

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 16615

(54) Procédé de préparation de polyesterpolycarbonates.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 08 G 63/64.

(22) Date de dépôt..... 4 octobre 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : JP, 5 octobre 1981, n° 157589/1981 et 157590/1981.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 14 du 8-4-1983.

(71) Déposant : Société dite : IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED. — JP.

(72) Invention de : Takashi Nakagawa et Norio Ogata.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Lavoix,
2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

La présente invention concerne un procédé de préparation de polyesterpolycarbonates.

On sait qu'un copolymère de polycarbonate et de polyester, c'est-à-dire un polyesterpolycarbonate, a été mis au point dans le but d'améliorer la résistance à la chaleur, etc., du polycarbonate. Divers procédés ont été proposés pour la production de polyesterpolycarbonate, par exemple (1) un procédé en solution et (2) un procédé de polymérisation interfaciale. Selon le procédé en solution (1), du bisphénol A et du chlorure d'acide téréphtalique sont mis à réagir dans la pyridine, et du phosgène est introduit le mélange réactionnel pour effectuer la polycondensation (voir demande de brevet japonais mise à l'Inspection Publique n° 128992/1977). Cependant, étant donné que ce procédé utilise de la pyridine, il n'est pas satisfaisant du point de vue industriel car il pose divers problèmes tels que la récupération et l'odeur désagréable.

Le procédé interfacial (2) a été développé comme perfectionnement au procédé en solution (1); il comprend (2-a) un procédé de polycondensation à trois stades dans lequel une solution alcaline aqueuse de diphénols et une solution, dans un solvant organique, de chlorure d'acide téréphtalique et de chlorure d'acide isophtalique sont mis à réagir pour préparer des oligomères de polyesters du phosgène est mis en réaction avec l'oligomère de polyester, et en outre, un diphénol est mis à réagir avec ce dernier (voir les demandes de brevet japonais mises à l'Inspection Publique n°s 25427/1980 et 38824/1980), et (2-b) un procédé dans lequel du phosgène est ajouté à l'oligomère de polyester (voir demandes de brevet japonais mises à l'Inspection Publique n° 822/1981 et 823/1981). Ces procédés (2-a) et (2-b) présentent cependant divers inconvénients. Par exemple, dans le procédé (2-a), il est nécessaire de réaliser la phosgénation des oligomères de polyester, et le procédé (2-b) ne peut produire un polyesterpolycarbonate ayant une composition

uniforme (des polycarbonates homopolymères sont susceptibles de se former). Le motif de polycarbonate contenu dans le polyesterpolycarbonate produit par les procédés décrits ci-dessus est homogène ou est un mélange constitué principalement d'un motif de polycarbonate, et il ne peut pas être réglé de façon appropriée ou facultative. En outre, on rencontre des difficultés si l'on combine les procédés aux stades classiques de production de polycarbonate.

10 L'invention se propose de fournir un procédé de préparation de polyesterpolycarbonate qui permet la production de polyesterpolycarbonate en utilisant un produit intermédiaire - oligomère - provenant de l'installation existante de production de polycarbonate, qui ne
15 nécessite pas d'étape supplémentaire de phosgénation, et en outre, qui permet de régler à volonté le poids moléculaire du motif de polycarbonate.

L'invention se propose encore de fournir un procédé de préparation de polyesterpolycarbonate du type
20 séquentiel utilisant un produit intermédiaire - oligomère - provenant de l'installation existant de production de polycarbonate sans étape supplémentaire de phosgénation, dans lequel la composition du copolymère du polyesterpolycarbonate peut être réglée à volonté par
25 un choix correct des quantités des deux oligomères combinés aux stades de polycondensation (polymérisation par condensation).

Selon une première forme de réalisation, la présente invention concerne un procédé de préparation de
30 polyesterpolycarbonates qui consiste à mélanger une solution aqueuse alcaline d'un diphénol et une solution, dans un solvant organique, de chlorure d'acide pour préparer un oligomère de polyester, à ajouter un oligomère de polycarbonate contenant des groupes chloroformiate à
35 l'oligomère de polyester, et à effectuer une polyconden-

sation de l'oligomère de polyester et de l'oligomère de polycarbonate.

