



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 21 542 T2** 2008.04.30

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 427 771 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 21 542.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/19268**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 756 220.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/010219**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.06.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **06.02.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.06.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **01.08.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.04.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 64/30** (2006.01)
C08G 64/06 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

911505 24.07.2001 US

(73) Patentinhaber:

General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

(74) Vertreter:

Schieber · Farago, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**MCCLOSKEY, Patrick Joseph, Watervliet, NY
12189, US; DAY, James, Scotia, NY 12302, US;
SMIGELSKI, Paul Michael, Schenectady, NY
12303, US; BURNELL, Timothy Brydon,
Schenectady, NY 12309, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYCARBONAT DURCH FESTPHASENPOLYMERISATION**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat durch Festphasenpolymerisation. Das Verfahren betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von teilweise kristallinen Vorläuferpolycarbonaten.

[0002] Polycarbonate gehören zu den weltweit wichtigsten technischen thermoplastischen Kunststoffen. Bisphenol A-Polycarbonat ist das zurzeit am weitesten verbreitete Polycarbonat, wobei die weltweite Jahresproduktion eine Milliarde Pfund überschreitet. Herkömmlicherweise wurden Polycarbonate entweder mittels Grenzflächen- oder Schmelzpolymerisationsverfahren hergestellt. Die Reaktion eines Bisphenols, wie beispielsweise Bisphenol A (BPA) mit Phosgen in Gegenwart von Wasser, einem Lösungsmittel, wie beispielsweise Methylenchlorid, einem Säureakzeptor, wie beispielsweise Natriumhydroxid, und einem Aminkatalysator, wie beispielsweise Triethylamin, ist typisch für das Grenzflächenverfahren. Die Reaktion von Bisphenol A mit einer Quelle für Carbonateinheiten, wie beispielsweise Diphenylcarbonat, bei hohen Temperaturen in Gegenwart eines Katalysators, wie beispielsweise Natriumhydroxid, ist typisch für die derzeit angewendeten Schmelzpolymerisationsverfahren. Jedes dieser Verfahren wird kommerziell in großem Maßstab angewendet und besitzt jeweils signifikante Nachteile.

[0003] Das Grenzflächenverfahren zur Herstellung von Polycarbonat besitzt mehrere inhärente Nachteile. Erstens ist es von Nachteil, ein Verfahren durchzuführen, das die Verwendung von Phosgen voraussetzt, einem Reaktionsmittel, dessen Handhabung, Lagerung und Verwendung wichtige Sicherheitsfragen aufwirft. Zweitens ist es von Nachteil, ein Verfahren durchzuführen, das die Verwendung großer Menge eines organischen Lösungsmittels voraussetzt, da kostenintensive Vorkehrungen getroffen werden müssen, um die unbeabsichtigte Freisetzung des organischen Lösungsmittels in die Umwelt zu verhindern. Drittens setzt das Grenzflächenverfahren eine relativ große Anzahl von Gerätschaften und hohe Investitionen voraus. Viertens besitzt das mittels des Grenzflächenverfahrens hergestellte Polycarbonat eine uneinheitliche Farbtönung, große Mengen an Feststoffteilchen und einen hohen Chloridgehalt.

[0004] Obwohl das Schmelzverfahren die Notwendigkeit für Phosgen oder eines organischen Lösungsmittels, wie beispielsweise Methylenchlorid, umgeht, setzt es hohe Temperaturen sowie relativ lange Reaktionszeiten voraus. Bei hohen Temperaturen werden jedoch Nebenprodukte gebildet, wie beispielsweise Produkte, die durch die Friessche-Umlagerung von Carbonateinheiten entlang der wachsenden Polymerketten entstehen. Die Friessche-Umlagerung führt zu unerwünschten und unkontrollierbaren Polymerverzweigungen, welche die Polymerfließigenschaften und Leistungsmerkmale negativ beeinflussen.

[0005] In jüngster Zeit wurden Polycarbonate mittels Festphasenpolymerisation (SSP) hergestellt. Die SSP besitzt einige Vorteile gegenüber dem Schmelzphasenverfahren und dem Grenzflächenpolykondensationsverfahren. SSP benötigt kein Phosgengas, welches ein wichtiges Element des Grenzflächenverfahrens darstellt. Darüber hinaus herrschen bei der SSP erheblich geringere Temperaturen als bei der Herstellung von Polycarbonaten mit hohem Molekulargewicht mittels Schmelzpolymerisation eines Diarylcarbonats, wie beispielsweise Diphenylcarbonat und eines Bisphenols, wie beispielsweise Bisphenol A, notwendig sind. Weiter muss beim SSP-Verfahren im Gegensatz zum Schmelzphasenverfahren keine hochviskose Polymerschmelze bei hohen Temperaturen verarbeitet werden und weiterhin sind Spezialgeräte, die die Mischung der Polymerschmelze im Vakuum bei hohen Temperaturen erlauben, nicht notwendig.

[0006] Bei einem Festphasenpolymerisationsverfahren wird ein Vorläuferpolycarbonat, typischerweise ein oligomeres Polycarbonat mit relativ geringem Molekulargewicht mittels Schmelzreaktion eines Diarylcarbonats, wie beispielsweise Diphenylcarbonat, mit einem Bisphenol, wie beispielsweise Bisphenol A, hergestellt. Bei der Herstellung der Bisphenol A-Polycarbonatoligomere wird ein Diarylcarbonat, wie beispielsweise Diphenylcarbonat, zusammen mit Bisphenol A in Gegenwart eines Katalysators, wie beispielsweise Natriumhydroxid, erwärmt, wobei gleichzeitig Phenol entfernt wird, welches als Nebenprodukt der Umesterungsreaktion zwischen Phenolgruppen und Diphenylcarbonat- oder Phenylcarbonat-Endgruppen gebildet wird. Diese Oligomerisationsreaktion wird typischerweise unter vermindertem Druck durchgeführt, um die systematische Entfernung des Phenol-Nebenprodukts zu erleichtern. Nach Erreichen des gewünschten Oligomerisationsgrads wird die Reaktion gestoppt und das oligomere Polycarbonatprodukt isoliert. Das so erzeugte oligomere Polycarbonat ist amorph und muss teilweise kristallisiert werden, um bei der Festphasenpolymerisation eingesetzt werden zu können.

[0007] Das oligomere Polycarbonat kann mittels eines von mehreren Verfahren teilweise kristallisiert werden, wie beispielsweise dem Aussetzen von gepulvertem oder pelletiertem Oligomer gegenüber Dämpfen von heißem Lösungsmittel oder Lösung des amorphen Oligomers in einem Lösungsmittel, wie beispielsweise Methylchlorid, und anschließende Zugabe eines Lösungsmittels, wie beispielsweise Methanol oder Ethylacetat, um das kristalline oligomere Polycarbonat auszufällen. Typischerweise führen solche Lösungsmitteldampf- oder Flüssiglösungsmittel-Kristallisationsverfahren zu teilweise kristallinen Oligomerpolycarbonaten mit einem Kristallinitätsanteil zwischen 20 und 40 Prozent, gemessen mittels Differentialrasterkalorimetrie. Ein Kristallinitätsanteil in diesem Bereich reicht herkömmlicherweise aus, damit das oligomere Polycarbonat eine Festphasenpolymerisation eingehen kann, ohne Fusion der Pellets oder Pulver, die dem SSP unterzogen werden. Zusätzlich zur Lösungsmittelinduzierten Kristallisation wurde oligomeres Bisphenol A-Polycarbonat mittels Lösung von Diphenylcarbonat in geschmolzenem amorphem Polycarbonatoligomer, gefolgt von Abkühlung der Mischung auf Umgebungstemperatur kristallisiert, um teilweise kristallines Polycarbonat als Mischung mit Diphenylcarbonat herzustellen. Schließlich wurden amorphe oligomere Polycarbonate durch anhaltende Erwärmung auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunkts des teilweise kristallinen Polycarbonats kristallisiert. Jedoch ist eine solche thermisch induzierte Kristallisation im Vergleich zu dem zuvor beschriebenen Kristallisationsverfahren relativ langsam.

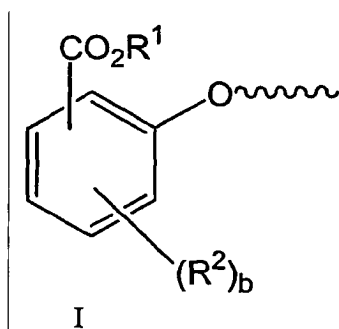
[0008] Anschließend wird das teilweise kristalline oligomere Polycarbonat in Festform, wie beispielsweise als Pulver, Feststoffteilchen oder Pellet unter Festphasenpolymerisationsbedingungen auf eine Temperatur unterhalb der Hafttemperatur bzw. dem Schmelzpunkt des oligomeren Polycarbonats, jedoch oberhalb der Glasumwandlungstemperatur des teilweise kristallinen oligomeren Polycarbonats erwärmt und die flüchtigen Nebenprodukte Phenol, Diphenylcarbonat und dergleichen, die beim Kettenwachstum gebildet werden, entfernt. Die Polykondensationsreaktion, welche das Oligomer mit geringem Molekulargewicht in das Hochpolymer umwandelt, erfolgt unter diesen Bedingungen an der Festphase.

[0009] Obwohl moderne Festphasenpolymerisationsverfahren eine wertvolle Alternative zu den Schmelz- und Grenzflächen-Polycarbonatsyntheseverfahren darstellen, besitzt das Festphasenpolymerisationsverfahren einige Nachteile. Typischerweise muss der teilweise kristalline oligomere Polycarbonatpolymer-Vorläufer in getrennten Schritten hergestellt und kristallisiert werden, wobei der Festphasenpolymerisationsprozess selbst relativ langsam abläuft; ein typischer Festphasenpolymerisationsschritt benötigt mehrere Stunden. Somit sind Verbesserungen im Sinne der Effizienz der Herstellung von teilweise kristallinen Vorläuferpolycarbonaten und Verbesserungen der Festphasenpolymerisationsgeschwindigkeit besonders wünschenswert.

KURZE ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0010] Die vorliegende Erfindung sieht ein Verfahren zur Herstellung von teilweise kristallinen Vorläuferpolycarbonaten in einem einzigen Schritt vor sowie deren Umwandlung mittels SSP in Polycarbonate mit hohem Molekulargewicht. Die erfindungsgemäßen teilweise kristallinen Vorläuferpolycarbonate sind besonders geeignet für die Festphasenpolymerisation, bedingt durch den Kristallisationsgrad und den Einbau estersubstituierter Phenoxyendgruppen, welche in Kettenwachstumsreaktionen mit Hydroxyendgruppen leichter zur Reaktion kommen als unsubstituierte Phenoxyendgruppen. Unsubstituierte Phenoxyendgruppen liegen in teilweise kristallinen Vorläuferpolycarbonaten vor, die aus aromatischen Dihydroxyverbindungen und Diarylcarbonaten ohne Estersubstitution, wie beispielsweise Diphenylcarbonat, abgeleitet werden. Diese und andere Ziele der Erfindung werden durch die nachfolgende Offenbarung und die angehängten Ansprüche weiter beschrieben.

