



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 12 172 T2** 2007.03.29

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 444 288 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 12 172.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/32085**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 778 466.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/040208**

(86) PCT-Anmeldetag: **07.10.2002**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **15.05.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.08.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **07.06.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.03.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 64/18** (2006.01)

C08G 64/30 (2006.01)

C08G 63/64 (2006.01)

C08G 63/80 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

913 **02.11.2001** **US**

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

**Luderschmidt, Schüler & Partner, 65189
Wiesbaden**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**O'NEIL, Allen, Gregory, Clifton Park, NY 12065, US;
DAY, James, Sotia, NY 12302, US; BRUNELLE,
Joseph, Daniel, Burnt Hills, NY 12027, US;
SURIANO, Anthony, Joseph, Clifton Park, NY
12065, US; MCCLOSKEY, Joseph, Patrick, Latham,
NY 12189, US; SMIGELSKI, Michael, Paul,
Schenectady, NY 12303, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON BLOCKCOPOLYMEREN 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] Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Copolymerherstellung durch Festphasenpolymerisation. Insbesondere betrifft das Verfahren die Herstellung von Blockcopolymeren, die Polycarbonat- und Polyesterstruktureinheiten enthalten, durch Festphasenpolymerisation.

[0002] Blockcopolymere sind ausgezeichnet in Bezug auf den Grad, zu dem polymerphysikalische Eigenschaften durch die Polymerstruktur bestimmt sind. Blockcopolymerstruktur kann variiert werden durch Einstellen der Monomeren, welche die Blöcke bilden, durch die Länge der Blöcke und die Anzahl der Blöcke je Copolymermolekül. Blockcopolymere, die aus zwei verschiedenen difunktionellen, mutmaßlich reaktiven Oligomeren hergestellt werden, zum Beispiel einem oligomeren Disäurechlorid und einem oligomeren Diol, werden als Multiblock-Copolymere bezeichnet und besitzen eine Struktur, die viele Blöcke aus den Struktureinheiten des ersten Oligomeren, alternierend mit Blöcken aus den Struktureinheiten des zweiten Oligomeren, beinhaltet. Die physikalischen Eigenschaften von Multiblock-Copolymeren können durch vorsichtige Kontrolle der Blocklänge und der Ausgangsoligomeren eingestellt werden, sowie durch die Auswahl des Syntheseverfahrens, welches die Blocklänge des Ausgangsoligomeren im endgültigen Multiblockcopolymeren bewahrt.

[0003] Blockcopolymere, in denen Polycarbonat- und Polyesterstruktureinheiten enthalten sind, Blockcopolyestercarbonate, haben Wirksamkeit als UV-beständige Thermoplasten gezeigt und halten ihr Versprechen als „bewitterbare“ Kunststoffmaterialien für die Verwendung in Anwendungen, bei denen Beständigkeit gegenüber den Elementen erforderlich ist. Blockcopolyestercarbonate werden typischerweise hergestellt durch Reaktion von zumindest einer aromatischen Dihydroxyverbindung mit zumindest einem aromatischen Dicarbonsäuredichlorid in der Gegenwart von Wasser und einem Lösungsmittel, wie zum Beispiel Methylenchlorid, einen Säureakzeptor, wie zum Beispiel Natriumhydroxid, und einem Aminkatalysator, wie zum Beispiel Triethylamin, um einen hydroxyterminierten oligomeren Polyester herzustellen. Der hydroxyterminierte oligomere Polyester wird dann weiter mit einer zusätzlichen Quelle von Carbonateinheiten, zum Beispiel Phosgen, unter Grenzflächenbedingungen analog zu jenen wie für die Herstellung von Polycarbonaten, wie zum Beispiel Bisphenol A-Polycarbonat, in der Gegenwart von zumindest einer dihydroxyaromatischen Verbindung reagieren lassen. Ein Blockcopolyestercarbonat mit Polyesterblöcken und Polycarbonatblöcken wird hergestellt.

[0004] Derzeitige Verfahren zur Herstellung von Blockcopolyestercarbonaten leiden an den Nachteilen, die in der Verwendung von hochtoxischen Chemikalien wie zum Beispiel Phosgen begründet sind. Darüber hinaus erfordert die Verwendung von einem oder mehreren Lösungsmitteln während der Herstellung des hydroxyterminierten oligomeren Polyesters und während der Reaktion des hydroxyterminierten oligomeren Polyesters mit Phosgen und zumindest einer dihydroxyaromatischen Verbindung, dass Schritte unternommen werden müssen, um das Entkommen von Verfahrenslösungsmitteln aus der verwendeten Ausrüstung zu verhindern. Kontrollmaßnahmen, die unternommen werden, um die Verfahrenslösungsmittel am Entkommen zu hindern, addieren sich zu den Kosten und der Komplexität des Herstellungsverfahrens. Es wäre wünschenswert, ein Verfahren zur Herstellung von Copolyestercarbonaten zur Verfügung zu stellen, das nicht auf Phosgen basiert und die Verwendung von organischen Lösungsmitteln minimiert.

[0005] Ein alternatives Verfahren, analog zur Schmelzherstellung von Polycarbonaten, ist für die Herstellung von Blockcopolyestercarbonaten auf Grund der Tendenz der Struktureinheiten, sich unter den Reaktionsbedingungen zufällig anzuordnen, nicht anwendbar. Demzufolge bringt die Behandlung einer Mischung von einer oder mehreren dihydroxyaromatischen Verbindungen mit einer Quelle von Estereinheiten, wie zum Beispiel Diphenylterephthalat, und einer Quelle von Carbonateinheiten, wie zum Beispiel Diphenylcarbonat, in der Schmelze bei hohen Temperaturen in der Gegenwart eines Katalysators, wie zum Beispiel Natriumhydroxid, ein statistisches Copolyestercarbonat hervor, auf Grund der Tendenz der Struktureinheiten des Copolyestercarbonats, unter Schmelzpolymerisationsbedingungen eine statistische Verteilung über die Polymerketten hinweg anzunehmen.

[0006] Versuche, hydroxyterminierte oligomere Polyester intakt in Polycarbonatketten einzubringen durch Reaktion des genannten hydroxyterminierten oligomeren Polyesters mit einer Quelle von Carbonateinheiten, wie zum Beispiel Diphenylcarbonat, und einer dihydroxyaromatischen Verbindung unter den Bedingungen, die für die Herstellung von Schmelzpolycarbonat verwendet werden, brachten ebenfalls ein statistisches Copolyestercarbonat hervor auf Grund der Tendenz der Polyesterblöcke, sich zufällig anzuordnen, wenn die Polymerisation voranschreitet. Zusätzlich zum Hervorbringen von statistischen Copolyestercarbonaten erfordert das „Schmelz“-verfahren, obwohl die Notwendigkeit für Phosgen oder ein organisches Lösungsmittel wie zum Bei-

spiel Methylenchlorid umgangen wird, hohe Temperaturen und relativ lange Reaktionszeiten. Als ein Ergebnis können Nebenprodukte bei hoher Temperatur gebildet werden, wie zum Beispiel die Produkte, die aus Fries-Umlagerung von Carbonat- und Estereinheiten entlang der wachsenden Polymerketten entstehen. Fries-Umlagerung führt zu unkontrollierter Polymerverzweigung, die die Fließeigenschaften und Leistung des Polymeren negativ beeinträchtigen kann. Darüber hinaus kann Fries-Umlagerung in „Vergilbung“ des Copolyestercarbonatprodukts resultieren. Es wäre daher wünschenswert, ein Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren zur Verfügung zu stellen, die Polycarbonat- und Polyesterstruktureinheiten enthalten, das nicht die Verwendung von hohen Temperaturen erfordert und das die Bildung von Fries-Produkt minimiert.

[0007] Polycarbonate und Copolyestercarbonate wurden bisher durch Festphasenpolymerisation (solid state polymerization) (SSP) hergestellt. SSP ermöglicht verschiedene Vorteile gegenüber sowohl Schmelzphasen- als auch Grenzflächenpolykondensationsverfahren. SSP erfordert nicht die Verwendung von Phosgengas, welches ein wichtiges Element des Grenzflächenverfahrens bildet. Zusätzlich verwendet SSP beträchtlich geringere Temperaturen als jene, die für die Herstellung von hochmolekulargewichtigem Polycarbonat durch Schmelzpolymerisation eines Diarylcarbonats, wie zum Beispiel Diphenylcarbonat, und einem Bisphenol, wie zum Beispiel Bisphenol A, erforderlich sind. Auch erfordert das SSP-Verfahren im Gegensatz zum Schmelzphasenverfahren keine Handhabung von hochviskoser Polymerschmelze bei hohen Temperaturen, und die spezielle Ausrüstung, die für das Mischen von Polymerschmelze unter Vakuum bei hoher Temperatur im Schmelzverfahren erforderlich ist, ist für die Ausführung des SSP-Verfahrens nicht erforderlich.

[0008] In einem Festphasenpolymerisationsverfahren wird ein Precursor-Polycarbonat, typischerweise ein relativ niedrig molekulargewichtiges oligomeres Polycarbonat, durch Schmelzreaktion eines Diarylcarbonats, wie zum Beispiel Diphenylcarbonat, mit einem Bisphenol, wie zum Beispiel Bisphenol A, hergestellt. Bei der Herstellung von Bisphenol A-Polycarbonatoligomeren wird ein Diarylcarbonat, wie zum Beispiel Diphenylcarbonat, zusammen mit Bisphenol A in der Gegenwart eines Katalysators, wie zum Beispiel Natriumhydroxid, erwärmt, während Phenol entfernt wird. Phenol wird als Nebenprodukt der Umesterungsreaktion zwischen phenolischen Gruppen der wachsenden Polymerketten und Diphenylcarbonat oder Phenylcarbonat-Polymerendgruppen gebildet. Diese Oligomerisierungsreaktion wird typischerweise unter reduziertem Druck ausgeführt, um die geordnete Entfernung des Phenol-Nebenprodukts zu erleichtern. Wenn der gewünschte Grad an Oligomerisierung erreicht wurde, wird die Reaktion beendet und das oligomere Polycarbonatprodukt wird isoliert. Das so hergestellte oligomere Polycarbonat ist amorph und muss teilweise kristallisiert werden, um für die Festphasenpolymerisation geeignet zu sein.

[0009] Das oligomere Polycarbonat kann durch eines von verschiedenen Verfahren teilweise kristallisiert werden, wie zum Beispiel Aussetzen von gepulvertem oder pelettisiertem Oligomer gegenüber heißen Lösungsmitteldämpfen oder Auflösen des amorphen Oligomeren in einem Lösungsmittel, wie zum Beispiel Methylenchlorid, und danach Zugabe eines Lösungsmittels, wie zum Beispiel Methanol oder Ethylacetat, um kristallines oligomeres Polycarbonat zu fällen. Typischerweise resultieren solche Lösungsmitteldampf- oder flüssige Lösungsmittelkristallisationsverfahren in teilweise kristallinen oligomeren Polycarbonaten, die eine prozentuale Kristallinität zwischen etwa 20 und etwa 40%, gemessen durch Differentialabtauskalorimetrie, haben. Ein Prozentanteil Kristallinität in diesem Bereich ist üblicherweise geeignet, damit das oligomere Polycarbonat Festphasenpolymerisation unterzogen werden kann, ohne Fusion der Pellets oder des Pulvers, das der SSP unterzogen wird. Zusätzlich zu lösungsmittelinduzierter Kristallisation wurde oligomeres Bisphenol A-Polycarbonat durch Auflösen von Diphenylcarbonat in geschmolzenem amorphem Polycarbonatoligomer, gefolgt von Abkühlen der Mischung auf Umgebungstemperatur kristallisiert, was teilweise kristallines Polycarbonat als eine Mischung mit Diphenylcarbonat ergibt. Letztendlich wurden amorphe oligomere Polycarbonate kristallisiert durch verlängertes Erhitzen bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des teilweise kristallinen Polycarbonats. Jedoch ist eine solche termisch induzierte Kristallisation recht langsam, relativ zu den zuvor genannten Kristallisationsverfahren.

