan in aceton). In het gevormde mengsel wordt naast fenol en kleinmoleculig oligocarbonaat 8,9% vrij bisfenol A en 9,4% vrij difenylcarbonaat aangetoond.

- 20 Het als tussenproduct gevormde oligocarbonaat (250°C/10 mbar) heeft een verhouding tussen eindstandige OH- en eindstandige arylcarbonaatgroepen van 36:64. De polycondensatietemperatuur bedraagt 280°C. Men krijgt een oplosmiddelvrij polycarbonaat met een relatieve viscositeit van de oplossing van 1,252 (dichloormethaan, 25°C, 5 g/l). Het gehalte aan vertakkingsmiddel met de formule (5) van het formuleblad in het bereide polycarbonaat bedraagt 15 dpm.

Voorbeeld II

Als vergelijkend voorbeeld 1, alleen wordt 0,0009 g $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$ ($2 \cdot 10^{-3}$ mol%) als katalysator toegepast, de afbraaktemperatuur bedraagt 180°C, de afbraaktijd bedraagt 30 minuten.

- 25 Het afbraakproduct heeft een relatieve viscositeit van $\eta_{\text{rel}} = 1,06$ (gemeten na neerslaan in aceton). In het gevormde mengsel wordt naast fenol en kleinmoleculig oligocarbonaat 7,2% vrij bisfenol A en 7,5% vrij difenylcarbonaat aangetoond.

- 30 Het als tussenproduct gevormde oligocarbonaat (250°C/10 mbar) heeft een verhouding tussen eindstandige OH- en eindstandige arylcarbonaatgroepen van 38:62. De polycondensatietemperatuur bedraagt 280°C. Men krijgt een oplosmiddelvrij polycarbonaat met een relatieve viscositeit van de oplossing van 1,269 (dichloormethaan, 25°C, 5 g/l). Het gehalte aan vertakkingsmiddel met de formule (5) van het formuleblad in het bereide polycarbonaat bedraagt 45 dpm.

Voorbeeld III

- 35 Als vergelijkend voorbeeld 1, alleen wordt 0,0065 g PPh_4BPh_4 ($2 \cdot 10^{-3}$ mol%) als katalysator toegepast, de afbraaktemperatuur bedraagt 180°C, de afbraaktijd bedraagt 60 minuten.

Het afbraakproduct heeft een relatieve viscositeit van $\eta_{\text{rel}} = 1,04$ (gemeten na neerslaan in aceton). In het gevormde mengsel wordt naast fenol en kleinmoleculig oligocarbonaat 11,4% vrij bisfenol A en 11,8% vrij difenylcarbonaat aangetoond.

- 40 Het als tussenproduct gevormde oligocarbonaat (250°C/10 mbar) heeft een verhouding tussen eindstandige OH- en eindstandige arylcarbonaatgroepen van 37:63. De polycondensatietemperatuur bedraagt 280°C. Men krijgt een oplosmiddelvrij polycarbonaat met een relatieve viscositeit van de oplossing van 1,281 (dichloormethaan, 25°C, 5 g/l). Het gehalte aan vertakkingsmiddel met de formule (5) van het formuleblad in het bereide polycarbonaat bedraagt 60 dpm.

45

Voorbeeld IV

Als vergelijkend voorbeeld 1, alleen wordt 0,0039 g PPh_4BPh_4 ($2 \cdot 10^{-3}$ mol%) als katalysator toegepast, de afbraaktemperatuur bedraagt 150°C, de afbraaktijd bedraagt 60 minuten.

- 50 Het afbraakproduct heeft een relatieve viscositeit van $\eta_{\text{rel}} = 1,05$ (gemeten na neerslaan in aceton). In het gevormde mengsel wordt naast fenol en kleinmoleculig oligocarbonaat 0,9% vrij bisfenol A en 1,2% vrij difenylcarbonaat aangetoond.

- 55 Het als tussenproduct gevormde oligocarbonaat (250°C/10 mbar) heeft een verhouding tussen eindstandige OH- en eindstandige arylcarbonaatgroepen van 3,7:63. De polycondensatietemperatuur bedraagt 280°C. Men krijgt een oplosmiddelvrij polycarbonaat met een relatieve viscositeit van de oplossing van 1,294 (dichloormethaan, 25°C, 5 g/l). Het gehalte aan vertakkingsmiddel met de formule (5) van het formuleblad in het bereide polycarbonaat bedraagt 35 dpm.

Voorbeeld V

Als vergelijkend voorbeeld 1, alleen wordt 0,0039 g $N(CH_3)_4B(C_6H_5)_4$ ($2 \cdot 10^{-3}$ mol%) als katalysator toegepast, de afbraaktemperatuur bedraagt 150°C, de afbraaktijd bedraagt 30 minuten.

Het afbraakproduct heeft een relatieve viscositeit van $\eta_{rel} = 1,05$ (gemeten na neerslaan in aceton). In het gevormde mengsel wordt naast fenol en kleinmoleculig oligocarbonaat 1,9% vrij bisfenol A en 2,3% vrij difenylcarbonaat aangetoond.