Selon une autre forme de réalisation, la présente invention concerne un procédé de préparation de polyesterpolycarbonate qui consiste à mélanger une solution aqueuse alcaline de diphénol et une solution, dans un solvant organique, de chlorure d'acide pour préparer un oligomère de polyester contenant des groupes-Cl terminaux, à ajouter un oligomère de polycarbonate contenant des groupes chloroformiate et une solution aqueuse alcaline de diphénol à l'oligomère de polyester, et à effectuer une polycondensation de l'oligomère de polyester et de l'oligomère de polycarbonate.

Les diphénols qui peuvent être utilisés comprennent des bis(hydroxyaryl)alcanes, tels que le 2,2-bis(4-hydroxyphényl)-propane (bisphénol A), le bis(4-hydroxyphényl)méthane, le 1,1-bis(4-hydroxyphényl)éthane, le 2,2-bis(4-hydroxy-3-méthylphényl)propane, le 2,2-bis(4-hydroxyphényl)butane, le 4,4-bis(4-hydroxyphényl)heptane, le bis(4-hydroxyphényl)phénylméthane, le 2,2-bis(4-hydroxy-3-bromophényl)propane, le 2,2-bis(4-hydroxy-3,5-dichlorophényl)propane et le 1,1-bis(4-hydroxy-3-tertio-butylphényl)propane ; des bis(hydroxyaryl)cycloalcanes, tels que le 1,1-bis(4-hydroxyphényl)cyclohexane ; des éthers dihydroxydiaryliques tels que l'éther de bis(4-hydroxyphényle) et l'éther de bis(3,5-dichloro-4-hydroxyphényle) ; des dihydroxydiphényles tels que le 3,3'-dichloro-4,4'-dihydroxydiphényle ; des sulfures de dihydroxydiaryle tels que le sulfure de 4,4'-dihydroxydiphényle ; des dihydroxydiarylsulfoxydes, tels que le 4,4'-dihydroxydiphénylsulfoxyde et le bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphényl)-sulfoxyde ; et des dihydroxydiarylsulfones telles que la 4,4'-dihydroxydiphénylsulfone et la bis(3,5-diméthyl-4-hydroxyphényl)sulfone.

Les substances alcalines qui peuvent être utilisées pour préparer la solution aqueuse alcaline de

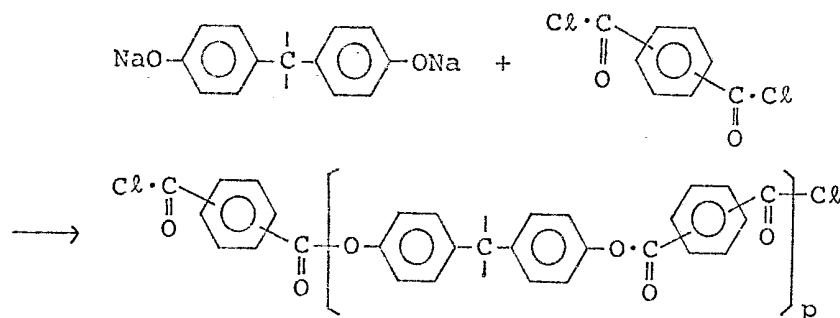
diphénol comprennent l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium. La concentration du diphénol dans la solution aqueuse alcaline n'est pas critique et peut être déterminée de façon appropriée ou facultative.