[0010] Das teilweise kristalline oligomere Polycarbonat in einer festen Form, wie zum Beispiel einem Pulver, Teilchen oder Pellets, wird dann unter Festphasenpolymerisationsbedingungen bei einer Temperatur unterhalb der Verklebungstemperatur oder des Schmelzpunktes des oligomeren Polycarbonats erhitzt, jedoch oberhalb der Glasübergangstemperatur des teilweise kristallinen oligomeren Polycarbonats, und die flüchtigen Nebenprodukte, die gebildet werden während das Kettenwachstum auftritt, Phenol, Diphenylcarbonat und ähnliches, werden entfernt. Die Polykondensationsreaktion, welche das niedrigmolekulargewichtige Oligomer zu Hochpolymer umwandelt, wird unter diesen Bedingungen im festen Zustand bewirkt.

[0011] Obwohl moderne Festphasenpolymerisationsverfahren eine wertvolle Alternative zu den Schmelz- und Grenzflächen-Copolyestercarbonatsynthesen zur Verfügung stellen, leidet das Festphasenpolymerisati-

onsverfahren an einigen Nachteilen. Typischerweise erfordert das teilweise kristalline Precursor-Polycarbonat und ein teilweise kristalliner oligomerer Polyester-Precursor zwei Schritte für ihre Herstellung, einen Oligomerisierungsschritt und einen Kristallisationsschritt. Darüber hinaus ist der Festphasenpolymerisationsprozess selbst relativ langsam und ergibt eine statistische Verteilung von Ester- und Carbonatstruktureinheiten innerhalb des Copolyestercarbonatprodukts. Demzufolge wäre es sehr erwünscht, Verbesserungen zu entdecken, die eine größere Effektivität bei der Herstellung des teilweise kristallinen Precursor-Polycarbonats zur Verfügung stellen, entweder einen amorphen oder kristallinen oligomeren Polyester-Precursor verwenden und die Geschwindigkeit der Festphasenpolymerisation erhöhen, so dass das Polymerkettenwachstum schneller voranschreitet als die Prozesse, die für die zufällige Anordnung der Ester- und Carbonatstruktureinheiten verantwortlich sind. Solche Randomisierungsprozesse zeigen sich üblicherweise in einer dramatischen Reduktion in den Polyester- und Polycarbonatblocklängen.

KURZE ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0012] In einem Gesichtspunkt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren zur Verfügung, wobei das genannte Verfahren das in Kontakt bringen eines teilweise kristallinen Polycarbonatausgangsmaterials (A), aufweisend aktivierte terminale Aryloxygruppen, mit zumindest einer polymeren Spezies (B), aufweisend reaktive Hydroxyendgruppen, unter Festphasenpolymerisationsbedingungen aufweist, um ein Blockcopolymerprodukt zu ergeben. In einem erfindungsgemäßen Gesichtspunkt ist das Blockcopolymer ein Multiblock-Copolyestercarbonat.

EINGEHENDE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0013] Die vorliegende Erfindung kann leichter verstanden werden, indem auf die folgende eingehende Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung und die darin eingeschlossenen Beispiele Bezug genommen wird. In dieser Beschreibung und in den Ansprüchen, die folgen, wird Bezug genommen auf eine Anzahl von Ausdrücken, welche definiert werden sollen, so dass sie die folgenden Bedeutungen haben.

[0014] Die Einzahlformen „ein“, „eine“ und „der/die/das“ beinhalten Mehrzahlbezüge, sofern der Zusammenhang nicht eindeutig etwas anderes vorschreibt.

[0015] „Wahlweise“ bedeutet, dass das nachfolgend beschriebene Ereignis oder der Umstand auftreten kann oder nicht und dass die Beschreibung Fälle beinhaltet, bei denen das Ereignis auftritt und Fälle, wo dies nicht der Fall ist.

[0016] So wie hier verwendet betrifft die Bezeichnung „Polycarbonat“ Polycarbonate, die Struktureinheiten enthalten, die aus einer oder mehreren dihydroxyaromatischen Verbindungen erhalten wurden, und schließt Copolycarbonate und Polyestercarbonate ein.

[0017] So wie hier verwendet bezieht sich die Bezeichnung „Schmelzpolycarbonat“ auf ein Polycarbonat, das durch die Umesterung von zumindest einem Diarylcarbonat mit zumindest einer dihydroxyaromatischen Verbindung hergestellt wurde.

[0018] „BPA“ ist hier definiert als Bisphenol A und ist auch bekannt als 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 4,4'-Isopropylidendiphenol und p,p-BPA.

[0019] So wie hier verwendet bezieht sich die Bezeichnung „Bisphenol A-Polycarbonat“ auf ein Polycarbonat, in dem im Wesentlichen alle Wiederholungseinheiten einen Bisphenol A-Rest enthalten.

[0020] So wie hier verwendet wird die Bezeichnung „teilweise kristallines Polycarbonatausgangsmaterial (A)“, enthaltend aktivierte terminale Aryloxygruppen“ austauschbar mit den Bezeichnungen „teilweise kristallines Polycarbonatausgangsmaterial (A)“ und „Ausgangsmaterial (A)“ verwendet, wobei jede der genannten Bezeichnungen sich auf ein teilweise kristallines Polycarbonat bezieht, aufweisend aktivierte terminale Aryloxygruppen.

[0021] So wie hier verwendet, wird die Bezeichnung „polymere Spezies (B)“, aufweisend reaktive terminale Hydroxygruppen“ austauschbar mit den Bezeichnungen „polymere Spezies (B)“ und „Ausgangsmaterial (B)“ verwendet, wobei sich jede der Bezeichnungen auf eine polymere Spezies bezieht, aufweisend reaktive terminale Hydroxylgruppen.

[0022] So wie hier verwendet betrifft die Bezeichnung „teilweise kristallines Polycarbonatausgangsmaterial“ ein teilweise kristallines Polycarbonat mit irgendeinem Molekulargewicht, das als Reaktant in einer Festphasenpolymerisationsreaktion verwendet wird.

[0023] So wie hier verwendet, beinhaltet die Bezeichnung „polymere Spezies“ sowohl polymere als auch oligomere Materialien. Polymere Materialien werden so definiert, dass sie gewichtsmittlere Molekulargewichte, M_w , von mehr als 15.000 Dalton haben, und oligomere Materialien sind so definiert, dass sie gewichtsmittlere Molekulargewichte, M_w , von weniger als 15.000 Dalton haben.

[0024] Die Bezeichnung „teilweise kristallines Precursor-Polycarbonat“ betrifft ein oligomeres Polycarbonat mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von weniger als 15.000 Dalton und einer prozentualen Kristallinität von zumindest etwa 15%, basierend auf Differentialabtauskalorimetrie.

[0025] Die Bezeichnungen „teilweise kristallines Precursor-Polycarbonat“ und „teilweise kristallines oligomeres Polycarbonat“ werden austauschbar verwendet.

[0026] So wie hier verwendet beinhaltet die Bezeichnung „Polyester“ sowohl aliphatische als auch aromatische Polyester. Demzufolge beinhaltet die Bezeichnung „Polyester“, so wie hier verwendet, aromatische Polyester, die manchmal als „Polyarylate“ bezeichnet werden.

[0027] So wie hier verwendet beinhaltet die Bezeichnung „oligomere hydroxyterminierte Polyester“ sowohl aliphatische als auch aromatische oligomere hydroxyterminierte Polyester. Demzufolge beinhaltet die Bezeichnung „oligomere hydroxyterminierte Polyester“ oligomere hydroxyterminierte Polyarylate.

[0028] So wie hier verwendet bezieht sich die Bezeichnung „oligomere hydroxyterminierte Polyester“ auf einen oligomeren Polyester mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht (M_w) von weniger als 15.000 und mit Hydroxygruppen an etwa 50% oder mehr seiner Kettenenden. Zum Beispiel stellt ein Polyester, hergestellt durch Schmelzreaktion von einem Überschuss an Resorcin mit einer 1:1-Mischung aus Diphenylisophthalat und Diphenylterephthalat, der ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 9.000 Dalton hat und an 80% der Kettenenden Hydroxygruppen und an 20% der Kettenenden Phenoxygruppen besitzt, einen oligomeren hydroxyterminierten Polyester dar.

[0029] So wie hier verwendet bezieht sich die Bezeichnung „reaktive terminale Hydroxylgruppen“ auf Hydroxylgruppen, die sich an den Kettenenden der polymeren Spezies befinden, zum Beispiel die Hydroxylgruppen, die an den Kettenenden eines Oligomeren gefunden werden, hergestellt durch die Grenzflächenreaktion eines 10 mol-prozentigen Überschusses von Bisphenol A mit Isophthaloyldichlorid.

[0030] So wie hier verwendet haben die Bezeichnungen Bis(methylsalicyl)carbonat und Bis(2-methoxycarbonylphenyl)carbonat die gleiche Bedeutung und werden austauschbar verwendet.

[0031] So wie hier verwendet bezieht sich die Bezeichnung „prozentuale Endverkappung“ auf den Prozentanteil von Polycarbonat-Kettenenden, die keine Hydroxylgruppen sind. Im Falle von Bisphenol A-Polycarbonat, hergestellt aus Diphenylcarbonat und Bisphenol A, bedeutet ein „prozentualer Endverkappungs“-Wert von etwa 75%, dass etwa 75% aller Polycarbonat-Kettenenden Phenoxygruppen enthalten, während etwa 25% der genannten Kettenenden Hydroxylgruppen aufweisen. Die Bezeichnungen „prozentuale Endverkappung“ und „prozentuales Endverkappung“ werden austauschbar verwendet.

[0032] So wie hier verwendet bezieht sich die Bezeichnung „aromatischer Rest“ auf einen Rest mit einer Wertigkeit von zumindest eins und aufweisend zumindest einen aromatischen Ring. Beispiele für aromatische Reste beinhalten Phenyl, Pyridyl, Furanyl, Thienyl, Naphthyl, Phenylen und Biphenyl. Die Bezeichnung beinhaltet Gruppen, die sowohl aromatische als auch aliphatische Bestandteile enthalten, zum Beispiel eine Benzylgruppe.

[0033] So wie hier verwendet bezieht sich die Bezeichnung „aliphatischer Rest“ auf einen Rest, der eine Wertigkeit von zumindest eins hat und aus einem linearen oder verzweigten Bereich von Atomen besteht, der nicht cyclisch ist. Der Bereich kann Heteroatome wie zum Beispiel Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff enthalten oder kann ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt sein. Beispiele für aliphatische Reste beinhalten Methyl, Methylen, Ethyl, Ethylen, Hexyl, Hexamethylene und ähnliches.

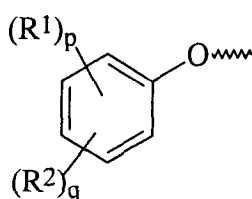
[0034] So wie hier verwendet bezieht sich die Bezeichnung „cycloaliphatischer Rest“ auf einen Rest mit einer

Wertigkeit von zumindest eins, aufweisend einen Bereich von Atomen der cyclisch ist, jedoch nicht aromatisch, und der weiterhin keinen aromatischen Ring aufweist. Der Bereich kann Heteroatome wie zum Beispiel Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff enthalten oder kann ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt sein. Beispiele für cycloaliphatische Reste beinhalten Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, 2-Cyclohexyleth-1-yl, Tetrahydrofuranlyl und ähnliches.

[0035] So wie hier verwendet bezieht sich die Bezeichnung „mehrlagiger Gegenstand“ auf einen Gegenstand, der zumindest zwei Schichten aufweist.