[0011] Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat mittels Festphasenpolymerisation, wobei das Verfahren die Erwärmung eines teilweise kristallinen Vorläuferpolycarbonats auf eine Temperatur zwischen 120 °C und 280 °C unter Festphasenpolymerisationsbedingungen vorsieht, umfassend Struktureinheiten abgeleitet aus mindestens einer aromatischen Dihydroxyverbindung und Endgruppen mit der Struktur I



worin R^1 ein C_1 - C_{20} -Alkylrest, C_4 - C_{20} -Cycloalkylrest oder C_4 - C_{20} aromatischer Rest ist, R^2 unabhängig bei jedem Auftreten ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, Nitrogruppe, ein C_1 - C_{20} -Alkylrest, C_4 - C_{20} -Cycloalkylrest, C_4 - C_{20} aromatischer Rest, C_1 - C_{20} -Alkoxyrest, C_4 - C_{20} -Cycloalkoxyrest, C_4 - C_{20} -Aryloxyrest, C_1 - C_{20} -Alkylthioest, C_4 - C_{20} -Cycloalkylthioest, C_4 - C_{20} -Arylthioest, C_1 - C_{20} -Alkylsulfinylrest, C_4 - C_{20} -Cycloalkylsulfinylrest, C_4 - C_{20} -Arylsulfinylrest, C_1 - C_{20} -Alkylsulfonylrest, C_4 - C_{20} -Cycloalkylsulfonylrest, C_4 - C_{20} -Arylsulfonylrest, C_1 - C_{20} -Alkoxy-carbonylrest, C_4 - C_{20} -Cycloalkoxy-carbonylrest, C_4 - C_{20} -Aryloxy-carbonylrest, C_2 - C_{60} -Alkylaminorest, C_6 - C_{60} -Cycloalkylaminorest, C_5 - C_{60} -Arylaminorest, C_1 - C_{40} -Alkylaminocarbonylrest, C_4 - C_{40} -Cycloalkylaminocarbonylrest, C_4 - C_{40} -Arylaminocarbonylrest und C_1 - C_{20} -Acylaminorest ist; und b eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist.

[0012] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft die Einzelschrittherstellung eines teilweise kristallinen Vorläuferpolycarbonats mittels Schmelzreaktion eines estersubstituierten Diarylcarbonats mit mindestens einer aromatischen Dihydroxyverbindung in Gegenwart eines Umesterungskatalysators.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

[0013] Die Figur veranschaulicht eine Vorrichtung zur Herstellung von Pellets von Polycarbonatoligomeren mit geringem Molekulargewicht, welche für die herkömmliche Herstellung von Pellets zu brüchig sind. Sie zeigt einen an ein motorgetriebenes Fördergerät angeschlossenen Extruder, welcher mit einem Kühlmittelzerstäuber und einem Granulator verbunden ist.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0014] Die vorliegende Erfindung kann in Bezug auf die folgende detaillierte Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung und der darin enthaltenen Beispiele besser verstanden werden. In der nachfolgenden Patentbeschreibung sowie den Ansprüchen wird auf eine Anzahl von Begriffen Bezug genommen, die im Nachfolgenden definiert werden.

[0015] "BPA" wird hierin definiert als Bisphenol A und ist weiterhin bekannt als 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan, 4,4'-Isopropylidendiphenol und p,p-BPA.

[0016] Der Begriff "teilweise kristallines Vorläuferpolycarbonat" bezieht sich auf ein oligomeres Polycarbonat mit einem Molekulargewicht-Zahlenmittel von weniger als etwa 8000 und einem Kristallinitätsanteil von mindestens etwa 15 Prozent basierend auf der Differentialrasterkalorimetrie.

[0017] Die Begriffe "teilweise kristallines Vorläuferpolycarbonat" und "teilweise kristallines oligomeres Polycarbonat" werden austauschbar verwendet.

[0018] Der hierin verwendete Begriff "aromatischer Rest" bezieht sich auf einen Rest mit mindestens einer Valenz umfassend mindestens eine aromatische Gruppe. Beispiele für aromatische Reste schließen Phenyl, Pyridyl, Furanyl, Thienyl, Naphthyl, Phenylen und Biphenyl ein. Der Begriff schließt Gruppen enthaltend gleichzeitig aromatische und aliphatische Komponenten, beispielsweise eine Benzylgruppe, ein.

[0019] Der hierin verwendete Begriff "aliphatischer Rest" bezieht sich auf einen Rest mit mindestens einer Valenz umfassend eine lineare oder verzweigte Anordnung von Atomen, die nicht cyclisch ist. Die Anordnung kann Heteroatome, wie beispielsweise Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff einschließen oder nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut sind. Beispiele für aliphatische Reste schließen Methyl, Methylen, Ethyl, Ethylen, Hexyl, Hexamethylen und dergleichen ein.

[0020] Der hierin verwendete Begriff "cycloaliphatischer Rest" bezieht sich auf einen Rest mit mindestens einer Valenz umfassend eine Gruppe von Atomen, die cyclisch, jedoch nicht aromatisch ist. Die Gruppe kann Heteroatome, wie beispielsweise Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff einschließen oder nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. Beispiele für cycloaliphatische Reste schließen Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Tetrahydrofuranyl und dergleichen ein.

[0021] Der hierin verwendete Begriff "Lösungsmittel" bezieht sich auf ein einzelnes reines Lösungsmittel, wie beispielsweise Isopropanol oder Methylenchlorid, oder alternativ auf Mischungen von Lösungsmitteln, wie beispielsweise eine Mischung aus Methylenchlorid und Toluol.

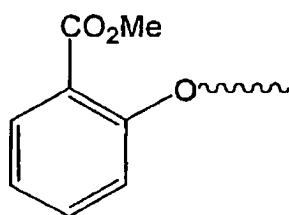
[0022] Der hierin verwendete Begriff "Subatmosphärendruck" kann austauschbar mit dem Begriff "Subumgebungsdruck" verwendet werden und bedeutet einen Druck, der unterhalb des umgebenden Atmosphärendrucks liegt.

[0023] Der hierin verwendete Begriff "Supratmosphärendruck" kann austauschbar mit dem Begriff "Supraumgebungsdruck" verwendet werden und bedeutet einen Druck, der größer als der umgebende Atmosphärendruck ist.

[0024] Gemäß einem Aspekt sieht die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat mittels Festphasenpolymerisation vor. Es hat sich gezeigt, dass teilweise kristalline Vorläuferpolycarbonate umfassend estersubstituierte Endgruppen mit der Struktur I in einem einzelnen Schritt durch Schmelzreaktion eines estersubstituierten Diarylcarbonats mit mindestens einer aromatischen Dihydroxyverbindung in Gegenwart eines Katalysators erhalten werden können, und weiterhin dass solche teilweise kristallinen Vorläuferpolycarbonate einer Festphasenpolymerisation unterliegen, wodurch hochmolekulargewichtige Polycarbonate bei zweckdienlichen Reaktionsgeschwindigkeiten erhalten werden. Geeignete Reaktionsgeschwindigkeiten der Festphasenpolymerisation werden sogar dann beobachtet, wenn die Konzentration der in den teilweise kristallinen, estersubstituierten Endgruppen der Struktur I umfassenden, Vorläuferpolycarbonaten vorliegenden terminalen Hydroxygruppen gering im Vergleich zu teilweise kristallinen Vorläuferpolycarbonaten ist, die beispielsweise mittels Reaktion einer aromatischen Dihydroxyverbindung mit Diphenylcarbonat hergestellt werden.

[0025] Endgruppen der Struktur I schließen die Methylsalicylgruppe, Struktur II sowie andere Salicylgruppen ein, wie beispielsweise Ethylsalicyl-, Isopropylsalicyl- und Butylsalicylgruppen. In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform besitzen mindestens 40 Prozent der Endgruppen der teilweise kristallinen Vorläuferpolycarbonate die Struktur II.

[0026] In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform besitzen mindestens 90 Prozent der Endgruppen der teilweise kristallinen Vorläuferpolycarbonate die Struktur II.



II

[0027] Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Polycarbonate hergestellt durch Erwärmen unter Festphasenpolymerisationsbedingungen eines teilweise kristallinen Vorläuferpolycarbonats, umfassend Endgruppen der Struktur I auf eine Temperatur zwischen 120 °C und 280 °C, vorzugsweise zwischen 150 °C und 250 °C, am meisten bevorzugt zwischen 180 °C und 230 °C. Festphasenpolymerisationsbedingungen werden umfassend als Reaktionsbedingungen definiert, die die Entfernung flüchtiger Nebenprodukte vorsehen, die in den Kettenwachstumsschritten der Festphasenpolymerisation gebildet werden. Die Kettenwachstumsschritte der Festphasenpolymerisationsreaktion schließen die Kondensationsreaktion zwischen einer terminalen Hydroxygruppe mit einer terminalen Carbonatverbindung der Struktur I ein, wodurch ein estersubstituierter Phenol ausgetrieben wird. Beispielsweise handelt es sich bei dem ausgetriebenen monofunktionalen Phenol um Methylsalicylat, falls Struktur I die Methylsalicylgruppe II darstellt.

[0028] Das Erwärmen unter Festphasenpolymerisationsbedingungen gemäß dem erfindungsgemäßen Ver-

fahren schließt Erwärmen eines Pulvers oder Pellets eines teilweise kristallinen Vorläuferpolycarbonats, umfassend terminale Endgruppen der Struktur I, ein, wobei das genannte Pulver oder die Pellets mit einem Inertgas überströmt werden, so dass flüchtige Nebenprodukte, die bei den Kondensationsreaktionen in der Festphase entstehen, in das genannte Gas eingeschlossen und von dem genannten Pulver oder den Pellets fortgetragen werden. Alternativ dazu können die genannten flüchtigen Nebenprodukte wirksam mittels Anlegen eines Vakuums entfernt werden. Somit schließt das Erwärmen unter Festphasenpolymerisationsbedingungen gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren das Erwärmen eines Pulvers oder von Pellets eines teilweise kristallinen Vorläuferpolycarbonats umfassend terminale Endgruppen der Struktur I in einem Reaktionsgefäß ein, das direkt oder indirekt an eine Vorrichtung zur Erzeugung eines Vakuums angeschlossen ist, wie beispielsweise eine Vakuumpumpe. Falls die erfindungsgemäße Festphasenpolymerisation bei Subatmosphärendruck durchgeführt wird, liegt der Druck in dem Reaktionsgefäß vorzugsweise in einem Bereich von 0,13 Pa und 93,32 kPa (0,001 und 700 mmHg), vorzugsweise zwischen 1,33 Pa und 13,33 kPa (0,01 und 100 mmHg) und noch weiter bevorzugt zwischen 13,33 Pa und 1,33 kPa (0,1 und 10 mmHg).