5 Les chlorures d'acides utilisés dans l'invention sont généralement des dichlorures d'acyle tels que préparés en remplaçant les deux OH des deux groupes carboxyle de diacides par des Cl. De plus, on peut utiliser des dichlorures d'acyle dérivant des triacides. Des acides
10 organiques qui peuvent être utilisés pour former les chlorures d'acides de l'invention comprennent des diacides aliphatiques saturés dérivant d'hydrocarbures paraffiniques à chaîne droite, tels que l'acide oxalique, l'acide malonique, l'acide diméthylmalonique, l'acide succinique,
15 l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque et l'acide sébacique, et leurs dérivés halogénés. En outre, on peut utiliser des diacides aliphatiques contenant un hétéro-atome ou des hétéroatomes dans la chaîne aliphatique, tels que l'
20 acide thioglycolique et l'acide dithioglycolique ; des diacides insaturés tels que l'acide maléique et l'acide fumarique ; des acides dicarboxyliques aromatiques non substitués ou substitués tels que l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide homophtalique, l'acide o-phénylènediacétique, l'acide m-phénylènediacétique et l'acide p-phénylènediacétique ; et
25 des acides dicarboxyliques aromatiques polycycliques tels que l'acide diphénique et l'acide 1,4-naphtalène-dicarboxylique. Des exemples préférés de tels chlorures d'acides sont le chlorure d'acide téréphtalique, le chlorure d'acide isophtalique, etc., et on peut les utiliser en association les uns avec les autres. Dans ce cas, on englobe le chlorure d'acide phtalique, etc., contenant un atome d'halogène ou un groupe alkyle dans le noyau.

35 Des Solvants organiques auxquels on peut avoir recours pour dissoudre les chlorures d'acides décrits

ci-dessus comprennent des hydrocarbures chlorés tels que le chloroforme, le trichloréthane, le chlorure de méthylène et le dichloréthylène. Ces solvants peuvent être utilisés en association avec des solvants organiques tels que le toluène, xylène, cyclohexanne, dioxanne, tétrahydrofuranne, et acétone. La concentration du chlorure d'acide dans sa solution dans un solvant organique n'est pas déterminante et peut être choisie de façon appropriée dans la gamme pouvant atteindre la concentration de saturation.

Le mélange d'une solution aqueuse alcaline de diphénol avec une solution, dans un solvant organique, de chlorure d'acide se traduit par la formation d'oligomère de polyester. Cette réaction peut être représentée par l'équation suivante :



(où p est compris entre 1 et 10).

Dans la réaction ci-dessus, comme il ressort de l'équation, le chlorure d'acide est toujours utilisé de manière que le rapport molaire du chlorure d'acide au diphénol soit compris entre 1:0,5 et 1:0,75. Cette réaction entre dans la seconde forme de réalisation de l'invention, comme décrit précédemment.

D'autre part, la formation d'un tel oligomère

de polyester contenant un groupe -Cl à ses extrémités n'est pas nécessaire dans la première forme de réalisation de l'invention, telle que décrite précédemment.

5 Dans ce cas, il est préférable d'utiliser un excès de diphénol. Habituellement, on le mélange de telle sorte que le rapport molaire du chlorure d'acide au diphénol soit compris entre 0,5:1 et 0,75:1.

10 Cette réaction d'estérification est achevée en une période de temps relativement courte. Ainsi, elle s'effectue habituellement à 5 - 40°C pendant 0,05 à 60 minutes, et de préférence entre 10 et 35°C pendant 0,1 à 20 minutes. Une longue durée de la réaction d'estérification peut provoquer une hydrolyse de chlorure d'acide et peut former un oligomère de polyester de haut
15 poids moléculaire indésirable. La durée de la réaction d'estérification peut être réglée en utilisant un réacteur à écoulement continu tel qu'une colonne garnie, une tour à orifices, une tour à étages, un réacteur tubulaire, etc., et un mélangeur rapide tel qu'un mélangeur à broche. Si on le désire, la réaction d'estérification peut être effectuée en présence d'un catalyseur approprié tel que la tryéthylamine. De cette manière, on obtient des oligomères de polyester contenant des groupes -OH à leurs extrémités.

25 Ensuite, on ajoute des oligomères de polycarbonate contenant des groupes chloroformiate au mélange réactionnel contenant les oligomères de polyester décrits ci-dessus, et on soumet les oligomères de polycarbonate et de polyester à une polycondensation. Le rapport de l'oligomère de polyester à l'oligomère de polycarbonate est choisi de telle sorte que le rapport groupes OH/groupes Cl (dans le système de réaction de polycondensation) soit de 0,8 à 1,2. Si on le désire, la réaction de polycondensation peut être effectuée en présence
30 d'une solution aqueuse alcaline de diphénol, comme dé-

crit précédemment. En ajoutant encore un solvant organique approprié, un monophénol comme agent de réglage du poids moléculaire, et un catalyseur tel que la triéthylamine, la réaction de polycondensation peut s'effectuer efficacement.