[0036] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren, wobei das genannte Verfahren das in Kontakt bringen eines teilweise kristallinen Polycarbonatausgangsmaterials (A), aufweisend aktivierte terminale Aryloxygruppen, mit zumindest einer polymeren Spezies (B), aufweisend reaktive terminale Hydroxygruppen, unter Festphasenpolymerisationsbedingungen aufweist, um ein Blockcopolymerprodukt hervorzubringen. In einem erfindungsgemäßen Gesichtspunkt ist das Blockcopolymer ein Multi-block-Copolyestercarbonat.

[0037] Das teilweise kristalline Polycarbonatausgangsmaterial (A) gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren weist aktivierte terminale Aryloxygruppen mit der Struktur I



I

auf, wobei R^1 unabhängig voneinander bei jedem Auftreten ein C_1 - C_{20} aliphatischer Rest, C_4 - C_{20} cycloaliphatischer Rest, C_4 - C_{20} aromatischer Rest ist, R^2 unabhängig voneinander bei jedem Auftreten ein Halogenatom, Nitrogruppe, Cyanogruppe, C_1 - C_{20} Alkoxy-carbonylgruppe, C_1 - C_{20} Acylgruppe, C_4 - C_{20} Cycloalkoxy-carbonylgruppe, C_6 - C_{20} Aryloxy-carbonylgruppe, C_1 - C_{20} Alkylaminocarbonylgruppe, C_2 - C_{40} Dialkylaminocarbonylgruppe oder eine C_1 - C_{20} Perfluoralkylgruppe ist, p eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 4 ist und q eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 5 ist.

[0038] Terminale Gruppen mit Struktur I werden beispielhaft erläutert durch die 2-Methoxycarbonylphenoxy-, 2-Cyanophenoxy-, 2-Acetylphenoxy-, 2-Nitrophenoxy-, 4-Nitrophenoxy- und 2,4,6-Trifluorphenoxygruppen.

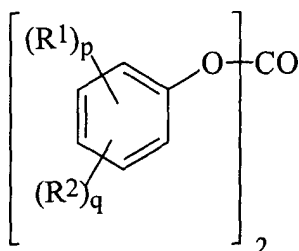
[0039] In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform wird das teilweise kristalline Polycarbonatausgangsmaterial (A), aufweisend aktivierte terminale Aryloxygruppen, hergestellt durch die Schmelzreaktion von zumindest einer dihydroxyaromatischen Verbindung mit zumindest einem Diarylcarbonat, um ein amorphes Polycarbonat zur Verfügung zu stellen, welches dann in einem zweiten Schritt kristallisiert wird. In einigen Fällen kann das teilweise kristalline Polycarbonatausgangsmaterial (A), aufweisend aktivierte terminale Aryloxygruppen, direkt durch Reaktion einer dihydroxyaromatischen Verbindung mit einem Diarylcarbonat, z.B. der Reaktion von Bisphenol A mit Bis(methylsalicyl)carbonat, unter Reaktionsbedingungen erhalten werden, welche die Kristallisation des Polycarbonatprodukts vorantreiben. Alternativ kann das kristalline Polycarbonatausgangsmaterial (A), aufweisend aktivierte terminale Aryloxygruppen, erhalten werden durch Grenzflächenreaktionen mit Phosgen mit zumindest einer dihydroxyaromatischen Verbindung in der Gegenwart eines Säureakzeptors und einer hydroxyaromatischen Kettenstopperverbindung, wobei der genannte Kettenstopper zumindest einen „aktivierenden Substituenten“ aufweist. Aktivierende Substituenten beinhalten Alkoxy-carbonylgruppen, z.B. die Methoxycarbonylgruppe, die Cyanogruppe, die Nitrogruppe und Halogenatome. Kettenstopper, welche zumindest einen aktivierenden Substituenten enthalten, werden durch Methylsalicylat, 2-Cyanophenol, 2,4,6-Trifluorphenol und ähnliches beispielhaft gezeigt.

[0040] In noch einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform wird das teilweise kristalline Polycarbonatausgangsmaterial (A), aufweisend aktivierte terminale Aryloxygruppen, durch ein Verfahren hergestellt, welches die Behandlung eines Polycarbonats unter Schmelzreaktionsbedingungen aufweist, das reaktive terminale Hydroxygruppen aufweist, mit einem Diarylcarbonat, aufweisend aktivierte Substituenten, z.B. Diarylcarbonate mit Struktur II. Demzufolge kann ein Polycarbonat, aufweisend reaktive terminale Hydroxygruppen, wobei das genannte Polycarbonat hergestellt wurde entweder durch Schmelzpolymerisation oder Grenzflächenpolymerisation, weiter mit einem Diarylcarbonat zur Reaktion gebracht werden, welches aktivierende

Substituenten aufweist, wobei alle oder ein Teil der genannten reaktiven terminalen Hydroxygruppen zu Endgruppen umgesetzt werden, aufweisend aktivierte terminale Aryloxygruppen, und ein Polycarbonat ergeben, aufweisend die genannten aktivierten terminalen Aryloxygruppen. Kristallisation des genannten Polycarbonats, aufweisend aktivierte terminale Aryloxygruppen, ergibt Ausgangsmaterial (A).

[0041] Die Bezeichnung „Schmelzpolymerisationsbedingungen“ sollen so verstanden werden, dass diejenigen Bedingungen gemeint sind, die notwendig sind, um eine Reaktion zwischen einem Diarylcarbonat und einer dihydroxyaromatischen Verbindung in der Gegenwart eines Katalysators und wahlweise eines Cokatalysators zu bewirken. Der Katalysator kann irgendeiner aus einer Anzahl von Umesterungskatalysatoren sein, wie z.B. Alkalimetallhydroxiden, Erdalkalihydroxiden und Mischungen daraus. Cokatalysatoren beinhalten Tetraalkylammoniumhydroxide, wie z.B. Tetramethylammoniumhydroxid, Tetraalkylphosphoniumhydroxide, wie z.B. Tetrabutylphosphoniumhydroxid und Tetraalkylphosphoniumcarboxylate, wie z.B. Tetrabutylphosphoniumacetat. Die Reaktionstemperatur liegt typischerweise in dem Bereich von etwa 100 bis etwa 350°C, vorzugsweise etwa 180 bis etwa 310°C. Der Druck kann Atmosphärendruck sein, Atmosphärenüberdruck, oder ein Druckbereich von Atmosphärendruck bis etwa 15 Torr in den Anfangsstufen der Reaktion und bei einem reduzierten Druck in späteren Stufen, z.B. in dem Bereich von etwa 0,2 bis etwa 15 Torr. Die Reaktionszeit liegt üblicherweise bei etwa 0,1 Stunden bis etwa 10 Stunden.

[0042] In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform wird das teilweise kristalline Polycarbonatausgangsmaterial (A) hergestellt durch ein Verfahren, aufweisend Reagieren lassen von zumindest einer dihydroxyaromatischen Verbindung unter Schmelzpolymerisationsbedingungen mit zumindest einem Diarylcarbonat II

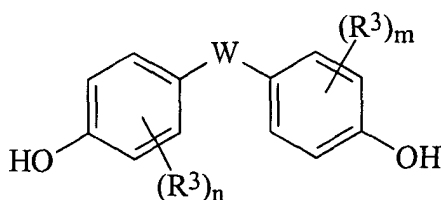


II

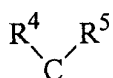
wobei R^1 , R^2 , p und q wie in Struktur I definiert sind.

[0043] Diarylcarbonate II werden beispielhaft veranschaulicht durch Bis(2-methoxycarbonylphenyl)carbonat, Bis(4-chlor-2-methoxycarbonylphenyl)carbonat, Bis(2-ethoxycarbonylphenyl)carbonat, Bis(2-butoxycarbonylphenyl)carbonat, Bis(2,4,6-trifluorphenyl)carbonat, Bis(2-nitrophenyl)carbonat und Bis(2-cyanophenyl)carbonat.

[0044] Dihydroxyaromatische Verbindungen, die eingesetzt werden können, um das genannte teilweise kristalline Polycarbonatausgangsmaterial (A) herzustellen, beinhalten Bisphenole III



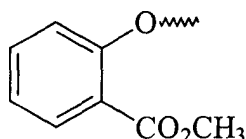
wobei R^3 unabhängig voneinander bei jedem Auftreten ein Halogenatom, Stickstoffgruppe, Cyanogruppe, C_1 - C_{20} Alkylgruppe, C_4 - C_{20} Cycloalkylgruppe, oder C_6 - C_{20} Arylgruppe ist, n und m unabhängig voneinander ganze Zahlen 0–4 sind und W eine Bindung ist, ein Sauerstoffatom ein Schwefelatom, eine SO_2 -Gruppe, ein C_1 - C_{20} aliphatischer Rest, ein C_6 - C_{20} aromatischer Rest, ein C_6 - C_{20} cycloaliphatischer Rest, oder die Gruppe



ist, wobei R^4 und R^5 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, C_1 - C_{20} Alkylgruppe, C_4 - C_{20} Cycloalkylgruppe, oder C_4 - C_{20} Arylgruppe sind, oder R^4 und R^5 zusammen einen C_4 - C_{20} cycloaliphatischen Ring bilden, der wahlweise substituiert sein kann 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.

[0045] Bisphenole mit Struktur III werden beispielhaft verdeutlicht durch Bisphenol A, 2,2-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)propan, 2,2-Bis(4-hydroxy-2-methylphenyl)propan, 2,2-Bis(3-chlor-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(3-brom-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(4-hydroxy-3-isopropylphenyl)propan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexan, 1,1-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)cyclohexan, 1,1-Bis(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.

[0046] In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform beinhaltet das teilweise kristalline Polycarbonatausgangsmaterial (A) Wiederholungseinheiten, die aus Bisphenol A erhalten werden, sowie 2-Methoxycarbonylphenoxygruppen, IV, wobei die genannte -Gruppe IV die aktivierten terminalen Aryloxygruppen beinhaltet.



IV

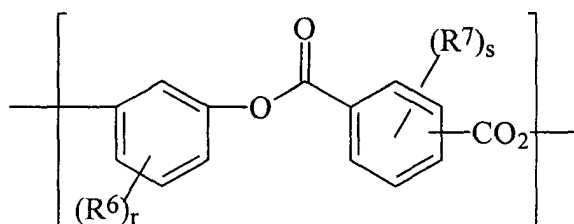
[0047] Typischerweise wird das teilweise kristalline Polycarbonatausgangsmaterial (A) eine prozentuale Endverkapung von zwischen etwa 50 und etwa 100 Prozent und eine prozentuale Kristallinität, gemessen durch Differentialabtauskalorimetrie, von zwischen etwa 15 und etwa 40 Prozent haben. Typischerweise wird das Ausgangsmaterial (A) ein gewichtsmittleres Molekulargewicht zwischen etwa 1.000 und etwa 30.000 Dalton haben.

[0048] In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform ist das teilweise kristalline Polycarbonatausgangsmaterial (A) ein „teilweise kristallines Precursor-Polycarbonat“, so wie hier definiert, wobei das genannte teilweise kristalline Precursor-Polycarbonat ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von weniger als 15.000 Dalton, vorzugsweise in einem Bereich zwischen etwa 1.000 und etwa 14.000 Dalton hat.

[0049] Die polymere Spezies (B), aufweisend reaktive terminale Hydroxygruppen, kann zumindest ein Polyester, Polycarbonat, Polyether, Polyetherketon, Polyethersulfon, Polyetherimide, sowie eine Mischung davon sein.