[0029] Die Festphasenpolymerisationsreaktionen können entweder in einem kontinuierlichen oder Chargenmodus in einem beliebigen Reaktionsgefäß durchgeführt werden, welches geeignet ist für das Inkontaktbringen eines Inertgasstroms mit einem teilweise kristallinen Vorläuferpolycarbonat bei einer Temperatur in einem Bereich zwischen 120 °C und 280 °C. Beispielsweise kann es sich bei dem Reaktionsgefäß um eine vertikal oder horizontal angeordnete beheizte Röhre handeln, die so ausgestaltet ist, dass ein Inertgas an einem Ende eingebracht werden kann und an dem anderen Ende das Inertgas sowie die darin eingeschlossenen flüchtigen Nebenprodukte entfernt werden können. Ähnlich kann es sich bei dem Reaktionsgefäß um eine vertikal oder horizontal angeordnete beheizte Röhre handeln, an deren einem Ende eine Vorrichtung zur Erzeugung eines Vakuums angeschlossen ist und deren anderes Ende verschlossen ist oder für die Einbringung eines Inertgases geeignet ist. Für die Festphasenpolymerisation geeignete Reaktionsgefäße werden Festphasenpolymerisationsreaktoren genannt. Das Inertgas wird als ein Gas definiert, welches nicht die Festphasenpolymerisationsreaktion inhibiert und schließt Inertgase, wie beispielsweise Helium und Argon und weiterhin relativ inerte Gase, wie beispielsweise Stickstoff und Wasserstoff ein. Falls die Festphasenpolymerisationsreaktion in kontinuierlichem Modus ausgeführt wird, ist der Reaktor für die kontinuierliche Einspeisung des teilweise kristallinen Vorläuferpolycarbonats und die kontinuierliche Entfernung des Polycarbonatprodukts angepasst. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Pellets des teilweise kristallinen Vorläuferpolycarbonats kontinuierlich in einen Festphasenpolymerisationsreaktor mittels einer durch den Festphasenpolymerisationsreaktor gehenden Schraube, welche die Pellets durch den genannten Reaktor befördert eingespeist. Mittels der gleichen Schraube werden Pellets des Polycarbonatprodukts aus dem Reaktor abtransportiert. Die Gesamtverweildauer der Pellets in dem Reaktor sollte in einem Bereich zwischen 0,1 und 6 Stunden liegen.

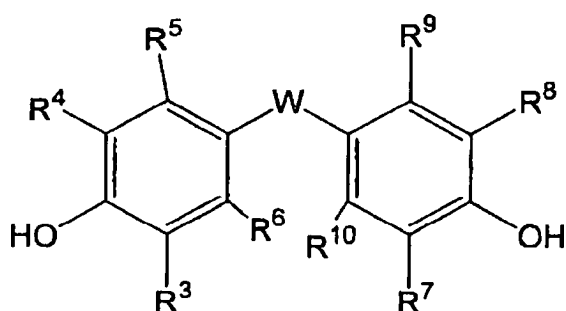
[0030] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein teilweise kristallines Vorläuferpolycarbonat umfassend terminale Endgruppen der Struktur I in einem Festphasenpolymerisationsreaktor auf eine Temperatur in einem Bereich zwischen 120 °C und 280 °C für eine Zeitdauer zwischen 0,1 Stunden und 6 Stunden, vorzugsweise zwischen 0,25 und 4 Stunden und noch weiter bevorzugt zwischen 0,5 und 2 Stunden erwärmt.

[0031] Die teilweise kristallinen Vorläuferpolycarbonate der vorliegenden Erfindung besitzen ein gewichtsmittleres Molekulargewicht, M_w , in einem Bereich zwischen 2000 und 25000 Dalton, vorzugsweise zwischen 4000 und 20000 Dalton und noch weiter bevorzugt zwischen 6000 und 15000 Daltons. Die erfindungsgemäßen teilweise kristallinen Vorläuferpolycarbonate besitzen ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n in einem Bereich zwischen 900 und 8000 Dalton, vorzugsweise zwischen 2000 und 7000 Dalton.

[0032] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besitzen die teilweise kristallinen Vorläuferpolycarbonate, umfassend Endgruppen der Struktur I, zusätzlich auch andere Endgruppenstrukturen, beispielsweise aus einer aromatischen Dihydroxyverbindung abgeleitete Hydroxylendgruppen, oder aus einem oder mehreren monofunktionalen Phenolen, wie beispielsweise p-Cumylphenol, Phenol, 2,6-Xylenol oder p-Nonylphenol abgeleitete Endgruppen. Die relativen Mengen der Hydroxylendgruppen und Endgruppen der Struktur I können durch die Reaktionsstöchiometrie sowie die Bedingungen, unter denen das teilweise kristalline Vorläuferpolycarbonat hergestellt wird, gesteuert werden. In einer Ausführungsform besitzen die erfindungsgemäßen Vorläuferpolycarbonate weniger als etwa 2000 Teile pro Million (ppm) Hydroxylendgruppen. In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besitzen die erfindungsgemäßen Vorläuferpolycarbonate weniger als etwa 500 ppm Hydroxylendgruppen. Falls Endgruppen vorliegen, die von der Struktur I abweichen, können diese aus monofunktionellen Phenolen abgeleitet werden, die während oder nach der Herstellung des teilweise kristallinen Vorläuferpolycarbonats zugegeben werden. Beispielsweise ergibt ein estersubstituiertes Diarylcarbonat, wie beispielsweise Bis-methylsalicylcarbonat, und ein Bisphenol, wie beispielsweise Bisphenol

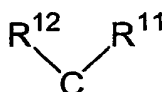
A, und p-Cumylphenol gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung ein teilweise kristallines Vorläuferpolycarbonat umfassend p-Cumylphenoxy-Endgruppen und Endgruppen der Struktur II. Somit wird durch Erwärmen einer ein estersubstituiertes Diarylcarbonat, mindestens eine aromatische Dihydroxyverbindung, mindestens einen Umesterungskatalysator und mindestens ein monofunktionales Phenol umfassenden Mischung auf eine Temperatur zwischen 150 °C und 230 °C und bei einem Druck zwischen 0,13 und 2,00 kPa (1 und 15 mmHg) über einen Zeitraum, der ausreicht, um 80 bis 99 Prozent des Phenol-Nebenprodukts, welches unter den Reaktionsbedingungen gebildet wird, in einem einzelnen Schritt ein teilweise kristallines Vorläuferpolycarbonat erhalten, umfassend Endgruppen, die gleichzeitig aus dem monofunktionellen Phenol und dem estersubstituierten Diarylcarbonat abgeleitet sind.

[0033] Die vorliegende Erfindung sieht ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat mittels Festphasenpolymerisation vor, wobei das genannte Verfahren das Erwärmen eines teilweise kristallinen Vorläuferpolycarbonats, das Endgruppen der Struktur I und Struktureinheiten abgeleitet aus mindestens einer aromatischen Dihydroxyverbindung umfasst, auf eine Temperatur zwischen 120 °C und 280 °C unter Festphasenpolymerisationsbedingungen umfasst. Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei der Dihydroxyverbindung um Bisphenol der Struktur III



III

worin R^3 - R^{10} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, Halogenatom, eine Nitrogruppe, Cyanogruppe, ein C_1 - C_{20} -Alkylrest, C_4 - C_{20} -Cycloalkylrest oder C_6 - C_{20} -Arylrest sind; W eine Bindung darstellt, ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine SO_2 -Gruppe, einen C_1 - C_{20} aliphatischen Rest, einen C_6 - C_{20} aromatischen Rest, einen C_6 - C_{20} cycloaliphatischen Rest oder die Gruppe

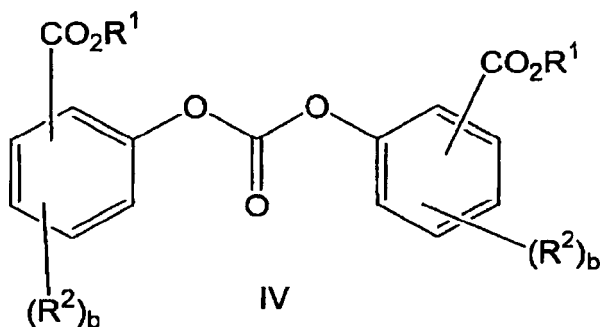


worin R^{11} und R^{12} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, C_1 - C_{20} -Alkylrest, C_4 - C_{20} -Cycloalkylrest oder C_4 - C_{20} -Arylrest sind; oder R^{11} und R^{12} zusammen einen C_4 - C_{20} cycloaliphatischen Ring bilden, der gegebenenfalls durch eine oder mehrere C_1 - C_{20} -Alkyl-, C_6 - C_{20} -Aryl-, C_5 - C_{21} -Aralkyl-, C_5 - C_{20} -Cycloalkylgruppen oder eine Kombination davon substituiert ist.

[0034] Geeignete Bisphenole III werden veranschaulicht durch 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A); 2,2-Bis(3-chlor-4-hydroxyphenyl)propan; 2,2-Bis(3-brom-4-hydroxyphenyl)propan; 2,2-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)propan; 2,2-Bis(4-hydroxy-3-isopropylphenyl)propan; 2,2-Bis(3-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propan; 2,2-Bis(3-phenyl-4-hydroxyphenyl)propan; 2,2-Bis(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)propan; 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)propan; 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propan; 2,2-Bis(3-chlor-4-hydroxy-5-methylphenyl)propan; 2,2-Bis(3-brom-4-hydroxy-5-methylphenyl)propan; 2,2-Bis(3-chlor-4-hydroxy-5-isopropylphenyl)propan; 2,2-Bis(3-brom-4-hydroxy-5-isopropylphenyl)propan; 2,2-Bis(3-t-butyl-5-chlor-4-hydroxyphenyl)propan; 2,2-Bis(3-brom-5-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propan; 2,2-Bis(3-chlor-5-phenyl-4-hydroxyphenyl)propan; 2,2-Bis(3-bromo-5-phenyl-4-hydroxyphenyl)propan; 2,2-Bis(3,5-diisopropyl-4-hydroxyphenyl)propan; 2,2-Bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propan; 2,2-Bis(3,5-diphenyl-4-hydroxyphenyl)propan; 2,2-Bis(4-hydroxy-2,3,5,6-tetrachlorphenyl)propan; 2,2-Bis(4-hydroxy-2,3,5,6-tetrabromphenyl)propan; 2,2-Bis(4-hydroxy-2,3,5,6-tetramethylphenyl)propan; 2,2-Bis(2,6-dichlor-3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propan; 2,2-Bis(2,6-dibrom-3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propan; 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexan; 1,1-Bis(3-chlor-4-hydroxyphenyl)cyclohexan; 1,1-Bis(3-brom-4-hydroxyphenyl)cyclohexan; 1,1-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)cyclohexan; 1,1-Bis(4-hydroxy-3-isopropylphenyl)cyclohexan; 1,1-Bis(3-t-butyl-4-hydroxyphenyl)cyclohexan; 1,1-Bis(3-phenyl-4-hydroxyphenyl)cyclohexan; 1,1-Bis(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)cyclohexan; 1,1-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)cyclohexan; 1,1-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)cyclohexan; 1,1-Bis(3-chlor-4-hydroxy-5-methylphe-