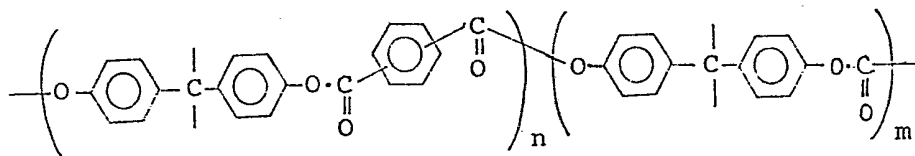
Dans la seconde forme de réalisation de l'invention, telle que décrite précédemment, les oligomères de polycarbonate contenant des groupes chloroformiate et une solution aqueuse alcaline de diphénol sont ajoutés au mélange réactionnel contenant l'oligomère de polyester décrit ci-dessus et, ensuite, l'oligomère de polyester et l'oligomère de polycarbonate sont soumis à une polycondensation. Egalement dans cette forme de réalisation, la réaction de polycondensation peut s'effectuer efficacement en ajoutant un solvant organique convenable, un monophénol comme agent de réglage du poids moléculaire, et un catalyseur tel que la triéthylamine.

Dans le procédé de l'invention, l'oligomère qui est obtenu comme produit intermédiaire par l'installation habituelle existante de production de polycarbonate peut être utilisé comme oligomère de polycarbonate destiné à servir dans la réaction de polycondensation selon l'invention. Dans ce cas de cet oligomère, la teneur en groupes chloroformiate terminaux est généralement d'au moins 75% et les groupes restants sont des groupes -OH. Comme solution aqueuse alcaline de diphénol, on choisit parmi les solutions décrites ci-dessus une solution appropriée. La réaction de polycondensation est effectuée à 0 à 40°C, de préférence entre 10 et 35°C pendant 15 à 180 minutes, de préférence entre 50 et 150 minutes.

Lorsque la réaction de polycondensation est terminée, le produit réactionnel est lavé par passage dans un stade de lavage. Ce stade est constitué d'au moins un stade de lavage choisi entre un lavage à l'eau, un lavage à l'acide et un lavage avec une matière alcaline,

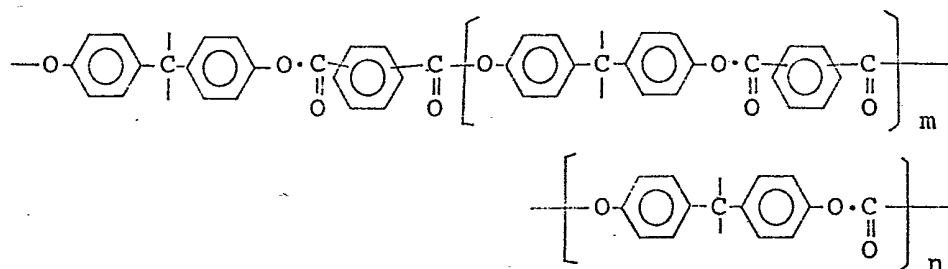
le stade final étant de préférence un lavage à l'eau.

Le polyesterpolycarbonate tel que préparé par la première forme de réalisation de l'invention présente un motif récurrent représenté par la formule suivante :



- 5 (dans laquelle m est compris entre 2 et 15 et n est compris entre 1 et 10).

Le polyesterpolycarbonate tel que préparé par la seconde forme de réalisation de l'invention présente un motif récurrent représenté par la formule suivante :



- 10 (dans laquelle m est compris entre 1 et 10 et n est compris entre 1 et 10).