[0050] In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform beinhaltet die polymere Spezies (B) reaktive terminale Hydroxygruppen, aufweisend Struktureinheiten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

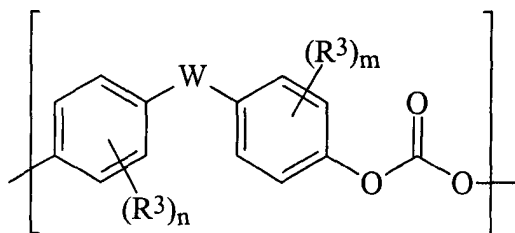
(1) Polyesterstruktureinheiten, korrespondierend zu Struktur V



V

wobei R^6 und R^7 unabhängig voneinander bei jedem Auftreten ein Halogenatom, C_1 - C_{20} aliphatischer Rest, C_4 - C_{20} cycloaliphatischer Rest oder ein C_4 - C_{20} aromatischer Rest sind und r und s unabhängig voneinander ganze Zahlen sind mit Werten von 0 bis 4 und

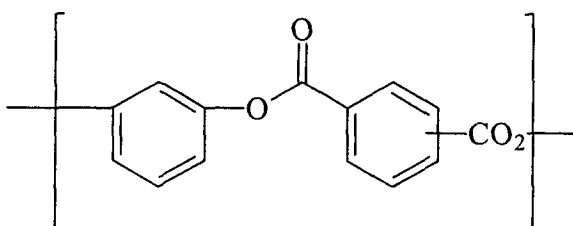
(2) Polycarbonatstruktureinheiten, korrespondierend zu Struktur VI



VI

wobei R^3 , n , m und W wie in Struktur III definiert sind.

[0051] In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform ist die polymere Spezies (B), aufweisend reaktive terminale Hydroxygruppen, ein oligomerer Polyester, aufweisend Struktureinheiten VII und einen Polymerisationsgrad von zumindest etwa 4.



VII

[0052] Polyester, aufweisend Wiederholungseinheiten mit der Struktur V, können durch eine Vielzahl von bekannten Verfahren hergestellt werden, einschließlich der Grenzflächenreaktion von einem oder mehreren Disäurechloriden, wie z.B. Terephthaloyldichlorid und Isophthaloyldichlorid, mit einer oder mehreren dihydroxyaromatischen Verbindungen, wie z.B. Resorcin, in der Gegenwart eines Säureakzeptors und eines Aminkatalysators, wie z.B. Triethylamin.

[0053] In einer Ausführungsform wird Resorcin mit einer Mischung aus Terephthaloyldichlorid und Isophthaloyldichlorid unter Grenzflächenbedingungen reagieren lassen, so dass das molare Verhältnis von Resorcin zur Gesamtmolzahl von Terephthaloyldichlorid und Isophthaloyldichlorid zwischen etwa 1,01 und etwa 1,5 ist, und das molare Verhältnis von Terephthaloyldichlorid zu Isophthaloyldichlorid in einem Bereich zwischen etwa 1 zu etwa 10 und etwa 10 zu etwa 1 ist.

[0054] Polyester, aufweisend Wiederholungseinheiten mit Struktur V, können auch hergestellt werden durch in Kontakt bringen von einer oder mehreren dihydroxyaromatischen Verbindungen, wie z.B. Resorcin und Hydrochinon, mit einem oder mehreren Diarylestern, wie z.B. Diphenylterephthalat und Diphenylisophthalat, unter Schmelzpolymerisationsbedingungen in der Gegenwart eines Umesterungskatalysators, wie z.B. einem Alkalimetallhydroxid, und einem Co-Katalysator, wie z.B. einem Tetraalkylammoniumhydroxid. Die Verwendung eines Überschusses an dihydroxyaromatischer Verbindung bevorzugt die Bildung von hydroxyterminierten polymeren Spezies.

[0055] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist polymere Spezies (B) ein Polyester, aufweisend Wiederholungseinheiten VII, und weiterhin aufweisend reaktive terminale Hydroxygruppen, hergestellt durch Reaktion von Resorcin unter Schmelzpolymerisationsbedingungen mit einer Mischung von Diphenylterephthalat und Diphenylisophthalat in der Gegenwart eines Umesterungskatalysators. Die Reaktion wird so ausgeführt, dass das molare Verhältnis von Molen Resorcin zu der kombinierten Anzahl von Molen Diphenylterephthalat und Diphenylisophthalat zwischen etwa 1,01 und etwa 1,5 ist und das molare Verhältnis von Diphenylterephthalat zu Diphenylisophthalat in einem Bereich zwischen etwa 1 zu etwa 10 und etwa 10 zu etwa 1 ist.

[0056] In einer alternativen erfindungsgemäßen Ausführungsform wird die polymere Spezies (B), aufweisend Wiederholungseinheiten VII und weiterhin aufweisend reaktive terminale Hydroxygruppen, hergestellt durch Reaktion von Resorcin, welches unter Schmelzpolymerisationsbedingungen zur Reaktion gebracht wurde, mit einer Mischung aus Diphenylterephthalat und Diphenylisophthalat in der Abwesenheit jeglichen zugegebenen

Katalysators. Die Reaktion wird so ausgeführt, dass das molare Verhältnis von Molen Resorcin zur kombinierten Anzahl von Molen Diphenylterephthalat und Diphenylisophthalat zwischen etwa 1,01 und etwa 1,5 ist und das molare Verhältnis von Diphenylterephthalat zu Diphenylisophthalat in einem Bereich zwischen etwa 1 zu etwa 10 und etwa 10 zu etwa 1 ist.

[0057] Blockcopolymere werden gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt, indem ein teilweise kristallines Polycarbonatausgangsmaterial (A), aufweisend aktivierte terminale Aryloxygruppen, mit zumindest einer polymeren Spezies (B), aufweisend reaktive terminale Hydroxygruppen, unter Festphasenpolymerisationsbedingungen in Kontakt gebracht wird. Das Ausgangsmaterial (A) kann ein teilweise kristallines „polymeres Material“ wie hier definiert sein, was ein Polycarbonat mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w von mehr als 15.000 Dalton bedeutet. Alternativ kann das teilweise kristalline Polycarbonatausgangsmaterial (A) ein teilweise kristallines oligomeres Polycarbonat mit M_w von weniger als 15.000 Dalton sein.

[0058] In Kontakt bringen des teilweise kristallinen Polycarbonatausgangsmaterials (A), aufweisend aktivierte terminale Aryloxygruppen, mit zumindest einer polymeren Spezies (B), aufweisend reaktive terminale Hydroxygruppen, unter Festphasenpolymerisationsbedingungen, kann durch Bilden einer Mischung der Ausgangsmaterialien (A) und (B) durchgeführt werden und indem die genannte Mischung den Festphasenpolymerisationsbedingungen unterzogen wird. Die Mischung kann gebildet werden durch Vermischen des teilweise kristallinen Polycarbonatausgangsmaterials (A) in Pulverform mit den polymeren Spezies (B) in Pulverform. Dieses Vermischen kann erreicht werden durch trockenes Mischen der beiden Pulver unter Verwendung einer Vielzahl von mechanischen Vorrichtungen, z.B. einem Rollenmischer oder einem Henschel-Mischer.

[0059] Typischerweise wird das kristalline Polycarbonatausgangsmaterial (A) mit zumindest einer polymeren Spezies (B) derart zusammengemischt, dass das Gewichtsverhältnis des Ausgangsmaterials (A) zum Ausgangsmaterial (B) in einem Bereich zwischen etwa 0,01 zu etwa 100 und etwa 100 zu etwa 0,01 liegt. Zum Beispiel werden die Ausgangsmaterialien (A) und (B) in einem Gewichtsverhältnis von zwischen 0,01 Gramm und 100 Gramm Ausgangsmaterial (A) je Gramm Ausgangsmaterial (B) vermischt. Typischer liegt das Gewichtsverhältnis des Ausgangsmaterials (A) zu Ausgangsmaterial (B) in einem Bereich zwischen etwa 1 zu etwa 5 und etwa 5 zu etwa 1. In Fällen, in denen das Ausgangsmaterial (A) teilweise kristallin ist und Ausgangsmaterial (B) amorph ist, ist es erwünscht, dass Ausgangsmaterial (A) der in der Mischung vorhandene Hauptbestandteil ist.

[0060] In einigen Fällen kann die polymere Spezies (B) ein teilweise kristallines Material sein oder sie kann amorph sein. Zum Beispiel kann sie, wenn die polymere Spezies (B) ein hydroxyterminierter Polyester wie z.B. Polyethylterephthalat oder Polybutylterephthalat ist, ein teilweise kristallines Material sein. Alternativ wird sie, wenn die polymer Spezies (B) ein hydroxyterminiertes Polyarylat ist, aufweisend Struktureinheiten, die aus Resorcin, Diphenylterephthalat und Diphenylisophthalat erhalten werden, typischerweise ein amorphes Material sein.

[0061] Alternative Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus den Ausgangsmaterialien (A) und (B) beinhalten Herstellen einer Lösung, enthaltend ein Polycarbonatausgangsmaterial, aufweisend aktivierte terminale Aryloxygruppen und eine polymere Spezies (B) und Zugabe eines Antilösungsmittels, um die beiden Materialien als eine Mischung zu fällen. Geeignete Lösungsmittel beinhalten halogenierte Lösungsmittel, wie z.B. Methylenchlorid. Antilösungsmittel beinhalten Alkohole, wie z.B. Methanol, Ketone, wie z.B. Aceton und Ester wie z.B. Ethylacetat. Die Fällung enthält die polymere Spezies (B), vermischt mit dem teilweise kristallinen Polycarbonatausgangsmaterial (A).

[0062] In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform wird das teilweise kristalline Precursor-Polycarbonat (A) in Pulverform mit zumindest zwei polymeren Spezies (B) vermischt, z.B. gepulverte Formen von Polyethylterephthalat und einem Polyarylatoligomer, aufweisend Struktureinheiten VII, und die Mischung der Pulver wird dann unter Festphasenpolymerisationsbedingungen zur Reaktion gebracht, um Blockcopolycarbonate zu ergeben.

[0063] Die Festphasenpolymerisationsbedingungen, die gemäß erfindungsgemäßem Verfahren eingesetzt werden, beinhalten Erwärmen einer Mischung aus dem teilweise kristallinen Polycarbonatausgangsmaterial (A) mit zumindest einer polymeren Spezies (B) auf eine Temperatur zwischen etwa 100°C und etwa 240°C über einen Zeitraum von etwa 0,5 bis etwa 10 Stunden, vorzugsweise zwischen etwa 140°C und etwa 220°C, für einen Zeitraum von zwischen etwa 2 und etwa 9 Stunden. Die Festphasenpolymerisation kann in jedem Reaktionsgefäß ausgeführt werden, das für das in Kontakt bringen eines Stroms eines Inertgases mit dem Feststoff, welcher der Festphasenpolymerisation unterzogen wird, geeignet ist und für die Entfernung der Ne-

benprodukte aus der Festphasenpolymerisation. Die Nebenprodukte der Festphasenpolymerisation sind prinzipiell hydroxyaromatische Verbindungen, aufweisend zumindest einen aktivierenden Substituenten, z.B. Methylsalicylat. Die hydroxyaromatischen Nebenproduktverbindungen werden bei den Kettenwachstumsschritten gebildet, wenn z.B. die reaktiven Hydroxygruppen von Ausgangsmaterial (B) mit den aktivierten terminalen Gruppen aus Ausgangsmaterial (A) reagieren. Die Nebenprodukte der Festphasenpolymerisation können auch Diarylcarbonate, wie z.B. II und gemischte Carbonate, z.B. Phenylsalicylcarbonat, enthalten.

[0064] Gemischte Carbonate und Phenol können in den Nebenprodukten der Festphasenpolymerisation vorhanden sein, wenn Ausgangsmaterial (A) aktivierte terminale Aryloxygruppen aufweist und Ausgangsmaterial (B) terminale Phenoxygruppen aufweist, wie es der Fall ist, wenn Ausgangsmaterial (B) durch Schmelzreaktion von einem oder mehreren Diphenylestern mit einem molaren Überschuss an dihydroxyaromatischer Verbindung hergestellt wurde.