nyl)cyclohexan; 1,1-Bis(3-brom-4-hydroxy-5-methylphenyl)cyclohexan; 1,1-Bis(3-chlor-4-hydroxy-5-isopropylphenyl)cyclohexan; 1,1-Bis(3-brom-4-hydroxy-5-isopropylphenyl)cyclohexan; 1,1-Bis(3-t-butyl-5-chlor-4-hydroxyphenyl)cyclohexan; 1,1-Bis(3-brom-5-t-butyl-4-hydroxyphenyl)cyclohexan; 1,1-Bis(3-chlor-5-phenyl-4-hydroxyphenyl)cyclohexan; 1,1-Bis(3-brom-5-phenyl-4-hydroxyphenyl)cyclohexan; 1,1-Bis(3,5-diisopropyl-4-hydroxyphenyl)cyclohexan; 1,1-Bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)cyclohexan; 1,1-Bis(3,5-diphenyl-4-hydroxyphenyl)cyclohexan; 1,1-Bis(4-hydroxy-2,3,5,6-tetrachlorphenyl)cyclohexan; 1,1-Bis(4-hydroxy-2,3,5,6-tetrabromphenyl)cyclohexan; 1,1-Bis(4-hydroxy-2,3,5,6-tetramethylphenyl)cyclohexan; 1,1-Bis(2,6-dichlor-3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)cyclohexan; 1,1-Bis(2,6-dibrom-3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)cyclohexan; 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan; 1,1-Bis(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan; 1,1-Bis(3-brom-4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan; 1,1-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan; 1,1-Bis(4-hydroxy-3-isopropylphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan; 1,1-Bis(3-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan; 1,1-Bis(3-phenyl-4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan; 1,1-Bis(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan; 1,1-Bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan; 1,1-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan; 1,1-Bis(3-chlor-4-hydroxy-5-methylphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan; 1,1-Bis(3-brom-4-hydroxy-5-methylphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan; 1,1-Bis(3-chlor-4-hydroxy-5-isopropylphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan; 1,1-Bis(3-brom-4-hydroxy-5-isopropylphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan; 1,1-Bis(3-t-butyl-5-chlor-4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan; 1,1-Bis(3-brom-5-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan; Bis(3-chlor-5-phenyl-4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan; 1,1-Bis(3-brom-5-phenyl-4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan; 1,1-Bis(3,5-diisopropyl-4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan; 1,1-Bis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan; 1,1-Bis(3,5-diphenyl-4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan; 1,1-Bis(4-hydroxy-2,3,5,6-tetrachlorphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan; 1,1-Bis(4-hydroxy-2,3,5,6-tetrabromphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan; 1,1-Bis(4-hydroxy-2,3,5,6-tetramethylphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan; 1,1-Bis(2,6-dichlor-3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan; 1,1-Bis(2,6-dibrom-3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan; 4,4'-Dihydroxy-1,1-biphenyl; 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethyl-1,1-biphenyl; 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dioctyl-1,1-biphenyl; 4,4'-Dihydroxydiphenylether; 4,4'-Dihydroxydiphenylthioether; 1,3-Bis(2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl)benzol; 1,3-Bis(2-(4-hydroxy-3-methylphenyl)-2-propyl)benzol; 1,4-Bis(2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl)benzol und 1,4-Bis(2-(4-hydroxy-3-methylphenyl)-2-propyl)benzol.

[0035] In einem Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Endgruppen der Struktur I umfassendes oligomeres Polycarbonat mittels Erwärmen einer Mischung bestehend aus mindestens einer aromatischen Dihydroxyverbindung, mindestens einem Umesterungskatalysator und einem estersubstituierten Diarylcarbonat IV auf eine Temperatur zwischen 150 °C und 310 °C erhalten



worin R¹ unabhängig bei jedem Auftreten ein C₁-C₂₀-Alkylrest, C₄-C₂₀-Cycloalkylrest oder C₄-C₂₀ aromatischer Rest ist; R² unabhängig bei jedem Auftreten ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, Nitrogruppe, ein C₁-C₂₀-Alkylrest, C₄-C₂₀-Cycloalkylrest, C₄-C₂₀ aromatischer Rest, C₁-C₂₀-Alkoxyrest, C₄-C₂₀-Cycloalkoxyrest, C₄-C₂₀-Aryloxyrest, C₁-C₂₀-Alkylthioest, C₄-C₂₀-Cycloalkylthioest, C₄-C₂₀-Arylthioest, C₁-C₂₀-Alkylsulfinylrest, C₄-C₂₀-Cycloalkylsulfinylrest, C₄-C₂₀-Arylsulfinylrest, C₁-C₂₀-Alkylsulfonylrest, C₄-C₂₀-Cycloalkylsulfonylrest, C₄-C₂₀-Arylsulfonylrest, C₁-C₂₀-Alkoxy-carbonylrest, C₄-C₂₀-Cycloalkoxy-carbonylrest, C₄-C₂₀-Aryloxy-carbonylrest, C₂-C₆₀-Alkylaminorest, C₆-C₆₀-Cycloalkylaminorest, C₅-C₆₀-Arylaminorest, C₁-C₄₀-Alkylaminocarbonylrest, C₄-C₄₀-Cycloalkylaminocarbonylrest, C₄-C₄₀-Arylaminocarbonylrest und C₁-C₂₀-Acylaminorest ist; und b unabhängig bei jedem Auftreten eine ganze Zahl von 0–4 ist.

[0036] Die Reaktion zwischen einem estersubstituierten Diarylcarbonat IV und einer aromatischen Dihydroxyverbindung kann bei Subumgebungs- oder Supraumgebungsdruck ausgeführt werden. Die Entfernung der bei der Reaktion der aromatischen Dihydroxyverbindung erzeugten phenolischen Nebenprodukte kann erfolgen, um die Oligomerisationsgrad und das Ausmaß der Endkappenbildung durch Gruppen abgeleitet aus dem Diarylcarbonat IV zu erhöhen, und die direkte Kristallisation des Oligomerprodukts zu erleichtern. Die Eigen-

schaften des oligomeren Polycarbonatprodukts, wie beispielsweise Molekulargewicht, Kristallinität bzw. deren Fehlen sowie Endgruppenzusammensetzung sind gleichermaßen abhängig von der Reaktionsstöchiometrie sowie den angewendeten Reaktionsbedingungen.

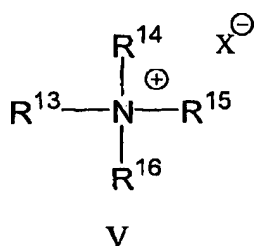
[0037] Das Endgruppen der Struktur I umfassende oligomere Polycarbonatprodukt kann mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens als teilweise kristallines oder amorphes Material erhalten werden. Die Kristallinität bzw. deren Fehlen wird durch die angewendeten Reaktionsbedingungen bestimmt. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Mischung umfassend ein estersubstituiertes Diarylcarbonat IV, mindestens eine aromatische Dihydroxyverbindung und mindestens einen Umesterungskatalysator auf eine Temperatur zwischen 150 °C und 230 °C bei einem Druck zwischen 0,13 und 2,00 kPa (1 und 15 mmHg) erwärmt, wobei gleichzeitig zwischen 80 % und 99 % der theoretischen Menge (basierend auf der vollständigen Reaktion zwischen der aromatischen Dihydroxyverbindung und dem estersubstituierten Diarylcarbonat) des estersubstituierten Phenol-Nebenprodukts entfernt werden, wodurch in einem einzelnen Schritt ein teilweise kristallines oligomeres Polycarbonat erhalten wird, umfassend Endgruppen der Struktur I. Das teilweise kristalline oligomere Polycarbonat besitzt eine ausreichende Kristallinität, um direkt in einer Festphasenpolymerisation eingesetzt werden zu können.

[0038] Alternativ dazu kann ein amorphes oligomeres Polycarbonat umfassend Endgruppen der Struktur I erhalten werden mittels Erwärmen einer Mischung umfassend ein estersubstituiertes Diarylcarbonat IV, mindestens eine aromatische Dihydroxyverbindung und mindestens einen Umesterungskatalysator auf eine Temperatur zwischen 150 °C und 220 °C, wobei etwa zwischen 40 % und 60 % der theoretischen Menge (basierend auf der vollständigen Reaktion zwischen der aromatischen Dihydroxyverbindung und dem estersubstituierten Diarylcarbonat) des estersubstituierten Phenol-Nebenprodukts entfernt werden, und anschließende Erhöhung der Temperatur auf zwischen 230 °C und 310 °C, wobei zusätzliches estersubstituiertes Phenol-Nebenprodukt entfernt wird, so dass die Gesamtmenge an entferntem estersubstituiertem Nebenprodukt in einem Bereich zwischen 80 Prozent und 100 Prozent der theoretischen Menge liegt. Das amorphe oligomere Polycarbonat kann verrieben und anschließend kristallisiert werden mittels Einbringen in ein Lösungsmittel, wie beispielsweise Isopropanol. Alternativ dazu kann das amorphe oligomere Polycarbonat extrudiert und pelletiert werden unter Verwendung der in der Figur dargestellten Vorrichtung. Geeignete Reaktionsgeschwindigkeiten der Festphasenpolymerisation für auf diese Art und Weise hergestellte teilweise kristalline oligomere Polycarbonate werden trotz der relativ geringen Mengen an Hydroxyendgruppen, die diese teilweise kristallinen oligomeren Polycarbonate enthalten, beobachtet.

[0039] Für die Herstellung teilweise kristalliner oder amorpher oligomerer Polycarbonate umfassend Endgruppen der Struktur I geeignete aromatische Dihydroxyverbindungen schließen Bisphenole der Struktur III ein. Geeignete stellvertretende Bisphenole sind 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A); 2,2-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)propan; 1,1-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)cyclohexan; 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexan; 1,1-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)cyclohexan; und 1,3-Bis(2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl)benzol. Bisphenol A ist bevorzugt.

[0040] Die Reaktion eines estersubstituierten Diarylcarbonats mit einer aromatischen Dihydroxyverbindung wird durch einen Umesterungskatalysator katalysiert. Geeignete Umesterungskatalysatoren schließen Erdalkalimetallsalze, Alkalimetallsalze, quaternäre Ammoniumverbindungen, quaternäre Phosphoniumionen und Mischungen daraus ein. Die Menge an verwendetem Umesterungskatalysator liegt typischerweise in einem Bereich zwischen 1×10^{-8} und 1×10^{-2} , vorzugsweise zwischen 1×10^{-7} und 1×10^{-3} Mol Katalysator pro Mol eingesetzter aromatischer Dihydroxyverbindung.

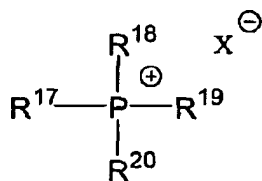
[0041] Geeignete Umesterungskatalysatoren schließen quaternäre Ammoniumverbindungen der Struktur V ein



worin R^{13} - R^{16} unabhängig voneinander einen C_1 - C_{20} -Alkylrest, C_4 - C_{20} -Cycloalkylrest oder C_4 - C_{20} -Arylrest sind und X^- ein organisches oder anorganisches Anion darstellt. Geeignete Anionen X^- schließen Hydroxid, Halo-

genid, Carboxylat, Sulfonat, Sulfat, Carbonat und Bicarbonat ein. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst der Umesterungskatalysator Tetramethylammoniumhydroxid.