- Conformément au procédé de l'invention, le polyesterpolycarbonate désiré peut être obtenu par un processus relativement simple. De plus, le rapport polyester/
 15 polycarbonate du polyesterpolycarbonate peut être réglé à volonté au cours de la réaction à deux stades. En outre, le procédé de l'invention offre divers avantages ; par exemple, le nombre de motifs récurrents de chaque séquence du polyesterpolycarbonate est d'au moins 2 et la longueur

de chacun des motifs polycarbonate et polyester peut être réglée d'une façon appropriée ou si on le désire. En outre, un produit intermédiaire pouvant être obtenu pendant la production du polycarbonate peut être utilisé comme étape de phosgénation dans l'invention.

Le polyesterpolycarbonate tel qu'obtenu par le procédé de l'invention est doué d'excellentes propriétés thermiques, mécaniques et chimiques et, en conséquence, il est très intéressant à utiliser comme matière servant à la production de machine, d'appareils électriques, de voitures automobiles, etc.

Les exemples suivants illustrent l'invention d'une façon plus détaillée.

EXEMPLE DE PREPARATION

On dissout 60 kilogrammes de bisphénol A dans 400 litres de solution aqueuse à 5 % de soude caustique. La solution ainsi obtenue et du chlorure de méthylène maintenu à la température ambiante sont introduits dans un réacteur tubulaire ayant un diamètre interne de 10 mm et une longueur de tube de 10 mètres à travers une plaque à orifices à des débits de 138 litres par heure et 69 litres par heure, respectivement. Du phosgène est introduit en un courant parallèle à un débit de 8,0 kg par heure, et soumis en continu à la réaction pendant 2 heures. La réaction tubulaire présente une chemise et de l'eau de refroidissement traverse la chemise pour maintenir la température de sortie du liquide de réaction à 25°C. Ainsi le pH de l'effluent liquide devient faiblement alcalin. Par suite, le liquide ayant réagi est facilement séparé en deux phases, c'est-à-dire la phase aqueuse (253 litres) et la phase de chlorure de méthylène contenant l'oligomère de polycarbonate (146 litres). L'oligomère ainsi obtenu a un poids moléculaire moyen de 700.

EXEMPLE 1

Une solution de 15 g (0,0658 mole) de bisphénol A dissous dans 100 ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 2N et une solution de 4 g (0,0197 mole) de

chlorure d'acide téréphtalique et de 4 g (0,0197 mole) de chlorure d'acide isophtalique dissous dans 250 ml de chlorure de méthylène sont placées dans un réacteur de 1 litre de capacité muni d'une chicane et sont mises à réagir sous agitation à une vitesse de 400 tours par minute.

Au bout de 5 minutes, on interrompt l'agitation, et on introduit dans le réacteur 110 ml d'une solution dans le chlorure de méthylène d'oligomère de polycarbonate préparé par l'Exemple de Préparation ci-dessus (contenant 270 g dudit oligomère par litre de la solution de chlorure de méthylène ; le rapport molaire des groupes hydroxyle aux groupes chloroformiate dans le système réactionnel est de 1:1) et 0,15 g de para-tertio-butylphénol et 0,3 ml d'une solution aqueuse de triéthylamine (contenant 0,5 mole de triéthylamine par litre de la solution). On fait réagir ensuite ces solutions à 25°C pendant 50 minutes tout en agitant à 500 tours/minute.

A la fin de la réaction, on dilue le mélange réactionnel avec 1 litre de chlorure de méthylène, puis on y ajoute 1,5 litre d'eau et on agite le mélange résultant. Ensuite, une phase aqueuse se sépare que l'on élimine et on lave la phase organique avec de l'acide chlorhydrique, de l'eau, une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium et de l'eau, dans cet ordre. La phase organique est ensuite condensée et est soumise à une purification par reprécipitation en utilisant de l'acétone pour obtenir une poudre de polyesterpolycarbonate.

La viscosité réduite (η_{sp}/c) du polyesterpolycarbonate obtenu ci-dessus est de 0,72, comme déterminée à 20°C dans le chlorure de méthylène, et la température de transition à l'état vitreux est de 162°C. Le rapport du radical de bisphénol A résiduel au radical d'acide phtalique résiduel à la liaison carbonate du polyesterpolycarbonate est de 1:0,21:0,79. La température de transition à l'état vitreux est mesurée par une analyse thermique différentielle et la composition est déterminée par une

analyse du spectre d'absorption infrarouge .