[0065] Der Festphasenpolymerisationsprozess kann entweder chargenweise oder in kontinuierlicher Art und Weise ausgeführt werden. In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform ist die feste Mischung, welche der Festphasenpolymerisation unterzogen wird, als ein festes Bett mit einem Inertgas, welches hindurchgeleitet wird, ausgebildet.

[0066] Das durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte Blockcopolymerprodukt ist typischerweise eine Multiblockcopolymer. In einigen Fällen enthalten sowohl Ausgangsmaterial (A) als auch Ausgangsmaterial (B) aufgrund des Angriffs durch eine reaktive Hydroxygruppe innere funktionelle Gruppen, z.B. die innere Carbonatgruppen von Ausgangsmaterial (A) oder die inneren Esterbindungen, die vorhanden sind, wenn Ausgangsmaterial (B) ein oligomerer Polyester ist. Reaktionen zwischen terminalen reaktiven Hydroxygruppen und inneren funktionellen Gruppen führen zu einer Reduktion der mittleren Blocklänge von einem oder mehreren der Blöcke, die in dem Blockcopolymerprodukt vorhanden sind. Unter gewissen Bedingungen kann eine vollständig zufällige Verteilung der Wiederholungseinheiten, die in dem Blockcopolymerprodukt vorhanden sind, erhalten werden. Ein wichtiges Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Möglichkeit, die Randomisierung der Struktureinheiten, die in dem Blockcopolymeren vorhanden sind, zu kontrollieren und zu beschränken. Dies wird erreicht, indem Bindungsformungsprozesse zwischen Ausgangsmaterial (A) und Ausgangsmaterial (B) favorisiert werden, basierend auf der Erhöhung der Reaktivität der terminalen Gruppen in Ausgangsmaterial (A). Demzufolge bewahrt das erfindungsgemäße Verfahren die Blocklängen des Ausgangsmaterials zu einem größeren Ausmaß, als andere Festphasenpolymerisationsverfahren es tun, bei denen dem teilweise kristallinen Polycarbonat aktivierte terminale Aryloxygruppen I fehlen. Diese Bewahrung der Blocklängen ist durch Vergleich der Blocklängen, die in dem Blockcopolymerprodukt vorhanden sind mit den Blocklängen, die erwartet werden können, wenn die Struktureinheiten des Copolymeren statistisch entlang der Polymerkette verteilt sind, quantifizierbar. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Blocklängen des Blockcopolymerprodukts zumindest 50 bis etwa 90% länger, vorzugsweise zumindest 60 bis etwa 90% länger als die korrespondierende statistische Verteilung von Struktureinheiten in einem identisch erzeugten Copolymeren.

[0067] Die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Blockcopolymere können wahlweise mit allen herkömmlichen Additiven vermischt werden, einschließlich, aber nicht eingeschränkt auf Farbstoffe, UV-Stabilisatoren, Antioxidantien, Wärmestabilisatoren und Entformungsmittel, um geformte Gegenstände zu bilden. Insbesondere ist es bevorzugt, einen Blend aus dem Blockcopolymeren und Additiven zu bilden, welche bei der Verarbeitung des Blends helfen, um den gewünschten Formgegenstand zu bilden. Der Blend kann wahlweise von etwa 0,0001 bis etwa 10 Gew.-% der gewünschten Additive, bevorzugt von etwa 0,0001 bis etwa 1,0 Gew.-% der gewünschten Additive enthalten.

[0068] Substanzen oder Additive, die zu den erfindungsgemäßen Blockcopolymeren zugegeben werden können, beinhalten, sind aber nicht eingeschränkt auf, Wärmebeständigkeitsstabilisatoren, UV-Absorber, Entformungsmittel, Antistatikmittel, Gleitmittel, Antiblockierungsmittel, Schmiermittel, Antitrübungsmittel, Färbemittel, natürliches Öl, synthetisches Öl, Wachs, organischen Füller, anorganischen Füller, sowie Mischungen davon.

[0069] Beispiele der zuvor genannten Wärmebeständigkeitsstabilisatoren beinhalten, sind aber nicht eingeschränkt auf, Phenolstabilisatoren, organische Thioetherstabilisatoren, organische Phosphidstabilisatoren, sterisch gehinderte Aminstabilisatoren, Epoxystabilisatoren, sowie Mischungen davon. Die wärmebeständigen Stabilisatoren können in der Form eines Feststoffes oder einer Flüssigkeit zugegeben werden.

[0070] Beispiele für UV-Absorber beinhalten, sind aber nicht eingeschränkt auf, Salicylsäure-UV-Absorber,

Benzophenon-UV-Absorber, Benzotriazol-UV-Absorber, Cyanoacrylat-UV-Absorber, sowie Mischungen davon.

[0071] Beispiele für Entformungsmittel beinhalten, sind aber nicht eingeschränkt auf, natürliche und synthetische Paraffine, Polyethylenwachse, Fluorkohlenstoffe und andere Kohlenwasserstoff-Entformungsmittel, Stearinsäure, Hydroxystearinsäure und andere höhere Fettsäuren, Hydroxyfettsäuren und andere Fettsäure-Entformungsmittel, Stearinsäureamid, Ethylenbisstearamid und andere Fettsäureamide, Alkylenbisfettsäureamide und andere Fettsäureamid-Entformungsmittel, Stearylalkohol, Cetylalkohol und andere aliphatische Alkohole, mehrwertige Alkohole, Polyglykole, Polyglycerine und andere alkoholische Entformungsmittel, Butylstearat, Pentaerythrittristearat und andere niedrige Alkoholester von Fettsäure, mehrwertige Alkoholester von Fettsäure, Polyglykolester von Fettsäure und andere Fettsäureester-Entformungsmittel, Silikonöl und andere Silikon-Entformungsmittel, sowie Mischungen von jedem der vorhergenannten.

[0072] Das Färbemittel kann entweder Pigmente oder Farbstoffe sein. Anorganische Färbemittel und organische Färbemittel können erfindungsgemäß getrennt oder in Kombination verwendet werden.

[0073] Die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Blockcopolymere können durch Formen des Blockcopolymers oder einem Blend des Blockcopolymers mit einem zweiten Polymer, wie z.B. Bisphenol A-Polycarbonat, durch Spritzgießen, Druckformen, Extrusionsverfahren und Lösungsgießverfahren zu den gewünschten Gegenständen umgewandelt werden. Spritzgießen ist das bevorzugte Verfahren zur Bildung des Gegenstandes. In einer Ausführungsform ist der geformte Gegenstand, der aus dem durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Blockcopolymer gebildet wird, ein Mehrschichtgegenstand. Mehrschichtgegenstände, geformt aus Blockcopolymern, aufweisend Struktureinheiten V und VI, wobei die genannten Blockcopolymere durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt werden, sind besonders gut geeignet für die Verwendung in solch unterschiedlichen Außenanwendungen wie z.B. Karosserieteile für Fahrzeuge im Freien und ähnliches.

BEISPIELE

[0074] Die folgenden Beispiele werden aufgeführt, um den Fachmann mit einer detaillierten Beschreibung auszurüsten, wie die hier beanspruchten Verfahren durchgeführt und bewertet werden, und sind nicht dazu gedacht, den Umfang dessen, was die Erfinder als ihre Erfindung ansehen, einzuschränken. Sofern nicht anders angegeben sind Teile je Gewicht, Temperatur ist in °C.

[0075] Molekulargewichte werden als zahlenmittleres (M_n) oder gewichtsmittleres (M_w) Molekulargewicht angegeben und werden bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC). Zwei GPC-Kalibrierungsverfahren werden eingesetzt. Das erste Verfahren verwendet Polycarbonat-Molekulargewichtsstandards, um eine breite Standardkalibrierungskurve zu erzeugen, anhand welcher die Polymermolekulargewichte bestimmt werden. Dieses Kalibrierungsverfahren wird verwendet, um die Molekulargewichte der Methyalsalicylat endverkappten Polycarbonatoligomere zu bestimmen, die verwendet werden, um Blockcopolycarbonate wie hier beschrieben herzustellen. Das zweite GPC-Kalibrierungsverfahren beruht auf einer Serie von Polystyrolstandards mit bekanntem Molekulargewicht, die verwendet werden, um eine Kalibrierungskurve zu erzeugen, mit welcher die Molekulargewichte der Copolyestercarbonatprodukte bestimmt werden. Dieses zweite GPC-Kalibrierungsverfahren wird auch verwendet, um die Molekulargewichte der hier beschriebenen oligomeren Polyester zu bestimmen. Wenn ein Polycarbonat durch GPC charakterisiert wird, wird allgemein angenommen, dass die Molekulargewichte, die unter Verwendung von Polycarbonatstandards erhalten werden, genauer sind als jene, die unter Verwendung von Polystyrolstandards erhalten werden. Allgemein haben Polycarbonatmolekulargewichte, die unter Verwendung eines auf Polystyrolstandard basierenden GPC-Verfahrens bestimmt wurden, M_n - und M_w -Werte, die etwa 1,5 bis etwa 2,5 mal höher liegen, als wenn die gleichen Werte unter Verwendung von Polycarbonatstandards gemessen werden. In dieser Anmeldung wird der Polymerisationsgrad (DP) von Polycarbonat- und Polyesteroligomeren unter Verwendung von NMR erhalten. Durch NMR erhaltene Werte für den Polymerisationsgrad von Polycarbonatoligomeren korrelieren allgemein gut mit den M_n -Werten, die durch GPC unter Verwendung von Polycarbonat-Molekulargewichtsstandards erhalten wurden. Die Gelpermeationschromatographie wird so ausgeführt, dass die Temperatur der Säulen etwa 25°C ist und die mobile Phase Chloroform ist.

[0076] Festphasenpolymerisationen werden wie folgt ausgeführt. Etwa 1 Gramm des Materials, das einem „Erwärmungsprotokoll unter Festphasenpolymerisationsbedingungen“ unterzogen werden soll, wird in einen 10 ml Frittentrichter gegeben, der in einem Konvektionsofen angebracht ist. Die Basis des Ofens wird mit einem Stickstoffeinlass ausgerüstet. Stickstoff, vorgeheizt durch Hindurchleiten durch etwa 16 Meter Kupferrohr-

re, die in dem Konvektionsofen enthalten ist, wird durch die Basis des Trichters durch das Material hindurch geleitet, welches der Festphasenpolymerisation unterzogen wird, und oben aus dem Trichter hinaus. Die Stickstofffließgeschwindigkeit ist etwa 2,5 Liter je Minute. Typischerweise wird die Temperatur während des Ablaufs der Festphasenpolymerisationsreaktion in einem oder mehreren Schritten von der Anfangstemperatur von etwa 140°C auf eine Endtemperatur in einem Bereich zwischen etwa 165°C und etwa 220°C angehoben. Dem Ablauf der Festphasenpolymerisationsreaktion wird gefolgt, indem periodisch dem Material in dem mit einer Fritte ausgerüsteten Trichter eine Probe entnommen wird und die Probe Differentialabtastrakalorimetrie (DSC) unterzogen wird. Das Copolyestercarbonatprodukt der Festphasenpolymerisation wird durch DSC charakterisiert, um die Glasübergangstemperatur zu bestimmen, GPC unter Verwendung von Polystyrolstandards, um die Werte von M_n und M_w zu bestimmen, und NMR um die Zusammensetzung und die Blockigkeit des Copolyestercarbonatprodukts zu bewerten. Die Copolyestercarbonatprodukte sind „Multiblockcopolyestercarbonate“, die zur Bequemlichkeit hier einfach als „Blockcopolyestercarbonate“ bezeichnet werden.