[0042] Zusätzlich schließen geeignete Umesterungskatalysatoren quaternäre Phosphoniumverbindungen der Struktur VI ein



VI

worin $\text{R}^{17}-\text{R}^{20}$ unabhängig voneinander einen C_1-C_{20} -Alkylrest, C_4-C_{20} -Cycloalkylrest oder C_4-C_{20} -Arylrest sind und X^- ein organisches oder anorganisches Anion bedeutet. Beispielhafte Anionen schließen Hydroxid, Halogenid, Carboxylat, Sulfonat, Sulfat, Carbonat und Bicarbonat ein.

[0043] Wenn X^- ein polyvalentes Anion darstellt, wie beispielsweise Carbonat oder Sulfat, versteht es sich, dass die positiven und negativen Ladungen in den Strukturen V und VI genau ausgeglichen sind. Beispielsweise wird X^- durch $1/2 (\text{CO}_3^{2-})$ dargestellt, wenn $\text{R}^{13}-\text{R}^{16}$ in Struktur V jeweils Methylgruppen darstellen und X^- ein Carbonat bedeutet.

[0044] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem Umesterungskatalysator um Tetrabutylphosphoniumacetat. In einer alternativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst der Umesterungskatalysator eine Mischung aus Alkalimetallsalz oder Erdalkalimetallsalz mit mindestens einer quaternären Ammoniumverbindung oder mindestens einer quaternären Phosphoniumverbindung oder eine Mischung daraus, beispielsweise eine Mischung aus Natriumhydroxid und Tetrabutylphosphoniumacetat.

[0045] In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform handelt es sich bei dem Umesterungskatalysator um ein Erdalkalimetallhydroxid, ein Alkalimetallhydroxid oder eine Mischung daraus. Geeignete Erdalkalimetall- und Alkalimetallhydroxide werden durch Calciumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Natriumhydroxid und Lithiumhydroxid veranschaulicht.

[0046] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst der Umesterungskatalysator ein Erdalkalimetallsalz einer organischen Säure, ein Alkalimetallsalz einer organischen Säure oder ein Salz einer organischen Säure umfassend gleichzeitig Erdalkalimetallionen und Alkalimetallionen. Salze organischer Säuren, die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren als Umesterungskatalysatoren geeignet sind, sind beispielsweise Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze von Ameisensäure, Essigsäure, Stearinsäure und Ethylen-diamintetraessigsäure. In einer Ausführungsform umfasst der Umesterungskatalysator Magnesiumdinatrium-ethylen-diamintetraacetat (EDTA Magnesiumdinatriumsalz).

[0047] In noch einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform umfasst der Umesterungskatalysator das Salz einer nichtflüchtigen anorganischen Säure. Mit "nichtflüchtig" ist gemeint, dass die angegebenen Verbindungen keinen nachweisbaren Dampfdruck bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck besitzen. Insbesondere sind diese Verbindungen nichtflüchtig bei Temperaturen, bei denen die Schmelzpolymerisationen von Polycarbonat typischerweise durchgeführt werden. Bei den erfindungsgemäßen Salzen nichtflüchtiger Säuren handelt es sich um Alkalimetallsalze von Phosphiten; Erdalkalimetallsalze von Phosphiten; Alkalimetallsalze von Phosphaten; und Erdalkalimetallsalzen von Phosphaten. Geeignete Salze nichtflüchtiger Säuren schließen NaH_2PO_3 , NaH_2PO_4 , $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_3$, KH_2PO_4 , CsH_2PO_4 , $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ und Mischungen davon ein. In einer Ausführungsform handelt es sich bei dem Salz der nichtflüchtigen Säure um CsH_2PO_4 . In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst der Umesterungskatalysator gleichzeitig das Salz einer nichtflüchtigen Säure und einen basischen Co-Katalysator, wie beispielsweise ein Alkalimetallhydroxid. Dieses Konzept wird veranschaulicht durch die Verwendung einer Kombination aus NaH_2PO_4 und Natriumhydroxid als Umesterungskatalysator.

[0048] Gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Vorläuferpolycarbonat mit geringem Molekulargewicht umfassend Endgruppen, die die Struktur I besitzen, vor der Festphasenpolymerisation extrudiert und pelletiert. Falls das Vorläuferpolycarbonat ein geringes Molekulargewicht besitzt, sind die aus dem Extruder austretenden Wülste oder der Strang nicht ausreichend stark genug und biegsam, um in eine herkömmliche Pelletiervorrichtung eingeführt zu werden. Ein alternatives Verfahren zur Pelletierung niedermolekulargewicht-

tiger Polycarbonate wurde entdeckt und wird in der Figur gezeigt. Das niedermolekulargewichtige Vorläuferpolycarbonat wird in einen Extruder **10** durch einen Zufuhreinlass **20** eingeführt und verlässt den Extruder als geschmolzene Wulst oder Strang **30**, welcher ein motorgetriebenes Förderband **40** berührt. Ein Kühlmittelzerstäuber **50** kühlt den Strang durch Aufsprühen eines Kühlmittels **55** teilweise ab. Die Temperatur des Strangs wird so eingestellt, dass der Strang dehnbar bleibt. Der dehnbare Strang wird in eine Pelletiervorrichtung **60** mit einer rotierenden Schneidklinge **65** befördert, welche den abgekühlten Strang in Pellets **70** zerhackt. Wird der Strang bei einer Temperatur gehalten, bei der er dehnbar bleibt, so lässt sich ein Zersplittern des Polycarbonats in der Pelletiervorrichtung verhindern und erlaubt die Bildung von Pellets.

BEISPIELE

[0049] Die nachfolgenden Beispiele statten den Fachmann mit einer detaillierten Beschreibung darüber aus, wie die hierin beanspruchten Verfahren durchgeführt und evaluiert werden, und beschränken nicht den Umfang, den die Erfinder als ihre Erfindung ansehen. Sofern nichts anders angegeben, beziehen sich Teile auf das Gewicht, die Temperaturen sind in °C angegeben.

[0050] Das Molekulargewicht wird als zahlenmittleres (M_n) oder gewichtsmittleres (M_w) Molekulargewicht angegeben und mittels Gelpermeationschromatographie(GPC)-Analyse unter Verwendung eines Polycarbonat-Molekulargewichtstandards bestimmt, wodurch sich eine breite Standardkalibrierungskurve ergibt, mit der die Polymer-Molekulargewichte bestimmt wurden. Die Temperatur der Gelpermeationssäulen betrug etwa 25 °C, bei der mobilen Phase handelte es sich um Chloroform.

Beispiele 1 bis 9

[0051] Die Schmelzumesterungsreaktionen wurden in einem 500 ml- oder 1000 l-Glaschargenreaktor, ausgestattet mit einem Schneckenrührwerk, einem Destillationskopf und einem kalibrierten Auffanggefäß, durchgeführt. Um adventives Natrium an den Glaswänden zu entfernen, wurde der Reaktor in 3N HCl für mindestens 12 Stunden eingetaucht, gefolgt von Abspülen und Eintauchen in entionisiertes Wasser (18 MOhm) für mindestens 12 Stunden. Der Reaktor wurde anschließend vor seiner Verwendung über Nacht in einem Ofen getrocknet. Der Reaktor wurde mittels eines Wirbelschichtsandbads mit PID-Regler erwärmt. Die Badtemperatur wurde nahe der Berührungsfläche des Reaktors und des Sandbads gemessen. Der Druck oberhalb des Reaktors wurde durch einen Stickstoffstrom stromabwärts des Auffanggefäßes gesteuert. Der Druck wurde mit einem MKS Pirani-Meßgerät bestimmt. Der Reaktor wurde mit festem Bisphenol A (BPA) 150 g oder 300 g (0,6571 oder 1,3141 Mol) und festem Bis-methylsalicylcarbonat (BMSC) beladen, so dass das Molverhältnis von BMSC zu BPA zu Beginn der Reaktion zwischen 1,00 und 1,15 betrug. Der Oniumsalzkatalysator, entweder Tetramethylammoniumhydroxid oder Tetrabutylphosphoniumacetat, wurde in einer Menge entsprechend $2,5 \times 10^{-4}$ Mol Katalysator pro Mol BPA zugegeben. Als Co-Katalysator wurde entweder NaOH oder EDTA Magnesiumdinatriumsalz in einer Menge entsprechend $1,0 \times 10^{-6}$ Mol Katalysator pro Mol BPA zugegeben. Die Kombination aus Tetrabutylphosphoniumacetat und EDTA Magnesiumdinatriumsalz zeigt sich als besonders wirksam. Der Reaktor wurde verschlossen und die Atmosphäre mit Stickstoff dreimal ausgetauscht. Mit dem letzten Stickstoffaustausch wurde der Druck in dem Reaktor auf zwischen 5 und 2,00 kPa (15 mmHg) gebracht. In einem ersten Schritt wurde der Reaktor bei 170 °C in das Wirbelschichtbad getaucht. Nach fünf Minuten wurde der Rührvorgang mit einer Geschwindigkeit von 60 Upm gestartet. Nach weiteren zehn bis fünfzehn Minuten waren die Ausgangsstoffe vollständig geschmolzen und die Rührgeschwindigkeit wurde auf 200 Upm erhöht. Die Reaktionsmischung wurde gerührt und erwärmt, wobei freigesetztes Methylsalicylat in dem Auffanggefäß gesammelt wurde. Um niedermolekulargewichtige kristalline Oligomere zu erhalten, wurde das Methylsalicylat aus dem Reaktionsgefäß abdestilliert, bis zwischen etwa 90 und etwa 95 Prozent der theoretischen Menge (basierend auf der vollständigen Reaktion zwischen BPA und BMSC) des Methylsalicylat-Nebenprodukts entfernt waren. Das Reaktionsgefäß wurde anschließend aus dem Sandbad entfernt und das Gefäß vorsichtig mit Stickstoffgas gewaschen. Nach dem Abkühlen kontrahierte das kristalline oligomere Produkt und brach auf. Das abgekühlte kristalline Produkt konnte leicht aus dem Reaktor ausgeschüttet werden. Die Daten für die Einzelschrittpräparation von teilweise kristallinem BPA Polycarbonatoligomeren sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Das Verhältnis "BMSC/BPA" zeigt das Molverhältnis von Bis-methylsalicylcarbonat zu eingesetztem BPA. Das Symbol "[OH]" wird in Teilen pro Million (ppm) ausgedrückt und stellt die Konzentration von freien Hydroxylgruppen dar, die im Polycarbonatprodukt gefunden wurden.

[0052] Die Konzentration der freien Hydroxylgruppen wurde mittels quantitativer Infrarotspektroskopie bestimmt. "EC (%)" zeigt den Prozentsatz von Polymerkettenenden, die nicht mit einer Hydroxylgruppe enden. Salicylendgruppen wurden mittels HPLC-Analyse nach Solvolyse bestimmt. Der Begriff "% Krist" stellt den Prozentsatz Kristallinität des Polycarbonatprodukts dar und wurde mittels Differentialrasterkalorimetrie bestimmt.

Die Daten in Tabelle 1 zeigen, dass Oligomerpolycarbonate mit einer großen Menge an Endkappen und ausreichendem Kristallinitätsgrad direkt und schnell durch einfache Reaktion von Bisphenol A mit BMSC unter milden Reaktionsbedingungen durch Festphasenpolymerisation ohne Verschmelzung erhalten werden können.