EXEMPLE 2

Une solution de 15 g (0,0658 mole) de bisphé-
nol A dissous dans 100 ml d'une solution aqueuse d'hy-
droxyde de sodium 2N et une solution de 6 g (0,0296
5 mole) de chlorure d'acide téréphtalique et de 6 g (0,0296 mole)
de chlorure d'acide isophtalique dissous dans 250 ml de chlorure
de méthylène sont placées dans un réacteur de 1 litre de capacité
muni d'une chicane. En outre, on y ajoute 0,3 ml d'une solution aqueu-
se de 0,5 mole par litre de triéthylamine, et on fait réagir le
10 tout sous agitation à une vitesse de 400 tours par minute
à 25°C.

Au bout de 5 minutes, on interrompt l'agita-
tion, et on ajoute 110 ml d'une solution, dans le chlo-
rure de méthylène, d'oligomère de polycarbonate contenant
15 des groupes chloroformiate terminaux préparé par l'Exem-
ple de préparation (contenant 270 g dudit oligomère par
litre de solution), une quantité prédéterminée (ajustant
le rapport molaire des groupes hydroxyle aux groupes
chloroformiate du système à 1:1) d'une solution de 4,2g
20 de bisphénol A dissous dans 20 ml d'une solution aqueu-
se 2 N d'hydroxyde de sodium, 0,1 g par litre de para-
tertio-butylphénol et 0,3 ml d'une solution aqueuse à
0,5 mole % de triéthylamine. On fait ensuite réagir à
25°C pendant 50 minutes tout en agitant à 500 tours/
25 minute.

A la fin de la réaction, on dilue le mélange
réactionnel avec 1 litre de chlorure de méthylène, et
on y ajoute alors 1,5 litre d'eau. On agite le mélange
résultant. Ensuite, une phase aqueuse est séparée et
30 éliminée, et une phase organique est lavée à l'acide
chlorhydrique, à l'eau, avec une solution aqueuse
d'hydroxyde de sodium, et de l'eau, dans cet ordre.
La phase organique est ensuite condensée et soumise à
une purification par reprécipitation en utilisant de
35 l'acétone pour obtenir une poudre de polyesterpoly-
carbonate.

La viscosité réduite (η_{sp}/c) du polyesterpolycarbonate est de 0,70 comme déterminée à 20°C dans le chlorure de méthylène, et la température de transition à l'état vitreux est de 168°C. Le rapport du radical de bisphénol A résiduel au radical d'acide phtalique résiduel à la liaison carbonate est de 1:0,30:0,70.

EXEMPLE 3

On prépare une solution de 150 g (0,658 mole) de bisphénol A dissous dans 1000 ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 2N et une solution de 40g (0,197 mole) de chlorure d'acide téréphtalique et de 40g (0,197 mole) de chlorure d'acide isophtalique dissous dans 2000 ml de chlorure de méthylène.

La solution dans l'hydroxyde de sodium du bisphénol A et la solution dans le chlorure de méthylène du chlorure phtalique sont introduites respectivement à un débit de 50 ml par minute et de 75 ml par minute dans un réacteur tubulaire ayant un diamètre interne de 6 mm et une longueur de 1 mètre, et la réaction entre le bisphénol A et le chlorure phtalique est effectuée à 25°C.

600 ml du mélange réactionnel, 100 ml d'une solution dans le chlorure de méthylène (200 g par litre) d'oligomère de polycarbonate contenant des groupes chloroformiate (poids moléculaire moyen 700), 0,15 g de paratertio-butylphénol et 1 ml d'une solution aqueuse de triéthylamine (contenant 0,5 mole de ladite amine par litre) sont placés dans un réacteur de 1 litre de capacité muni d'une chicane, et sont mis à réagir à 25°C pendant 50 minutes sous agitation à une vitesse de 500 tours par minute.