HERSTELLUNG VON METHYLSALICYLAT ENDVERKAPPTEN POLYCARBONATOLIGOMEREN

[0077] Schmelzreaktionen von Bis(methylsalicyl)carbonat mit Bisphenol A-Reaktionen werden ausgeführt in einem 500 ml oder 1000 l Glas-Batchreaktor, ausgerüstet mit einem helicalen Rührer, Destillationskopf und einem graduieren Aufnahmegefäß. Um jegliches hinzukommendes Natrium aus dem Glaswänden des Reaktors zu entfernen, wird der Reaktor für mindestens 12 Stunden mit 3 N HCl getränkt, gefolgt von Ausspülen und Eintauchen in deionisiertem Wasser (18 M Ohm) für zumindest 12 Stunden. Der Reaktor wird dann vor der Verwendung über Nacht in einem Ofen getrocknet. Der Reaktor wird mittels eines Fließbett-Sandbads mit einem PID-Kontroller geheizt. Die Badtemperatur wird in der Nähe der Grenzfläche des Reaktors mit dem Sandbad gemessen. Der Druck über dem Reaktor wird durch eine Stickstoffblase stromab des Aufnahmekolbens kontrolliert. Der Druck wird mit einer MKS Pirani-Anzeige gemessen.

Beispiel 1

[0078] Amorphes Methylsalicyl endverkapptes Polycarbonat wird hergestellt wie folgt. Der Reaktor wird mit 150 Gramm (0,6571 mol) festem Bisphenol A (BPA) und 243,6 Gram (0,7368 mol) festem Bis(methylsalicyl)carbonat (BMSC) beladen, so dass das molare Verhältnis von BMSC zu BPA am Ausgangspunkt der Reaktion etwa 1,12 ist. Tetrabutylphosphoniumacetat-Cokatalysator wird in einer Menge zugegeben, die zu $2,5 \times 10^{-4}$ mol Cokatalysator je mol BPA korrespondiert. Der Katalysator, EDTA-Magnesiumdinatriumsalz, wird in einer Menge zugegeben, die zu $1,0 \times 10^{-6}$ mol Katalysator je mol BPA korrespondiert. Der Reaktor wird verschlossen und die Atmosphäre wird dreimal mit Stickstoff ausgetauscht. Folgend auf den letzten Stickstoffaustausch wird der Druck in dem Reaktor auf zwischen etwa 5 und etwa 15 mmHg gebracht. In einer ersten Stufe wird der Reaktor in ein fluidisiertes Bad bei 170°C eingetaucht. Nach fünf Minuten wird Rühren mit einer Geschwindigkeit von 60 Upm begonnen. Nach weiteren zehn bis fünfzehn Minuten sind die Reaktanten vollständig geschmolzen und die Rührgeschwindigkeit wird auf 200 Upm erhöht. Die Reaktionsmischung wird gerührt und erwärmt, während freigesetztes Methylsalicylat in dem Aufnahmegefäß gesammelt wird. Zwischen etwa 90 und etwa 95% der theoretischen Menge (basierend auf vollständiger Reaktion zwischen BPA und dem BMSC) des Methylsalicylat-Nebenprodukts wird bei 170°C entfernt. Die Badtemperatur wird dann über eine Serie von Temperaturstufen auf 210°C, 240°C und 270°C erhöht und die Reaktionsmischung wird 20 Minuten bei jeder Stufe gerührt. Während der letzten beiden Stufen (240°C und 270°C) wird der Druck über der Reaktionsmischung auf etwa 1 Torr oder weniger reduziert. Das Reaktionsgefäß wird dann aus dem Sandbad entfernt und das Gefäß wird leicht mit Stickstoffgas gespült. Das amorphe oligomere Produkt wird entnommen und es wird festgestellt, dass es $M_w = 4820$ und $M_n = 2138$ hat, gemessen mit GPC unter Verwendung eines Polycarbonat-Molekulargewichtsstandards. Die prozentuale Endverkapung ist 99%.

[0079] Beispiele 2–6 stellen analog hergestellte amorphe Methylsalicyl endverkappte Polycarbonatoligomere dar. Daten für oligomere Polycarbonate der Beispiele 2–6 sind in Tabelle 1 gesammelt.

TABELLE 1 AMORPHE METHYLSALICYL ENDVERKAPPTE OLIGOMERE

Beispiel	BMSC/BPA	Mw	Mn	[OH]	EC(%)
2	1,042	12906	5697	109	98,2
3	1,052	10853	4973	96	98,6
4	1,064	9547	3871	189	97,9
5	1,087	6885	3134	0	100
6	1,136	4376	2013	0	100

Beispiele 7–10

[0080] Kristalline oligomere Polycarbonate, enthaltend Methylsalicylendgruppen, werden analog hergestellt. Der Reaktor wird mit festem BPA (150 g oder 300 g, 0,6571 oder 1,3141 mol) und festem BMSC beladen, so dass das molare Verhältnis von BMSC zu BPA am Beginn der Reaktion zwischen etwa 1,00 und etwa 1,15 ist. Katalysatoridentitäten und -mengen sind die gleichen wie in Beispiel 1 verwendet. Der Reaktor wird verschlossen und die Atmosphäre wird dreimal mit Stickstoff ausgetauscht. Folgend auf den letzten Stickstoffaustausch wird der Druck in dem Reaktor auf zwischen etwa 5 und etwa 15 mmHg gebracht. In einer ersten Stufe wird der Reaktor in ein fluidisiertes Bad mit 170°C eingetaucht. Nach fünf Minuten wird das Rühren mit einer Geschwindigkeit von 60 Upm begonnen. Nach weiteren zehn bis fünfzehn Minuten sind die Reaktanten vollständig geschmolzen und die Rührgeschwindigkeit wird auf 200 Upm erhöht. Die Reaktionsmischung wird gerührt und erhitzt, während freigesetztes Methylsalicylat in dem Aufnahmegefäß gesammelt wird. Um niedrig molekulargewichtige kristalline Oligomere zu erhalten wird Methylsalicylat aus dem Reaktionsgefäß abdestilliert, bis zwischen etwa 90 und etwa 95% der theoretischen Menge (basierend auf vollständiger Reaktion zwischen BPA und dem BMSC) des Methylsalicylat-Nebenprodukts entfernt wurden. Das Reaktionsgefäß wird dann aus dem Sandbad entfernt und das Gefäß wird leicht mit Stickstoffgas gespült. Beim Abkühlen wird beobachtet, dass sich das kristalline oligomere Produkt zusammenzieht und bricht. Das abgekühlte kristalline Produkt wird leicht aus dem Reaktor herausgegossen. Daten für durch dieses Verfahren hergestellte kristalline Methylsalicyl endverkappte Polycarbonatoligomere sind in Tabelle 2 gesammelt.

TABELLE 2 KRISTALLINE METHYLSALICYL ENDVERKAPPTE OLIGOMERE

Beispiel	BMSC/BPA	Mw	Mn	[OH]	EC(%)	% Krist.
7	1,05	9400	4017	778	90,8	22
8	1,03	12864	6026	1017	82,0	31
9	1,02	15486	6553	1025	80,2	30
10	1,017	16035	7021	959	80,2	30

[0081] In Tabellen 1 und 2 stellt das Verhältnis „BMSC/BPA“ das Molverhältnis von Bis(methylsalicyl)carbonat zu eingesetztem Bisphenol A dar. Das Symbol „[OH]“ ist in Teilen je Million (ppm) ausgedrückt und stellt die Konzentration von freien Hydroxylgruppen dar, die in dem Polycarbonatprodukt gefunden werden. Die freie Hydroxylgruppenkonzentration wird bestimmt durch quantitative Infrarotspektroskopie. „EC(%)“ stellt den Prozentanteil an Polymerkettenenden dar, die nicht in einer Hydroxylgruppe enden. Salicylendgruppen werden bestimmt durch HPLC-Analyse nach Produktsolvolyse. Die Bezeichnung „% Krist.“ repräsentiert die prozentuale Kristallinität des Polycarbonatprodukts und wird bestimmt durch Differentialabtauskalorimetrie.

HERSTELLUNG VON HYDROXY TERMINIERTEN POLYESTEROLIGOMEREN

Beispiel 11

[0082] In einen Glasreaktor, ausgerüstet mit einem mechanischen Rührer, Dean-Stark-Falle mit Vigreuxkolonne und Vakuumanschluss werden Resorcin (3,03 g, 0,0275 mol), Diphenylisophthalat (3,98 g, 0,0125 mol),

Diphenylterephthalat (3,98 g, 0,0125 mol), Lithiumhydroxid (2,2 Milligramm [mg]) und Tetramethylammoniumhydroxid (10 Mikroliter einer 25 Gew.-%igen Lösung) hineingegeben. Eine Stickstoffatmosphäre wird hergestellt (3 Vakuumpülungen) und langsames Rühren begonnen. Der Reaktor wird in ein Salzbad abgesenkt, das auf etwa 200°C eingestellt ist. Nach 15 Minuten wird der Druck auf 100 Torr reduziert. Dieser Druck und Temperatur werden für 45 Minuten aufrecht erhalten, während welcher Zeit etwa 1 ml Phenol gesammelt wird. Der Druck wird dann auf 50 Torr verringert und 60 Minuten gehalten, wobei weitere 1 ml Phenol gesammelt werden. Die Temperatur wird dann auf 220°C erhöht und nach 60 Minuten werden weitere 1,2 ml Phenol erhalten. Für die nächsten 30 Minuten wird der Reaktor bei 220°C und 25 Torr gehalten. Letztendlich wird die Temperatur auf 240°C erhöht und volles Vakuum 45 Minuten angelegt, wobei die Endmenge an Phenol etwa 3,5 ml ist (80% der Theorie). Das viskose, bernsteinfarbige Material wird auf eine Aluminiumpfanne gegossen, was 4,5 Gramm oligomeres hydroxyterminiertes Polyesterprodukt ergibt. GPC-Analyse zeigt ein M_w von 8026. Die T_g des Materials ist 112°C. Oligomere hydroxyterminierte Polyester, aufweisend Struktureinheiten, die aus Resorcin, Isophthalsäure und Terephthalsäure oder ihren Derivaten erhalten wurden, werden als „ITR-Oligomere“ bezeichnet.

[0083] Eine Serie von oligomeren hydroxyterminierten Polyestern aus den Beispielen 12–19 wird durch die Schmelzreaktion von Resorcin mit einer 1:1-Mischung von Diphenylisophthalat und Diphenylterephthalat gemäß dem in Beispiel 11 beschriebenen Verfahren hergestellt. Daten für die oligomeren hydroxyterminierten Polyester der Beispiele 11–19 sind in Tabelle 3 gesammelt. Werte für das gewichtsmittlere Molekulargewicht, M_w , werden durch GPC unter Verwendung von Polystyrol Molekulargewichtsstandards bestimmt.

TABELLE 3 HYDROXY TERMINIERTE POLYESTEROLIGOMERE

Beispiel	M_w Oligomer ^a	% Überschuß Resorcin	% entferntes Phenol	T_g
11	8026	10	80	112°C
12	8327	10	---	115°C
13	9891	10	86	118°C
14	14400	10	93	---
15	5511	32	98	---
16	11080	10	95	---
17	1306	100	93	---
18	5209	32	95	---
19	7541	10	93	---

^a GPC-bestimmtes M_w unter Verwendung von Polystyrolstandards

BLOCKCOPOLYMERE DURCH FESTPHASENPOLYMERISATION

Beispiel 20

[0084] Eine Mischung, hergestellt aus 1,0 Gramm des amorphen Methylsalicylat endverkappten Polycarbonatoligomeren, hergestellt in Beispiel 1, ($M_w = 4820$, $M_n = 2138$) mit einem Polymerisationsgrad von etwa 8,4 und 2 g eines ITR-Oligomeren, hergestellt wie in Beispiel 11, mit einem Polymerisationsgrad (DP) von etwa 9,2, bestimmt durch quantitative ^{13}C -NMR und/oder ^{31}P -NMR des Dioxaphospholanderivats, wird in Methylenchlorid gelöst. Ethylacetat in einer Menge, korrespondierend zu etwa zweimal der Menge an Methylenchlorid, wird zugegeben, um die Mischung aus Oligomeren aus der Lösung zu kristallisieren und zu fällen. Das so gefällte Material wird von der flüssigen Phase durch Filtration abgetrennt. Die flüssige Phase wird dann eingedampft bis zur Trockne und der Rückstand wird mit dem durch Filtration gewonnenen Feststoff kombiniert. Nach Trocknen bei etwa 60°C in einem Vakuumofen über Nacht wird das erhaltene Pulver durch Differentialabwärmestromkalorimetrie (DSC) charakterisiert, was einen Glasübergang (T_g) bei etwa 100°C und zwei breite Peaks, korrespondierend zu Schmelzpunkten bei etwa 148°C bzw. 200°C, zeigt. Ein Teil dieser Mischung von teilweise kristallinem Methylsalicylat endverkapptem Polycarbonatoligomeren und ITR-Oligomer wird für die Verwen-

ung in Beispiel 21 reserviert. Ein zweiter Teil des Pulvers wird dann dem folgenden Heizprotokoll unter Festphasenpolymerisationsbedingungen unterzogen.