TABELLE 1

KRISTALLINE METHYLSALICYL-ENDKAPPENOLIGOMERE

Beispiel	BMSC/BPA	Mw	Mn	[OH]	EC (%)	% Krist
1	1,05	9400	4017	778	90,8	22
2	1,03	12864	6026	1017	82,0	31
3	1,02	15486	6553	1025	80,2	30
4	1,017	16035	7021	959	80,2	30

[0053] Alternativ dazu können höhermolekulargewichtige Oligomere mittels Destillation von annähernd 50 Prozent der theoretischen Menge des Methylsalicylat-Nebenprodukts bei 170 °C bei einem Druck zwischen 0,67 und 2,00 kPa (5 und 15 mmHg) und anschließend einem zweiten Erwärmungsschritt durch Erhöhung der Badtemperatur auf etwa 210 °C hergestellt werden. Die Reaktionsmischung wurde auf 210 °C erwärmt, bis zwischen 90 % und 95 % der theoretischen Menge an Methylsalicylat-Nebenprodukt aufgefangen wurden. Das Reaktionsgefäß wurde anschließend aus dem Sandbad entfernt und das Gefäß vorsichtig mit Stickstoffgas gewaschen. Nach dem Abkühlen zeigte sich, kontrahierte das kristalline Oligomerprodukt und brach auf. Das abgekühlte kristalline Produkt konnte leicht aus dem Reaktor geschüttet werden.

[0054] Um amorphe Oligomere herzustellen, wurde die Temperatur der wie oben definierten ersten und zweiten Stufe bis auf etwa 210 °C bzw. etwa 240 °C respektive erhöht und die Reaktion abgestoppt, wenn zwischen 80 % und 90 % der theoretischen Menge an Methylsalicylat aufgefangen wurden. Oligomere mit sehr großer Anzahl von Endkappen konnten durch Erwärmen der Reaktionsmischung auf 240 °C unter Vakuum, bis keine weitere Destillation von Methylsalicylat beobachtet wurde erhalten werden. In Tabelle 2 sind die Daten für amorphe Polycarbonatoligomere mit geringen Mengen an freien Hydroxygruppen und einer großen Anzahl von Endkappen durch Methylsalicylatgruppen zusammengestellt.

[0055] Das Molekulargewicht der oligomeren Polycarbonate reagiert sensibel auf die Reaktionsstöchiometrie. Das heißt, je größer das stöchiometrische Ungleichgewicht (veranschaulicht durch das BMSC/BPA-Verhältnis), desto geringer das Oligomermolekulargewicht. Darüber hinaus liegt das beobachtete Molekulargewicht nahe dem theoretischen Wert, der durch das stöchiometrische Ungleichgewicht vorausgesagt werden kann. Die wie in Tabelle 2 gezeigten amorphen Polycarbonatoligomere konnten nach Aussetzen gegenüber Isopropanol bei 100 °C für einen Zeitraum von etwa 15 Minuten kristallisiert werden.

TABELLE 2

AMORPHE METHYLSALICYL-ENDKAPPENOLIGOMERE

Beispiel	BMSC/BPA	Mw	Mn	[OH]	EC (%)
5	1,042	12906	5697	109	98,2
6	1,052	10853	4973	96	98,6
7	1,064	9547	3871	189	97,9
8	1,087	6885	3134	0	100
9	1,136	4376	2013	0	100

Vergleichsbeispiele 1 bis 6

[0056] Amorphe Polycarbonatoligomere, enthaltend Phenoxyendgruppen, wurden durch Reaktion von Bisphenol A (BPA) und Diphenylcarbonat (DPC) unter Verwendung eines zu dem für die Herstellung von Methylsalicylendkappen-Polycarbonatoligomeren in den Beispielen 5–9 analogen Verfahrens erhalten. Das Ver-

gleichsbeispiel 6 ist beispielhaft.

Vergleichsbeispiel 6

[0057] Der Reaktor, ausgestattet und oberflächenpassiviert wie in den Beispielen 1–9, wurde bei Raumtemperatur sowie Umgebungsdruck mit festem Bisphenol A (General Electric Plastics Japan Ltd., 0,08761 Mol) und festem Diphenylcarbonat (General Electric Plastics Japan Ltd., 0,1043 Mol) beladen. Der Katalysator, eine Kombination aus EDTA Magnesiumdinatriumsalz (Alfa Aesar, 1×10^{-6} Mol pro Mol Bisphenol A) und Tetrabutylphosphoniumacetat (Sachem, $2,5 \times 10^{-4}$ Mol pro Mol Bisphenol A) zugegeben als zwei Lösungen in entionisiertem (18 MOhm) Wasser, wurde in die Bisphenol A-Schicht und den zusammengefügt Reaktor injiziert. Der Reaktor wurde anschließend kurz luftentleert und mit Stickstoff befüllt. Der Entgasungsschritt wurde dreimal wiederholt. Der Reaktor wurde mit N_2 auf 2,00 kPa (15 mmHg) gebracht und anschließend in das auf 170 °C gehaltene Sandbad abgesenkt. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 60 Upm eingestellt. Nach dem Rühren während 5 Minuten wurde die Geschwindigkeit auf 250 Upm erhöht. Diese Bedingungen wurden für 25 Minuten aufrechterhalten. Die Badtemperatur wurde anschließend auf 210 °C über einen Zeitraum von fünf Minuten erhöht. Die Mischung wurde bei 210 °C und 2,00 kPa (15 mmHg) für 10 Minuten gehalten. Die Temperatur wurde anschließend auf 240 °C über einen Zeitraum von fünf Minuten erhöht. Der Druck wurde dann auf 0,13 kPa (1,0 mmHg) abgesenkt und die Reaktionsmischung bei 240 °C und 0,13 kPa (1,0 mmHg) für 20 Minuten gerührt. Das Reaktionsgefäß wurde anschließend aus dem Sandbad gehoben und das geschmolzene Polymerprodukt aus dem Reaktionsgefäß in ein Flüssig-Stickstoff-Bad geschöpft, um die Reaktion abzustoppen. Das Produkt wurde mittels Gelpermeationschromatographie charakterisiert und hatte ein $M_w = 6535$ Dalton und $M_n = 2952$ Dalton.

[0058] Die Daten für die Polycarbonatoligomere der Vergleichsbeispiele 1–6 sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Das Verhältnis "DPC/BPA" stellt das Molverhältnis von DPC zu als Ausgangsmaterialien verwendetem BPA dar. Im Gegensatz zu auf BMSC basierenden Oligomeren zeigen Polycarbonatoligomere, welche auf DPC basieren, keine abnehmenden Molekulargewichte, wenn das Verhältnis von DPC zu BPA erhöht wird. Im Gegensatz zur Oligomerisierung von BPA mit BMSC wurden die höchsten Oligomermolekulargewichte erhalten, wenn das größte DPC/BPA-Verhältnis verwendet wurde. Siehe Vergleichsbeispiel 6 (CE-6). Dies zeigt, dass das Molekulargewicht der Oligomerpolycarbonatprodukte eher von den Reaktionsbedingungen als der Reaktionsstöchiometrie abhängig ist, wenn DPC als Diarylcarbonat bei Schmelzpolymerisationsreaktionen verwendet wird. Dies stellt eine wichtige Beschränkung der auf DPC basierenden Oligomerpolycarbonatbildung dar, namentlich die Unfähigkeit, das Molekulargewicht des oligomeren Polycarbonatprodukts durch Einstellen der anfänglichen Molverhältnisse des DPC und der verwendeten aromatischen Dihydroxyverbindung zu steuern. Das erfindungsgemäße Verfahren umgeht diese Beschränkungen. In einem Aspekt sieht das erfindungsgemäße Verfahren oligomere Polycarbonate für die Festphasenpolymerisation sowie andere Anwendungen vor, welche oligomere Polycarbonate voraussetzen, und erlaubt die Steuerung des Molekulargewichts des oligomeren Polycarbonatprodukts basierend auf dem Molverhältnis des verwendeten estersubstituierten Diarylcarbonats und der aromatischen Dihydroxyverbindung. Darüber hinaus sieht die vorliegende Erfindung oligomere Polycarbonate vor, die aufgrund ihrer reaktiven Endgruppen mit Struktur I zu weiteren Reaktionen mit einer Vielfalt von Nucleophilen, eingeschlossen monofunktionelle Phenole und difunktionelle Phenole, wie beispielsweise Bisphenole der Struktur III, in der Lage sind.

TABELLE 3

VERGLEICHSBEISPIELE PHENOXY-ENDKAPPENOLIGOMERE

Beispiel	DPC/BPA	Mw	Mn	[OH]	EC (%)
CE-1	1,042	1920	953	17338	51,4
CE-2	1,064	1634	841	17800	55,8
CE-3	1,087	1531	817	17052	59,0
CE-4	1,111	2115	1014	13396	58,9
CE-5	1,136	3727	1704	8299	58,4
CE-6	1,191	6535	2952	4544	60,5

Festphasenpolymerisationen

[0059] Bei dem in den Beispielen 10–13 und dem Vergleichsbeispiel 7 (CE-7) verwendeten Festphasenpolymerisationsreaktor handelte es sich um einen 50 Milliliter (ml) röhrenförmigen Drehtrommelreaktor aus Edelstahl. Der Reaktor wurde horizontal in einem Gebläsekonvektionsofen positioniert. Stickstoffspülgas wurde an einem Ende eingeführt und der Strom eingeschlossener Polymerisationsnebenprodukte am anderen Ende entfernt. Der Stickstoff wurde vor dem Einführen in den Drehtrommelreaktor auf Ofentemperatur gebracht. Der Drehtrommelreaktor hatte die Abmessungen von ungefähr 6,35 cm (2,5 Zoll) im Durchmesser und 12,7 cm (5 Zoll) in der Länge. Der Reaktor war mit zwei 1,27 cm (1/2 inch) (Durchmesser) Einlassröhren ausgestattet, die an jedem Ende des Reaktors angeschweißt waren und als Rotationsachse und Spülgaseinlass und -auslass dienten. Der Reaktor wurde bei einer Geschwindigkeit von zwischen 3 und 10 Upm rotiert.

[0060] In den SSP-Beispielen 10–13 wurden die in den Beispielen 1–4 hergestellten teilweise kristallinen Methylsalicyl-Endkappenoligomere verwendet. In dem SSP-Vergleichsbeispiel 7 wurde das oligomere Polycarbonat aus Vergleichsbeispiel 6 durch Aussetzen erstens gegenüber Isopropanoldampf (2 Stunden bei 140 °C), gefolgt von Einweichen in flüssigem Aceton (2 Stunden bei Umgebungstemperatur, anschließend Trocknung) vor SSP kristallisiert. Die teilweise kristallinen oligomeren Polycarbonate wurden in einem Henschel-Mischer verrieben, um ein Pulver mit einer Maschengröße von ungefähr 20 zu erhalten. Das pulverisierte Oligomer, 4 Gramm, wurde in den Drehtrommelreaktor eingebracht und der Reaktor in den auf 200 °C vorgeheizten Konvektionsofen eingeführt. Durch das sich drehende Pulver wurde Stickstoff in einer Menge von 500 ml pro Minute geleitet. Die Festphasenpolymerisation erfolgte für 20 Minuten bei 200 °C und anschließend für 20 Minuten bei 220 °C. Anschließend wurde das Polycarbonatprodukt aus dem Reaktor entfernt und charakterisiert. Die Daten der Beispiele 10–13 sind in Tabelle 4 zusammengestellt und zeigen die überraschend schnelle Geschwindigkeit des Aufbaus des Molekulargewichts, wenn Oligomere umfassend Methylsalicyl-Endgruppen mit vielen Endkappen Festphasenpolymerisationsbedingungen unterworfen werden. Darüber hinaus besitzen die durch Festphasenpolymerisation von Endkappen-Methylsalicyl-oligomeren erhaltenen Polycarbonatprodukte eine große Anzahl von Endkappen und dementsprechend geringe Mengen terminaler OH-Gruppen.