Lorsque la réaction est terminée, le mélange réactionnel est lavé et purifié de la même manière que décrit dans l'exemple 1. La viscosité réduite (η_{sp}/c) du polyesterpolycarbonate obtenu est de 0,73 comme déterminée à 20°C dans le chlorure de méthylène, et la température de transition à l'état vitreux est de 170°C. Le rapport du radical de bisphénol A résiduel au radical

d'acide phtalique résiduel à la liaison carbonate dans le polyesterpolycarbonate est de 1:0,45:0,55.

EXEMPLE 4

Une solution de 16,4 g (0,072 mole) de bisphénol A dissous dans 120 ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 2N, et une solution de 8,12 g (0,04 mole) de chlorure d'acide téréphtalique et de 8,12 g (0,04 mole) de chlorure d'acide isophtalique dissous dans 300 ml de chlorure de méthylène sont introduites dans un réacteur de 1 litre muni d'une chicane. En outre, 0,4 ml d'une solution aqueuse de triéthylamine (qui contient 0,5 mole de triéthylamine par litre de solution) y est ajouté, et on laisse réagir à 25°C tout en agitant à une vitesse de 500 tours par minute.

Au bout de 5 minutes, on interrompt l'agitation, et on ajoute 100 ml d'une solution dans le chlorure de méthylène, d'oligomère de polycarbonate contenant des groupes chloroformiate terminaux, préparé par l'Exemple de préparation (contenant 330 g dudit oligomère par litre de solution), 0,05 g de para-tertio-butylphénol, et 7,5 ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 18,8N. On agite ensuite le mélange résultant à 500 tours par minute. Ensuite, au bout de 5 minutes, on ajoute une solution de 7,2 g de bisphénol A dissous dans 50 ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 2N et 0,4ml d'une solution aqueuse de triéthylamine (contenant 0,5 mole de triéthylamine par litre de solution), et on fait réagir à 25°C pendant 50 minutes tout en agitant.

A la fin de la réaction, on dilue le mélange réactionnel avec 1 litre de chlorure de méthylène, et on ajoute 1,5 litre d'eau. On agite ensuite le mélange pendant 20 minutes, on sépare une phase aqueuse et on l'élimine. On lave une phase organique avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, on la condense et la soumet à une purification par reprecipitation en utilisant de l'acétone pour obtenir une poudre de polyesterpolycarbonate.

La viscosité réduite (η_{sp}/c) du polyesterpoly-

carbonate obtenu ci-dessus est de 0,85 (comme déterminée à 20°C dans le chlorure de méthylène), et la température de transition à l'état vitreux est de 165°C. Le rapport du radical de bisphénol A résiduel au radical d'acide phtalique résiduel à la liaison carbonate du polyester-polycarbonate est de 1:0,39:0,61. La température de transition à l'état vitreux est mesurée par analyse thermique différentielle, et la composition est déterminée par analyse du spectre d'absorption infrarouge.

10 EXEMPLE 5

Une solution de 5,4 g (0,024 mole) de bisphénol A dissous dans 100 ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 2N, et une solution de 4,0 g (0,02 mole) de chlorure d'acide téréphtalique et de 4,0 g (0,02 mole) de chlorure d'acide isophtalique dissous dans 250 ml de chlorure de méthylène sont placées dans un réacteur de 1 litre muni d'une chicane. En outre, on ajoute 0,4ml d'une solution aqueuse de 0,5 mole par litre de triéthylamine, et on fait réagir à 25°C tout en agitant à une vitesse de 500 tours par minute.

Au bout de 10 minutes, on interrompt l'agitation, et on introduit dans le réacteur 32,9 ml d'une solution, dans le chlorure de méthylène d'oligomère de polycarbonate contenant des groupes chloroformiate terminaux, préparé dans l'Exemple de préparation (qui contient 330g de l'oligomère par litre de la solution). Le mélange est agité à une vitesse de 500 tours par minute à 25°C. Ensuite, au bout de 5 minutes, on ajoute une solution de 6,0 g de bisphénol A dissous dans 50 ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium 2N et 0,4 ml d'une solution aqueuse à 0,5 mole par litre de triéthylamine, et on fait réagir pendant 50 minutes sous agitation.

A la fin de la réaction, on dilue le mélange réactionnel avec 1 litre de chlorure de méthylène, et on y ajoute 1,5 litre d'eau. On agite alors le mélange résultant pendant 20 minutes, puis une phase aqueuse est séparée que l'on élimine. On lave une phase organique

avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, on la condense, et on la soumet à une purification par reprécipitation en utilisant de l'acétone pour obtenir le polyesterpolycarbonate.

- 5 La viscosité réduite (η_{sp}/c) du polyester-polycarbonate obtenu ci-dessus est de 0,91 (comme déterminée à 20°C dans le chlorure de méthylène), et la température de transition à l'état vitreux est de 169°C. Le rapport du radical de bisphénol A résiduel au radical
- 10 d'acide phtalique résiduel à la liaison carbonate du polyesterpolycarbonate est de 1:0,55:0,45.

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de préparation de polyesterpolycarbonate, caractérisé en ce qu'on mélange une solution aqueuse alcaline de diphénol et une solution, dans un solvant organique, de chlorure d'acide pour préparer un oligomère de polyester, on ajoute un oligomère de polycarbonate contenant des groupes chloroformiate à l'oligomère de polyester, et on effectue une polycondensation de l'oligomère de polyester et de l'oligomère de polycarbonate.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution aqueuse alcaline et la solution dans le solvant organique sont mélangées de telle sorte que le rapport molaire du diphénol au chlorure d'acide soit compris entre 1:0,5 et 1:0,75.
- 3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction entre le diphénol et le chlorure d'acide est effectuée entre 5 et 40°C pendant 0,05 à 60 minutes.
- 4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oligomère de polyester présente un groupe hydroxyle à son extrémité.
- 5 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oligomère de polyester et l'oligomère de polycarbonate sont mélangés de telle sorte que le rapport des groupes -OH aux groupes -Cl dans le système réactionnel de polycondensation se situe entre 0,8:1 et 1,2:1.
- 6 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction entre l'oligomère de polyester et l'oligomère de polycarbonate est effectuée en présence d'une solution aqueuse alcaline de diphénol.
- 7 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oligomère de polycarbonate présente une teneur en groupes chloroformiate terminaux d'au moins 75 %, les groupes restant étant des groupes hydroxyle.

8 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la réaction entre l'oligomère de polyester et l'oligomère de polycarbonate est effectuée entre 0 et 40°C pendant 15 à 180 minutes.

5 9 - Procédé de préparation de polyesterpolycarbonate, caractérisé en ce qu'on mélange une solution aqueuse alcaline de diphénol et une solution, dans un solvant organique, de chlorure d'acide pour préparer un
10 oligomère de polyester contenant des groupes -Cl terminaux, on ajoute un oligomère de polycarbonate contenant des groupes chloroformiate et une solution aqueuse alcaline de diphénol, on effectue une polycondensation de l'oligomère de polyester et de l'oligomère de polycarbonate.

15 10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la solution aqueuse alcaline et la solution dans un solvant organique sont mélangées de telle sorte que le rapport molaire du diphénol au chlorure d'acide soit compris entre 0,5:1 et 0,75:1.

20 11 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la réaction entre le diphénol et le chlorure d'acide est réalisée entre 5 et 40°C pendant 0,05 à 60 minutes.

25 12 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'oligomère de polyester contient du chlore à ses extrémités.

30 13 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'oligomère de polyester et l'oligomère de polycarbonate sont mélangés de telle sorte que le rapport des groupes -OH aux groupes -Cl dans le système de réaction de polycondensation se situe entre 0,8 : 1 et 1,2 : 1.

35 14 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'oligomère de polycarbonate présente une teneur en groupes chloroformiate terminaux d'au moins 75 %, les groupes restants étant des groupes hydroxyle.

15 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la réaction entre l'oligomère de polyester et l'oligomère de polycarbonate est effectuée entre 0 et 40°C pendant 15 à 180 minutes.