Stufe	Temperatur	Zeit	Gesamtzeit
1	140°C	240 Minuten	240 Minuten
2	155°C	150 Minuten	390 Minuten
3	165°C	150 Minuten	540 Minuten

[0085] Folgend auf die Festphasenpolymerisation wird das Blockcopolyestercarbonatprodukt durch DSC analysiert und zeigt, dass es eine T_g von etwa 129°C und zwei breite Peaks, korrespondierend zu Schmelzpunkten bei etwa 187°C bzw. 208°C besitzt. GPC zeigt einen einzelnen Peak mit $M_w = 28.000$ Dalton und $M_n = 9540$ Dalton unter Verwendung von Polystyrolstandards. Quantitatives ^{13}C -NMR zeigt ein Blockcopolymer mit einer mittleren Polycarbonatblocklänge von etwa 4,05 und einer mittleren Polyesterblocklänge von etwa 7.

Beispiel 21

[0086] Ein Teil der für die spätere Verwendung in Beispiel 20 reservierten Pulvermischung wird dem folgenden Heizprotokoll unter Festphasenpolymerisationsbedingungen unterzogen.

Stufe	Temperatur	Zeit	Gesamtzeit
1	140-160°C	185 Minuten	185 Minuten
2	165°C	25 Minuten	210 Minuten
3	170°C	20 Minuten	230 Minuten

[0087] GPC-Analyse des Copolyestercarbonatprodukts zeigt einen einzelnen schmalen Peak mit $M_w = 18.880$ und $M_n = 9230$ unter Verwendung von Polystyrolstandards. Quantitative ^{13}C -NMR zeigt ein Blockcopolymer mit einer mittleren Polycarbonatblocklänge von etwa 4,15 und einer mittleren Polyesterblocklänge von etwa 8,9.

Beispiel 22

[0088] Methylsalicylat endverkapptes Polycarbonatoligomer, hergestellt in Beispiel 1, ($M_w = 4820$, $M_n = 2138$, DP etwa 8,4) wird in Methylenchlorid aufgelöst und anschließend durch Zugabe von Ethylacetat in einer Menge, die zu etwa 5 mal der eingesetzten Menge an Methylenchlorid korrespondiert, gefällt. Die Fällung wird von der flüssigen Phase abfiltriert. Die flüssige Phase wird dann zur Trockne eingedampft, um einen festen Rückstand zu ergeben. Die Fällung und der feste Rückstand aus der flüssigen Phase werden dann kombiniert, um eine Mischung der Fällung und des festen Rückstandes, der durch Eindampfen der flüssigen Phase erhalten wird, zu bilden. Die Mischung wird gemahlen und dann mechanisch geschüttelt, um ein Pulver zu ergeben, das im Wesentlichen aus teilweise kristallinem Methylsalicylat endverkapptem Polycarbonatoligomer besteht. Das teilweise kristalline Methylsalicylat endverkappte Polycarbonatoligomer wird dann gemahlen und zusammen in einem Labormühlenmischer für einige Minuten mit einer gleichen Gewichtsmenge eines feinen Pulvers aus oligomerem Hydroxy terminiertem Polyester ($M_w = 8.845$ unter Verwendung von Polystyrolstandards, DP = etwa 9,2) vermischt, hergestellt unter Verwendung des Verfahrens und den Mengenverhältnissen aus Beispiel 11. Bei der Analyse durch DSC zeigt die Mischung von Oligomeren eine T_g von etwa 105°C und einen breiten Peak, der zu einer Schmelztemperatur von etwa 170°C korrespondiert. Ein Anteil wird für die Verwendung in den Beispielen 23 und 24 reserviert. Ein zweiter Anteil der Mischung wird dem folgenden Heizprotokoll unter Festphasenpolymerisationsbedingungen unterzogen.

Stufe	Temperatur	Zeit	Gesamtzeit
1	150-170°C	90 Minuten	90 Minuten
2	170°C	90 Minuten	180 Minuten
3	180°C	80 Minuten	260 Minuten
4	185°C	60 Minuten	320 Minuten
5	200°C	30 Minuten	350 Minuten
6	205°C	90 Minuten	440 Minuten

[0089] Das Copolyestercarbonatprodukt hat eine T_g von etwa 135°C und zwei breite Peaks, korrespondierend zu Schmelzpunkten bei etwa 169°C bzw. 221°C. GPC-Analyse des Produkts zeigt einen breiten Peak mit $M_w = 79.830$ und $M_n = 21.720$, unter Verwendung von Polystyrolstandards. Quantitatives ^{13}C -NMR zeigt ein blockiges Copolymer mit einer mittleren Polycarbonatblocklänge von etwa 6,7 und einer mittleren Polyesterblocklänge von etwa 8,6.

Beispiel 23

[0090] Ein Teil der teilweise kristallinen Mischung von Oligomeren, hergestellt in Beispiel 22, wird dem folgenden Heizprotokoll unter Festphasenpolymerisationsbedingungen unterzogen.

Stufe	Temperatur	Zeit	Gesamtzeit
1	160-195°C	140 Minuten	140 Minuten
2	195°C	50 Minuten	190 Minuten
3	210-215°C	25 Minuten	215 Minuten
4	215°C	80 Minuten	295 Minuten

[0091] Das Copolyestercarbonatprodukt hat eine T_g von etwa 143°C und drei breite Peaks, korrespondierend zu Schmelzpunkten bei etwa 130°C, 161°C bzw. 243°C. GPC-Analyse des Produkts zeigt einen breiten Peak mit $M_w = 73.540$ und $M_n = 24.000$ unter Verwendung von Polystyrolstandards. Quantitative ^{13}C -NMR zeigt ein blockiges Copolymer mit einer mittleren Polycarbonatblocklänge von etwa 4,25 und einer mittleren Polyesterblocklänge von etwa 6,4.

Beispiel 24

[0092] Ein Teil der teilweise kristallinen Mischung aus Oligomeren, hergestellt in Beispiel 22, wird dem folgenden Heizprotokoll unter Festphasenpolymerisationsbedingungen unterzogen.

Stufe	Temperatur	Zeit	Gesamtzeit
1	170-200°C	75 Minuten	75 Minuten
2	200°C	60 Minuten	135 Minuten

[0093] Das Copolyestercarbonatprodukt hat eine T_g von etwa 133°C und zwei breite Peaks, korrespondierend zu Schmelzpunkten bei etwa 162°C bzw. 221°C. GPC-Analyse des Produkts zeigt einen breiten Peak mit $M_w = 41.250$ und $M_n = 14.020$ unter Verwendung von Polystyrolstandards. Quantitative ^{13}C -NMR zeigt ein blockiges Copolymer mit einer mittleren Polycarbonatblocklänge von etwa 5,65 und einer mittleren Polyesterblocklänge von etwa 7.

Vergleichsbeispiel 1

[0094] Eine Probe aus amorphem, oligomerem Bisphenol A-Polycarbonatpulver, hergestellt durch die Schmelzreaktion von Bisphenol A mit Diphenylcarbonat mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht (M_w) von etwa 5.600 Dalton, einem zahlenmittleren Molekulargewicht (M_n) von etwa 2.300 Dalton (DP etwa 9,1) wird unter Verwendung von Isopropanoldämpfen gemäß des in US-Patent 6 031 063 beschriebenen Verfahrens kristallisiert. Ein teilweise kristallines oligomeres Polycarbonatpulver wird erhalten. Das teilweise kristalline oligomere Polycarbonat hat eine prozentuale Endverkappung von etwa 60%, was bedeutet, dass 60% der oligomeren Kettenenden Phenoxygruppen sind, erhalten aus Diphenylcarbonat, und etwa 40% der Kettenenden Hydroxygruppen sind. Ein Teil des teilweise kristallinen oligomeren Polycarbonats wird in einem Laboratoriumsmühlenmischer einige Minuten mit einer gleichen Gewichtsmenge eines feinen Pulvers von oligomerem hydroxyterminiertem Polyester (DP = etwa 9,2 durch ^{13}C -NMR) vermischt, hergestellt unter Verwendung des Verfahrens und der Mengenverhältnisse aus Beispiel 11. Die Mischung wird dann dem folgenden Heizprotokoll unter Festphasenpolymerisationsbedingungen unterzogen.

Stufe	Temperatur	Zeit	Gesamtzeit
1	170-200°C	75 Minuten	75 Minuten
2	200°C	60 Minuten	135 Minuten

[0095] Das aus der Festphasenpolymerisation erhaltene Produkt wird einer GPC-Analyse unterzogen, was einen breiten Peak mit $M_w = 13.020$ und $M_n = 5.080$ unter Verwendung von Polystyrolstandards ergibt. Quantitative ^{13}C -NMR zeigt ein blockiges Copolymer mit einer mittleren Polycarbonatblocklänge von etwa 2,35 und einer mittleren Polyesterblocklänge von etwa 4,3.

[0096] Die in den Beispielen 20 bis 24 präsentierten Daten veranschaulichen das erfindungsgemäße Verfahren, welches blockige Copolyestercarbonate unter milden Bedingungen zur Verfügung stellt. Vergleichsbeispiel 1 veranschaulicht die Beschränkungen von herkömmlicher Festphasenpolymerisationstechnologie für die Herstellung von Copolyestercarbonat. Daten der Beispiele 20 bis 24 und Vergleichsbeispiel 1 sind in Tabelle 4 gegeben.

Tabelle 4 Blockige Copolyestercarbonate durch SSP

Beispiel	M_w^a	M_n^a	PC-Blocklänge beobachtet ^b /% Erhalt ^c		ITR-Blocklänge beobachtet ^b /% Erhalt ^c	
20	28000	9450	4,0	47,6%	7	76,1%
21	18880	9230	4,1	48,8%	8,9	96,7%
22	79830	21720	6,7	79,8%	8,6	93,5%
23	73540	24000	4,2	50,0%	6,4	69,6%
24	41250	14020	5,6	66,7%	7	76,1%
CE-1	13020	5080	2,3	25,2%	4,3	46,7%

^a Molekulargewichte bestimmt durch GPC unter Verwendung von Polystyrolstandards. ^b Blocklängen bestimmt durch ^{13}C -NMR. ^c % Erhalt an Blocklänge im Vergleich des DP des Ausgangsolymeren zum mittleren DP des Polycarbonat- oder Polyesterblocks, der in dem Copolyestercarbonatprodukt vorhanden ist.