Het als tussenproduct gevormde oligocarbonaat (250°C/10 mbar) heeft een verhouding tussen eindstandige OH- en eindstandige arylcarbonaatgroepen van 32:68. De polycondensatietemperatuur bedraagt 280°C. Men krijgt een oplosmiddelvrij polycarbonaat met een relatieve viscositeit van de oplossing van 1,247 (dichloormethaan, 25°C, 5 g/l). Het gehalte aan vertakkingsmiddel met de formule (5) van het formuleblad in het bereide polycarbonaat bedraagt 15 dpm.

Voorbeeld VI

Als voorbeeld IV, alleen wordt na de afbraakreactie niet 3,21 g, maar 7,49 g (0,035 mol $\approx$ 7 mol%, betrokken op polycarbonaat) difenylcarbonaat toegepast.

Het als tussenproduct gevormde oligocarbonaat (250°C/10 mbar) heeft een verhouding tussen eindstandige OH- en eindstandige arylcarbonaatgroepen van 19:81. De polycondensatietemperatuur bedraagt 280°C. Men krijgt een oplosmiddelvrij polycarbonaat met een relatieve viscositeit van de oplossing van 1,19,7 (dichloormethaan, 25°C, 5 g/l). Het gehalte aan vertakkingsmiddel met de formule (5) van het formuleblad in het bereide polycarbonaat bedraagt 20 dpm.

Voorbeeld VII

Als voorbeeld IV, alleen wordt geen difenylcarbonaat na de afbraakreactie toegepast.

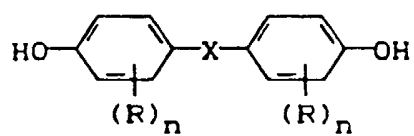
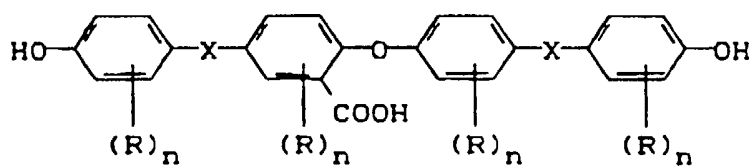
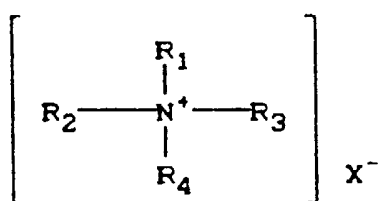
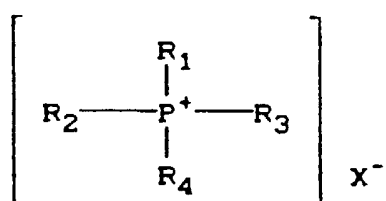
Het als tussenproduct gevormde oligocarbonaat (250°C/10 mbar) heeft een verhouding tussen eindstandige OH- en eindstandige arylcarbonaatgroepen van 70:30. De polycondensatietemperatuur bedraagt 280°C. Men krijgt een oplosmiddelvrij polycarbonaat met een relatieve viscositeit van de oplossing van 1,175 (dichloormethaan, 25°C, 5 g/l). Het gehalte aan vertakkingsmiddel met de formule (5) van het formuleblad in het bereide polycarbonaat bedraagt 20 dpm.

30 Conclusies

1. Werkwijze ter bereiding van oplosmiddelvrije polycarbonaten, die arm zijn aan vertakkingen door omestering in de smelt, met het kenmerk, dat men

- 1) polycarbonaatafval op basis van difenolen met formule (1) van het formuleblad, waarin:
 - X C_1-C_8 -alkylideen, C_5-C_{12} -cycloalkylideen, S of een enkelvoudige binding is,
 - R CH_3 , Cl of Br is, en
 - n nul, 1 of 2 is, in monofenol oplost en bij een temperatuur van 100 tot 295°C en in aanwezigheid van een katalysator, die uitsluitend bestaat uit een kwaternaire ammoniumverbinding of een kwaternaire fosfoniumverbinding afbreekt tot oligocarbonaten, diarylcarbonaten en difenolen;
 - 2) de verkregen oligocarbonaten partieel hercondenseert tot oligocarbonaten met een hogere viscositeit en met een gewichtsgemiddeld molecuulgewicht $\bar{M}_w$ tussen 8.000 en 18.000 en een verhouding eindstandige OH- en arylcarbonaatgroepen tussen >25% OH op <75% arylcarbonaat en >50%OH op <50% arylcarbonaat onder destillatieve verwijdering van monofenol bij een temperatuur van 180 tot 260°C en een druk tussen atmosferische druk en 2 mbar en
 - 3) de in stap 2 verkregen oligocarbonaten bij een temperatuur tussen 250 en 295°C onder een druk van <500 mbar tot 0,01 mbar polycondenseert tot polycarbonaten met een gewichtsgemiddelde molecuulgewicht $\bar{M}_w$ tussen 20.000 en 100.000.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men in stap 2 de in het als uitgangsubproduct toegepaste polycarbonaatafval aanwezige toevoegsels door middel van filtratie, centrifugeren, sedimentatie en/of adsorptieve werkwijzen afscheidt.

Hierbij 1 blad tekening

1.2.3.4.5.