[0061] Die im Polycarbonatprodukt enthaltenden Methylsalicyl-Endgruppen können durch exogenes Phenol oder ein anderes Nucleophil ausgetauscht werden, um so neue Materialien vorzusehen.

TABELLE 4

FESTPHASENPOLYMERISATION VON METHYLSALICYL-ENDKAPPENOLIGOMEREN

Beispiel	Anfangs-Mw	End-Mw	Polymerisationsdauer	[OH] am Ende	EC (%) am Ende
10	9400	12363	40 Minuten	78 ppm	98,8
11	12864	17677	40 Minuten	181 ppm	95,7
12	15486	27968	40 Minuten	109 ppm	95,5
13	16035	28656	40 Minuten	112 ppm	94,7
CE-7	6412	12700	40 Minuten		~60

[0062] Wenn Methylsalicyl-Endkappenoligomerpolycarbonat amorph ist, wie in den Beispielen 5–9, kann das amorphe Polycarbonatoligomer durch Aussetzen gegenüber einem Lösungsmittel, wie beispielsweise Isopropylalkohol, kristallisiert werden. So kann ein amorphes Polycarbonatoligomer, wie in den Beispielen 5–9, beispielsweise in einem Henschel-Mischer verrieben werden, und Lösungsmitteldämpfen oder einem flüssigen Lösungsmittel ausgesetzt werden, um die Kristallbildung zu induzieren. Beispielsweise wurden 50 Gramm amorphes Polycarbonatpulver und Isopropylalkohol (5 Gramm) in ein hermetisch verschlossenes Gefäß eingeführt. Das Gefäß wurde entlüftet, in einem Konvektionsgebläseofen auf ungefähr 100 °C erwärmt, gleichzeitig für einen Zeitraum von 15 Minuten nach Temperaturgleichgewicht rotiert. Das Gefäß wurde abgekühlt und anschließend belüftet. Anschließend wurde das kristalline Produktpulver getrocknet und charakterisiert. Die auf diese Art und Weise hergestellten kristallinen Methylsalicyl-Endkappenoligomere besitzen typischerweise eine Kristallinität (% Krist) von zwischen etwa 20 und etwa 30 Prozent und sind für die Verwendung bei der Festphasenpolymerisation geeignet. Die in Tabelle 5 zusammengefassten Daten zeigen die Kristallisation von amorphen Methylsalicyl-Endkappenpolycarbonatoligomeren und darauf folgende Festphasenpolymerisation. Beispiel 14 veranschaulicht die Kristallisation und Festphasenpolymerisation eines amorphen oligomeren Po-

lycarbonats umfassend Methylsalicyl-Endgruppen. In Beispiel 14 wurde das verwendete amorphe oligomere Polycarbonat mittels Reaktion von BMSC und BPA zusammen mit 3 Prozent p-Cumylphenol basierend auf Mol pro BPA hergestellt. Das Verhältnis von verwendetem BMSC zu BPA lag bei 1,02 Mol BMSC pro Mol BPA. Das amorphe oligomere Polycarbonat umfassend gleichzeitig Methylsalicyl- und p-Cumylphenol-Endgruppen wurde in einem Henschel-Mischer verrieben und für 1 Stunde bei 140 °C Isopropanoldampf ausgesetzt. Die in Beispiel 14 angewendeten Festphasenpolymerisationsbedingungen umfassten die Erwärmung des kristallinen oligomeren Polycarbonats auf 200 °C für 10 Minuten, gefolgt von Erwärmen auf 240 °C für 20 Minuten unter Stickstoffstrom in dem schon zuvor beschriebenen röhrenförmigen SSP-Reaktor.

[0063] Zusätzlich dazu können teilweise kristalline Methylsalicyl-Endgruppen einschließende Polycarbonatoligomere, die direkt aus der Schmelze in den Beispielen 1–4 erhalten werden, weiterhin mittels Aussetzen gegenüber einem Lösungsmittel, wie beispielsweise Isopropanol unter milden Bedingungen kristallisiert werden und anschließend einer Festphasenpolymerisation unterworfen werden. Beispiel 15 veranschaulicht diesen Prozess. In Beispiel 15 wurde das mittels Schmelzreaktion von BMSC und BPA erhaltene teilweise kristalline oligomere Polycarbonat kurz Isopropanoldämpfen bei 100 °C für 15 Minuten ausgesetzt, um ein teilweise kristallines Oligomerpolycarbonat mit verbesserter Kristallinität im Vergleich zum teilweise kristallinen Oligomer-Ausgangspolycarbonat, welches direkt aus der Schmelze erhalten wurde, herzustellen.

TABELLE 5

KRISTALLISATION UND FESTPHASENPOLYMERISATION VON AMORPHEN METHYLSALICYL-ENDKAPPENOLIGOMEREN

Beispiel	Kristallisation		BMSC/BPA	Anfangs-Mw	End-Mw
	Zeit	°C			
14	1 Std.	140	1,02	6374	29000
15	0,25 Std.	100	1,017	9537	31400
CE-8	1 Std.	140	---	7170	30900

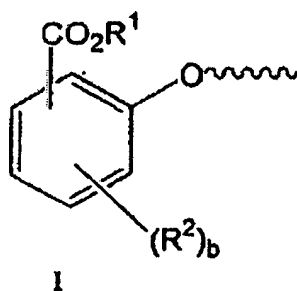
[0064] Die Festphasenpolymerisationsreaktion wurde durch Erwärmen des teilweise kristallinen Oligomerpolycarbonats mit verbesserter Kristallinität unter Festphasenpolymerisationsbedingungen bei 180 °C für 20 Minuten durchgeführt, gefolgt von Erwärmen bei 220 °C für 20 Minuten.

[0065] Vergleichsbeispiel 8 (CE-8) veranschaulicht das zusätzliche Festphasenpolymerisationsverhalten eines amorphen oligomeren Polycarbonats, hergestellt mittels Schmelzreaktion von Biphenylcarbonat mit BPA. Das amorphe oligomere Ausgangspolycarbonat hatte einen prozentualen Endkappenwert (% EC) von etwa 59 % und wurde durch Aussetzen des amorphen Pulvers gegenüber Isopropanoldämpfen bei 140 °C kristallisiert. Das teilweise kristalline oligomere Polycarbonat wurde unter Festphasenpolymerisationsbedingungen bei 220 °C für 2 Stunden erwärmt, gefolgt von 2 Stunden bei 240 °C.

[0066] Die vorliegende Erfindung wurde detailliert mit spezifischer Bezugnahme auf bevorzugte Ausführungsformen beschrieben, es ist dem Fachmann jedoch klar, dass Variationen und Modifikationen innerhalb des Umfangs der Erfindung durchgeführt werden können.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat durch Festphasenpolymerisation, bei welchem Verfahren man unter Festphasenpolymerisationsbedingungen ein teilweise kristallines Vorläufercarbonat auf eine Temperatur zwischen 120 °C und 280 °C erhitzt, welches Struktureinheiten umfasst abgeleitet von wenigstens einer aromatischen Dihydroxyverbindung, und Endgruppen, welche Struktur I haben



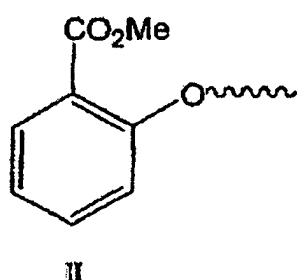
worin R^1 ein C_1 - C_{20} Alkylrest, C_4 - C_{20} Cycloalkylrest oder C_4 - C_{20} aromatischer Rest ist, R^2 unabhängig bei jedem Auftreten ein Halogenatom, Cyanogruppe, Nitrogruppe, C_1 - C_{20} Alkylrest, C_4 - C_{20} Cycloalkylrest, C_4 - C_{20} aromatischer Rest, C_1 - C_{20} Alkoxyrest, C_4 - C_{20} Cycloalkoxyrest, C_4 - C_{20} Aryloxyrest, C_1 - C_{20} Alkylthioest, C_4 - C_{20} Cycloalkylthioest, C_4 - C_{20} Arylthioest, C_1 - C_{20} Alkylsulfinylrest, C_4 - C_{20} Cycloalkylsulfinylrest, C_4 - C_{20} Arylsulfinylrest, C_1 - C_{20} Alkylsulfonylrest, C_4 - C_{20} Cycloalkylsulfonylrest, C_4 - C_{20} Arylsulfonylrest, C_1 - C_{20} Alkoxy-carbonylrest, C_4 - C_{20} Cycloalkoxy-carbonylrest, C_4 - C_{20} Aryloxy-carbonylrest, C_2 - C_{60} Alkylaminorest, C_6 - C_{60} Cycloalkylaminorest, C_5 - C_{60} Arylaminorest, C_1 - C_{40} Alkylaminocarbonylrest, C_4 - C_{40} Cycloalkylaminocarbonylrest, C_4 - C_{40} Arylaminocarbonylrest, oder C_1 - C_{20} Acylaminorest ist; und b eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Festphasenpolymerisationsbedingungen das Erhitzen in einem Festphasenpolymerisationsreaktor für eine Zeitspanne von 0,25 Stunden bis 4 Stunden einschließen.

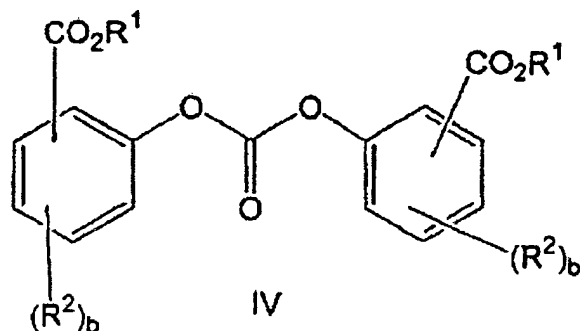
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Festkörperpolymerisationsreaktion in Gegenwart eines inerten Gases ausgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem man das partiell kristalline Vorläuferpolycarbonat bei einem Druck unterhalb des Umgebungsdruckes (Atmosphärendrucks) erhitzt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Struktur die Methylsalicylgruppe II ist.



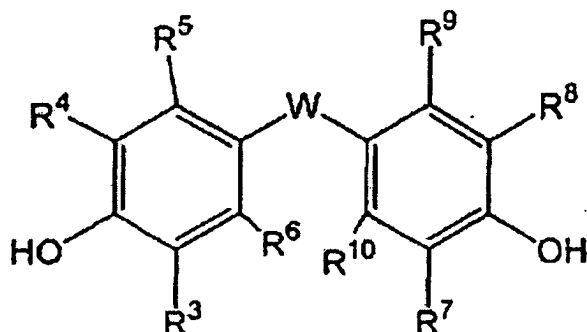
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das partiell kristalline Vorläuferpolycarbonat nach einem Verfahren erhalten wird, bei welchem man in der Schmelze bei einer Temperatur zwischen 150 °C und 310 °C eine Mischung von wenigstens einer aromatischen Dihydroxyverbindung, wenigstens einem Umesterungskatalysator und einem ester-substituierten Diarylcarbonat IV erhitzt



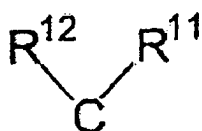
worin R^1 unabhängig bei jedem Auftreten C_1 - C_{20} Alkylrest, C_4 - C_{20} Cycloalkylrest oder C_4 - C_{20} aromatischer Rest ist, R^2 unabhängig bei jedem Auftreten ein Halogenatom, Cyanogruppe, Nitrogruppe, C_1 - C_{20} Alkylrest, C_4 - C_{20} Cycloalkylrest, C_4 - C_{20} aromatischer Rest, C_1 - C_{20} Alkoxyrest, C_4 - C_{20} Cycloalkoxyrest, C_4 - C_{20} Aryloxyrest, C_1 - C_{20} Alkylthioest, C_4 - C_{20} Cycloalkylthioest, C_4 - C_{20} Arylthioest, C_1 - C_{20} Alkylsulfinylrest, C_4 - C_{20} Cycloalkylsulfinylrest, C_4 - C_{20} Arylsulfinylrest, C_1 - C_{20} Alkylsulfonylrest, C_4 - C_{20} Cycloalkylsulfonylrest, C_4 - C_{20} Arylsulfonylrest,

C_1-C_{20} Alkoxy-carbonylrest, C_4-C_{20} Cycloalkoxy-carbonylrest, C_4-C_{20} Aryloxy-carbonylrest, C_2-C_{60} Alkylaminorest, C_6-C_{60} Cycloalkylaminorest, C_5-C_{60} Arylaminorest, C_1-C_{40} Alkylaminocarbonylrest, C_4-C_{40} Cycloalkylaminocarbonylrest, C_4-C_{40} Arylaminocarbonylrest, oder C_1-C_{20} Acylaminorest ist; und b unabhängig bei jedem Auftreten eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 6, wobei die aromatische Dihydroxyverbindung ein Bisphenol ist, das die Struktur III hat

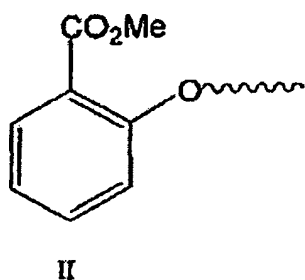


worin R^3-R^{10} unabhängig ein Wasserstoffatom, Halogenatom, Nitrogruppe, Cyanogruppe, C_1-C_{20} Alkylrest, C_4-C_{20} Cycloalkylrest oder C_6-C_{20} Arylrest sind; W ein Bindung ist, ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine SO_2 Gruppe, ein C_1-C_{20} aliphatischer Rest, C_6-C_{20} aromatischer Rest, ein C_6-C_{20} cycloaliphatischer Rest oder die Gruppe



worin R^{11} und R^{12} unabhängig ein Wasserstoffatom, C_1-C_{20} Alkylrest, C_4-C_{20} Cycloalkylrest oder C_6-C_{20} Arylrest sind; oder R^{11} und R^{12} zusammen einen C_4-C_{20} cycloaliphatischen Ring bilden, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere C_1-C_{20} Alkyl-, C_6-C_{20} Aryl-, C_5-C_{21} Alkyl-, C_5-C_{20} Cycloalkylgruppen oder eine Kombination davon substituiert ist.

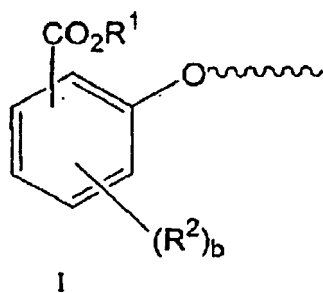
8. Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat mittels Festphasenpolymerisation, bei welchem Verfahren man auf eine Temperatur zwischen 120 °C und 230 °C für eine Zeitspanne von zwischen 0,25 und 4 Stunden unter Festkörperpolymerisationsbedingungen ein partiell kristallines Vorläuferpolycarbonat erhitzt, welches Endgruppen umfasst, die die Methylsalicylstruktur II haben



und Wiederholungseinheiten abgeleitet von wenigstens einer aromatischen Dihydroxyverbindung.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das partiell kristalline Vorläuferpolycarbonat durch ein Verfahren hergestellt wird, bei welchem man bei einer Temperatur im Bereich zwischen 150 °C und 230 °C Bis-methylsalicylcarbonat in einer Mischung mit Bisphenol A und wenigstens einem Umesterungskatalysator erhitzt, wobei das Bis-methylsalicylcarbonat in einer solchen Menge vorhanden ist, dass das molare Verhältnis von Bis-methylsalicylcarbonat zu Bisphenol A in einem Bereich von 0,9 bis 1,25 ist, wobei der Katalysator in einer Menge zwischen 1×10^{-8} bis 1×10^{-2} Moln Umesterungskatalysator pro Mol Bisphenol A vorhanden ist.

10. Verfahren zur Herstellung eines teilweise kristallinen Vorläuferpolycarbonats, welches Endgruppen umfasst, die die Struktur I haben



worin R^1 C_1 - C_{20} Alkylrest ist, C_4 - C_{20} Cycloalkylrest oder C_4 - C_{20} aromatischer Rest, R^2 unabhängig bei jedem Auftreten ein Halogenatom ist, Cyanogruppe, Nitrogruppe, C_1 - C_{20} Alkylrest, C_4 - C_{20} Cycloalkylrest, C_4 - C_{20} aromatischer Rest, C_1 - C_{20} Alkoxyrest, C_4 - C_{20} Cycloalkoxyrest, C_4 - C_{20} Aryloxyrest, C_1 - C_{20} Alkylthioest, C_4 - C_{20} Cycloalkylthioest, C_4 - C_{20} Arylthioest, C_1 - C_{20} Alkylsulfinylrest, C_4 - C_{20} Cycloalkylsulfinylrest, C_4 - C_{20} Arylsulfinylrest, C_1 - C_{20} Alkylsulfonylrest, C_4 - C_{20} Cycloalkylsulfonylrest, C_4 - C_{20} Arylsulfonylrest, C_1 - C_{20} Alkoxy-carbonylrest, C_4 - C_{20} Cycloalkoxy-carbonylrest, C_4 - C_{20} Aryloxy-carbonylrest, C_2 - C_{60} Alkylaminorest, C_6 - C_{60} Cycloalkylaminorest, C_5 - C_{60} Arylaminorest, C_1 - C_{40} Alkylaminocarbonylrest, C_4 - C_{40} Cycloalkylaminocarbonylrest, C_4 - C_{40} Arylaminocarbonylrest oder C_1 - C_{20} Acylaminorest; und b eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist; bei welchem Verfahren man bei einer Temperatur zwischen 150 °C und 220 °C unter einem Druck zwischen 0,13 und 2,00 kPa (1 und 15 mmHg) eine Mischung erhitzt umfassend ein estersubstituiertes Diarylcarbonat, wenigstens eine aromatische Dihydroxyverbindung und wenigstens einen Umesterungskatalysator, um ein Polycarbonat Oligomer und ein phenolisches Nebenprodukt herzustellen, wobei die Mischung für eine Zeit erhitzt wird, die ausreicht die Entfernung von 80 bis 99 Prozent des phenolischen Nebenproduktes, das unter den Reaktionsbedingungen gebildet wird, zu bewirken.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

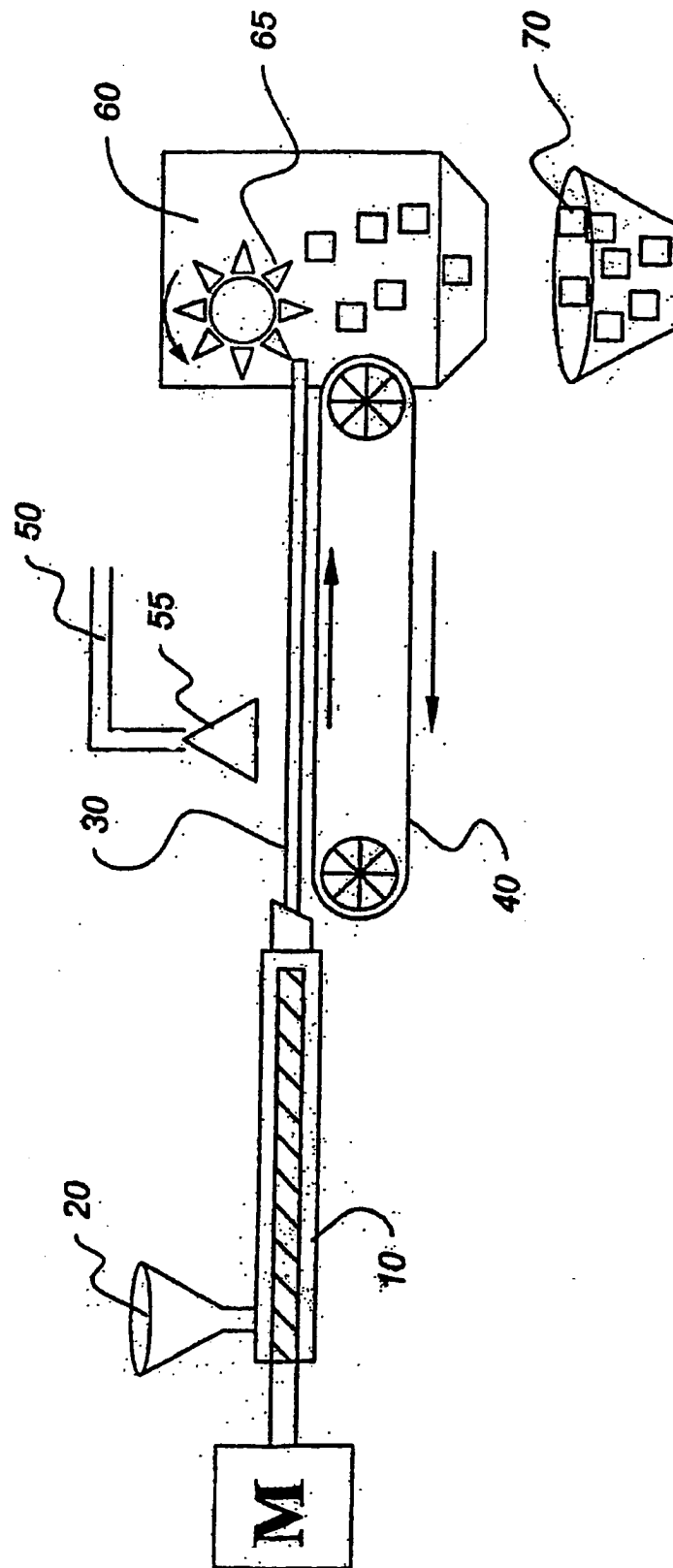


Fig. 1