[0097] In den Beispielen 20 bis 24 werden zwischen etwa 70 und etwa 97% der anfängliche Polyesterblocklänge in dem Copolyestercarbonatprodukt bewahrt. Zum Beispiel ist in Beispiel 20 die mittlere Blocklänge des hydroxyterminierten ITR-Oligomeren, auch bezeichnet als sein Polymerisationsgrad (DP), etwa 9,2. Das Copolyestercarbonatprodukt, das aus der Festphasenpolymerisation folgt, beinhaltet Polyesterblöcke (ITR-Blöcke) mit einer mittleren Blocklänge von etwa 7. Demzufolge werden etwa 76% der originalen Polyesterblocklänge im Copolyestercarbonatprodukt erhalten. Vergleich der Beispiele 20 bis 24 mit Vergleichsbeispiel 1 (CE-1) offenbart nicht nur vollständigeren Erhalt der Blocklängen des oligomeren Ausgangsmaterials, sowohl von Polycarbonat als auch von Polyester, sondern auch sehr viel schnelleren Anstieg im Molekulargewicht.

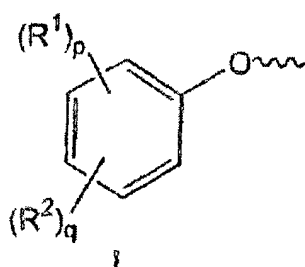
Demzufolge stellt das erfindungsgemäße Verfahren blockige Copolyestercarbonate mit wesentlichen Molekulargewichten zur Verfügung (M_w s von etwa 19.000 bis etwa 79.000 Dalton), wobei ein sehr viel mehr statistisches Copolyestercarbonat mit geringem Molekulargewicht ($M_w < 15.000$ Dalton) unter Verwendung einer herkömmlichen Festphasenpolymerisationstechnik erhalten wird (Vergleichsbeispiel 1).

[0098] Die Erfindung wurde eingehend mit besonderer Bezugnahme auf ihre bevorzugten Ausführungsformen beschrieben, wird jedoch vom Fachmann so verstanden werden, dass Variationen und Modifikationen innerhalb des Geists und des Umfangs der Erfindung bewirkt werden können.

Patentansprüche

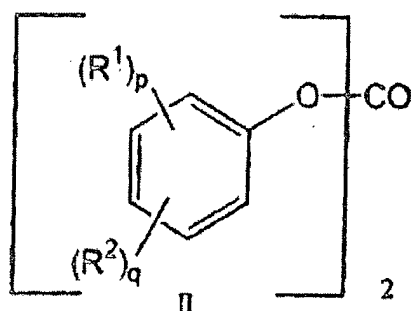
1. Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren, bei welchem Verfahren man ein partiell kristallines Polycarbonatausgangsmaterial (A), das aktivierte terminale Aryloxygruppen umfasst, mit wenigstens einer polymeren Spezies (B), die reaktive terminale Hydroxygruppen umfasst, unter Festkörperpolymerisationsbedingungen in Berührung bringt, um ein Produktblockcopolymer zu ergeben.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das partiell kristalline Polycarbonatausgangsmaterial (A) terminale Aryloxygruppen der Struktur I umfasst



worin R^1 unabhängig bei jedem Auftreten ein C_1 - C_{20} aliphatischer Rest, C_4 - C_{20} cycloaliphatischer Rest, C_4 - C_{20} aromatischer Rest ist, R^2 unabhängig bei jedem Auftreten ein Halogenatom, Nitrogruppe, Cyanogruppe, C_1 - C_{20} Alkoxy-carbonylgruppe, C_1 - C_{20} Acylgruppe, C_4 - C_{20} Cycloalkoxy-carbonylgruppe, C_6 - C_{20} Aryloxy-carbonylgruppe, C_1 - C_{20} Alkylaminocarboxylgruppe, C_2 - C_{40} Dialkylaminocarboxylgruppe oder eine C_1 - C_{20} Perfluoralkylgruppe ist; p eine ganze Zahl mit einem Wert 0 bis 4 ist, und q eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 5 ist.

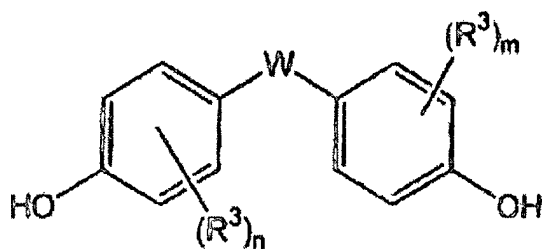
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das partiell kristalline Polycarbonatausgangsmaterial (A) Struktureinheiten umfasst, die von wenigstens einer aromatischen Dihydroxyverbindung und wenigstens einem Diarylcarbonat II abgeleitet sind.



worin R^1 unabhängig bei jedem Auftreten ein C_1 - C_{20} aliphatischer Rest, C_4 - C_{20} cycloaliphatischer Rest, C_4 - C_{20} aromatischer Rest ist; R^2 unabhängig bei jedem Auftreten ein Halogenatom, Nitrogruppe, Cyanogruppe, C_1 - C_{20} Alkoxy-carbonylgruppe, C_1 - C_{20} Acylgruppe, C_4 - C_{20} Cycloalkoxy-carbonylgruppe, C_6 - C_{20} Aryloxy-carbonylgruppe, C_1 - C_{20} Alkylaminocarboxylgruppe, C_2 - C_{40} Dialkylaminocarboxylgruppe oder eine C_1 - C_{20} Perfluoralkylgruppe ist; p eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 4 ist, und q eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 5 ist.

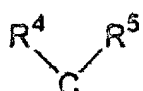
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Diarylcarbonat II ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Bis(2-methoxycarbonylphenyl)carbonat, Bis(2-ethoxycarbonylphenyl)carbonat, Bis(2-butoxycarbonylphenyl)carbonat und Bis(2,4,6-trifluorphenyl)carbonat.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die aromatische Dihydroxyverbindung ein Bisphenol mit der Struktur III ist



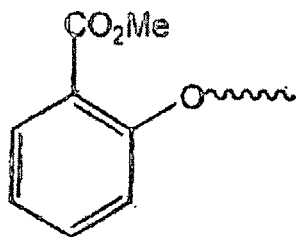
III

worin R^3 unabhängig bei jedem Auftreten ein Halogenatom, Nitrogruppe, Cyanogruppe, C_1 - C_{20} Alkylgruppe, C_4 - C_{20} Cycloalkylgruppe oder C_6 - C_{20} Arylgruppe ist; n und m unabhängig ganze Zahlen 0 bis 4 sind; und W eine Bindung, ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine SO_2 Gruppe, ein C_1 - C_{20} aliphatischer Rest, ein C_6 - C_{20} aromatischer Rest, ein C_6 - C_{20} cycloaliphatischer Rest oder die Gruppe



ist, wobei R^4 und R^5 unabhängig ein Wasserstoffatom, C_1 - C_{20} Alkylgruppe, C_4 - C_{29} Cycloalkylgruppe oder C_4 - C_{20} Arylgruppe sind; oder R^4 und R^5 zusammen einen C_4 - C_{20} cycloaliphatischen Ring bilden, der ggf. mit ein oder mehreren C_1 - C_{20} Alkyl, C_6 - C_{20} Aryl, C_5 - C_{21} Alkyl, C_5 - C_{20} Cycloalkylgruppen oder Kombinationen davon substituiert ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das partiell kristalline Polycarbonatausgangsmaterial (A) 2-Methoxycarbonylphenoxy terminale Aryloxygruppen IV umfasst



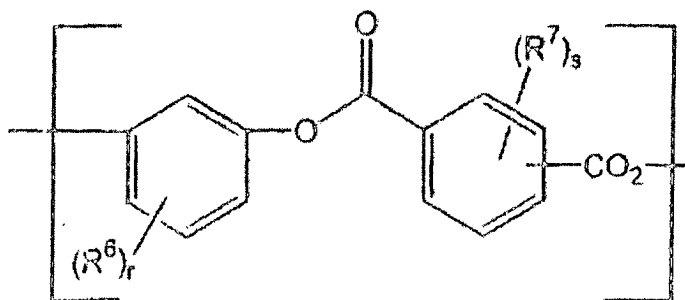
IV

und Struktureinheiten, die von Bisphenol A abgeleitet sind.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die polymere Spezies (B), welche reaktive terminale Hydroxygruppen umfasst, ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyestern, Polycarbonaten, Polyethern, Polyetherketonen, Polyethersulfonen und Polyetherimiden.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die polymere Spezies (B), die reaktive terminale Hydroxygruppen umfasst, Struktureinheiten aufweist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

(1) Polyesterstruktureinheiten entsprechend der Struktur V

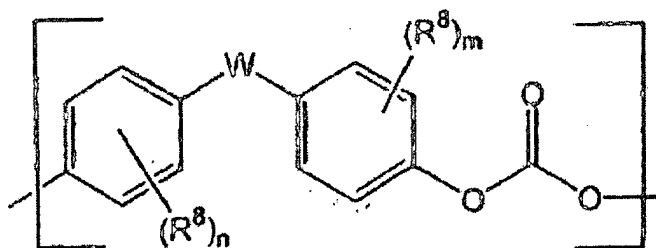


V

worin R^6 und R^7 unabhängig bei jedem Austreten ein Halogenatom, C_1 - C_{20} aliphatischer Rest, C_4 - C_{20} cyclo-

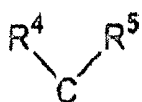
aliphatischer Rest oder ein C_4 - C_{20} aromatischer Rest sind und r und s unabhängig ganze Zahlen mit Werten von 0 bis 4 sind; und

(2) Polycarbonatstruktureinheiten entsprechend der Struktur VI



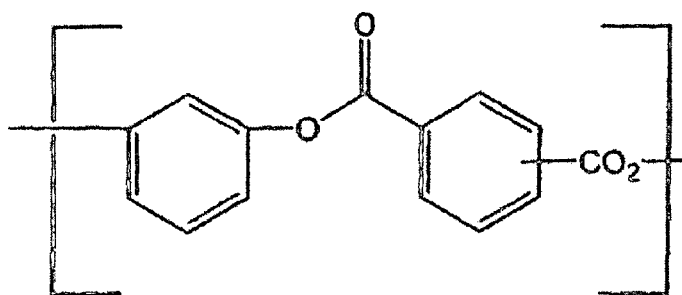
VI

worin R^8 unabhängig bei jedem Auftreten ein Halogenatom, Nitrogruppe, Cyanogruppe, C_1 - C_{20} Alkylgruppe, C_4 - C_{20} Cycloalkylgruppe oder C_6 - C_{20} Arylgruppe sind; n und m unabhängig ganze Zahlen 0 bis 4 sind; und W eine Bindung, ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine SO_2 Gruppe, ein C_1 - C_{20} aliphatischer Rest, ein C_6 - C_{20} aromatischer Rest, ein C_6 - C_{20} cycloaliphatischer Rest oder die Gruppe



sind, worin R^4 und R^5 unabhängig ein Wasserstoffatom, C_1 - C_{20} Alkylgruppe, C_4 - C_{20} Cycloalkylgruppe oder C_4 - C_{20} Arylgruppe sind; oder R^4 und R^5 zusammen einen C_4 - C_{20} cycloaliphatischen Ring bilden, der ggf. mit ein oder mehreren C_1 - C_{20} Alkyl, C_6 - C_{20} Aryl, C_5 - C_{21} Alkyl, C_5 - C_{20} Cycloalkylgruppen oder Kombinationen davon substituiert ist.

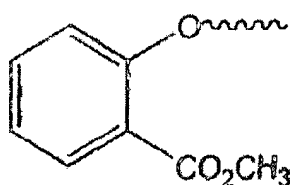
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die polymere Spezies (B), die reaktive Hydroxygruppen umfasst, ein Polyester ist, der Struktureinheiten VII aufweist



VII

und einen Polymerisationsgrad von wenigstens etwa 4 hat.

10. Verfahren zur Herstellung von Copolyestercarbonaten, bei welchem man ein partiell kristallines Bisphenol A Polycarbonat, das terminale 2-Methoxycarbonylphenoxyendgruppen IV aufweist,



IV

mit wenigstens einem Polyester, der reaktive Hydroxylgruppen aufweist, unter Festkörperpolymerisationsbedingungen in Berührung bringt, um ein Produktcopolylestercarbonat zu ergeben.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen