



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 05 385 T2** 2006.06.08

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 414 887 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 05 385.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/15364**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 731 800.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 03/010218**

(86) PCT-Anmeldetag: **13.05.2002**

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

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.05.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **03.08.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.06.2006**

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

C08G 64/14 (2006.01)

C08G 64/00 (2006.01)

C08G 64/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

911443 24.07.2001 US

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

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

(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:

**BRUNELLE, Joseph, Daniel, Burnt Hills, US;
MCCLOSKEY, Joseph, Patrick, Watervliet, US;
SMIGELSKI, Michael, Paul, Schenectady, US;
BURNELL, Brydon, Timothy, Schenectady, US;
KAILASAM, Ganesh, Evansville, US**

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

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 Erfindung betrifft die Herstellung von Polycarbonaten über die Schmelzreaktion eines Bisphenols mit einem Ester-substituierten Diarylcarbonat. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Bildung von Polycarbonaten unter milden Bedingungen mit extrem hohen Spiegeln an Produkten einer Fries Umlagerung und mit hohen Spiegeln an Endverkappung.

[0002] Polycarbonate wie Bisphenol-A Polycarbonat werden normalerweise entweder über Grenzflächen oder Schmelzpolymerisationsverfahren hergestellt. Die Reaktion eines Bisphenols wie bspw. Bisphenol A (BPA) mit Phosgen in Gegenwart von Wasser, einem Lösungsmittel, wie bspw. Methylenchlorid, einem Säureakzeptor, wie bspw. Natriumhydroxid und einem Phasentransferkatalysator, wie bspw. Triethylamin ist für die Grenzflächenmethodologie typisch. Die Reaktion von Bisphenol A mit einer Carbonateinheitenquelle, wie bspw. Diphenylcarbonat bei hohen Temperaturen in Gegenwart eines Katalysators wie Natriumhydroxid ist typisch für die zurzeit verwendeten Schmelzpolymerisationsverfahren. Jedes Verfahren wird kommerziell in großem Maßstab durchgeführt und weist jeweils signifikante Nachteile auf.

[0003] Das Grenzflächenverfahren zur Herstellung von Polycarbonaten weist einige inhärente Nachteile auf. Zunächst einmal ist es von Nachteil, ein Verfahren durchzuführen, welches die Anwesenheit von Phosgen als Reaktionsmittel erforderlich macht, wegen offensichtlichen Sicherheitsbedenken. Zweitens ist es ein Nachteil ein Verfahren durchzuführen, welche große Mengen eines organischen Lösungsmittels erfordert, da kostspielige Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden müssen, um sich gegen irgendwelche nachteiligen Umwelteinflüsse zu wappnen. Drittens macht die Grenzflächenmethode ein relativ großes Kapital- und Anlageinvestment erforderlich. Viertes ist das über das Grenzflächenverfahren hergestellte Polycarbonat anfällig für eine inkonsistente Färbung, höhere Spiegel an Partikeln und eine höheren Chloridgehalt, welcher Korrosion bewirken kann.

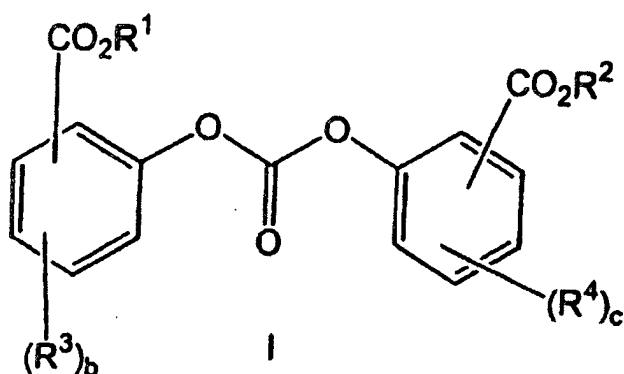
[0004] Obwohl das Schmelzverfahren die Verwendung von Phosgen oder eines Lösungsmittels, wie bspw. Methylenchlorid nicht notwendig macht, erfordert es doch hohe Temperaturen und relativ lange Reaktionszeiten. Als Resultat können bei hoher Temperatur Nebenprodukte entstehen, wie bspw. die Produkte, die über Friessche Umlagerung von Carbonateinheiten an den wachsenden Polymerketten entstehen. Die Friessche Umlagerung führt zu unerwünschtem und unkontrolliertem Verzweigen des Polymers, was die Fließeigenschaften und die Leistungsfähigkeit des Polymers negativ beeinflussen kann.

[0005] Einige Jahre zuvor wurde in U.S. Patent Nr. 4,323, 668 berichtet, dass ein Polycarbonat unter relativ milden Bedingungen durch Reaktion eines Bisphenols, wie bspw. BPA mit dem Diarylcarbonat, welches durch Reaktion von Phosgen mit Methylsalicylaten verwendet wird, gebildet werden kann. Das Verfahren verwendet relativ hohe Spiegel an Umesterungskatalysatoren wie Lithiumstearat um Polycarbonate hohen Molekulargewichts erreichbar zu machen. Hohe Beladungen mit Katalysator sind insbesondere bei Schmelzpolycarbonatreaktionen unerwünscht, da der Katalysator in den Produkt Polycarbonat nach der Reaktion verbleibt. Die Gegenwart eines Umesterungskatalysators in einem Polycarbonat kann die verwendbare Lebensspanne von Artikeln, die daraus hergestellt wurden, verkürzen, indem eine erhöhte Wasserabsorption, eine Polymerdegradation bei hohen Temperaturen und die Entfärbung gefördert wird.

[0006] Es wäre daher wünschenswert, die Menge des Katalysators zu minimieren, der in der für die Schmelzherstellung von Polycarbonat aus Bisphenolen und Estern, die mit Diarylcarbonaten substituiert ist, wie bspw. Bis-methylsalicylcarbonat erforderlich ist.

Kurze Zusammenfassung der Erfindung

[0007] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat bereit umfassend das Erhitzen eines Gemisches umfassend einen Katalysator, mindestens eine Diarylcarbonat mit Struktur I



worin R^1 und R^2 jeweils unabhängig C_1 - C_{20} Alkylreste, C_4 - C_{20} Cycloalkylreste oder C_4 - C_{20} aromatische Reste, R^3 und R^4 jeweils unabhängig an jeder Stelle des Auftretens ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine 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} Alkylsulfonylrest, C_4 - C_{20} Cycloalkylsulfonylrest, C_4 - C_{20} Arylsulfonylrest, C_1 - C_{20} Alkylsulfonylrest, C_4 - C_{20} Cycloalkylsulfonylrest, C_4 - C_{20} Arylsulfonylrest, C_1 - C_{20} Alkoxycarbonylrest, C_4 - C_{20} Cycloalkoxycarbonylrest, 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} Arylaminocarbonylradikal und C_1 - C_{20} Acylaminorest sind;

und b und c jeweils unabhängig ganze Zahlen 0–4 sind; und mindestens eine dihydroxyaromatische Verbindung, wobei der besagte Katalysator mindestens eine Quelle für Erdalkalimetallionen oder Alkalimetallionen umfasst, und mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung, quaternäre Phosphoniumverbindung oder ein Gemisch daraus, wobei die besagte Quelle an Erdalkalimetallionen oder Alkalimetallionen in einer Menge vorliegt, so dass zwischen 10^{-5} und 10^{-8} Molen Erdalkalimetallionen oder Alkalimetallionen in den Gemisch bezogen pro Mol dihydroxyaromatische Verbindung vorhanden sind, und die besagte quaternäre Ammoniumverbindung, oder quaternäre Phosphoniumverbindung oder ein Gemisch hieraus in einer Menge vorliegt zwischen $2,5 \times 10^{-3}$ und 1×10^{-6} Molen/Mol verwendeter dihydroxyaromatische Verbindungen.

[0008] Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Bildung von Polycarbonaten durch Reaktion eines Ester-substituierten Diarylcarbonats, indem der Spiegel an Friesschen Umlagerungsprodukt in dem Produktpolycarbonat weniger als 1000 Teile pro Million (ppm) ist, und der Spiegel an internen Estercarbonatbrücken in den Produktpolycarbonat weniger als 1 % der gesamten Anzahl an Molen verwendeter dihydroxyaromatische Verbindung ist, und der Spiegel an terminalen Hydroxyestergruppen in den Produktpolycarbonat weniger als 1 % der Gesamtanzahl an Molen verwendeter dihydroxyaromatische Verbindung ist.

Detallierte Beschreibung der Erfindung

[0009] Die vorliegende Erfindung kann leichter verstanden werden durch Bezugnahme auf die folgende detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsbeispiele der Erfindung und der hierin eingeschlossenen Beispiele. In der folgenden Beschreibung und den Ansprüchen, die folgen, wird auf eine Reihe von Ausdrücken mit dem wie folgt definierten Bedeutungen Bezug genommen:

Die Singularformen „ein“, „ein“ und „die“ umfassen Mehrzahlbezüge solange der Kontext nicht eindeutig Anderes ergibt.

[0010] „Optional“ oder „ggf.“ bedeutet, dass das nachfolgend beschriebene Vorkommnis oder Umstand aufgetreten sein kann oder nicht, und dass die Beschreibung Beispiele umfasst, bei denen das Vorkommnis vorkommt und Beispiele, wo nicht.

[0011] Wie vorliegend verwendet, bezieht sich der Ausdruck „Polycarbonat“ auf Polycarbonate, die Struktureinheiten von einer oder mehrerer dihydroxyaromatische Verbindungen umfassen, und schließen Copolycarbonate und Polyesterpolycarbonate ein.

[0012] Wie vorliegend verwendet, betrifft der Ausdruck „Schmelzpolycarbonate“ ein Polycarbonat, welches über Umesterung eines Diarylcarbonats mit einer dihydroxyaromatischen Verbindung hergestellt wurde.

[0013] „BPA“ wird vorliegend als Bisphenol A oder 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan definiert.

[0014] „Katalysatorsystem“, wie vorliegend verwendet, betrifft den Katalysator oder die Katalysatoren, die die

Umesterung des Bisphenols mit dem Diarylcarbonat in dem Schmelzverfahren katalysieren.

[0015] Die Ausdrücke „Bisphenol“, „Diphenol“ und „zweiwertiges Phenol“ wie vorliegend verwendet sind Synonyme.

[0016] „Katalytisch wirksame Menge“ betrifft die Menge des Katalysators, bei dem eine Katalyse auftritt.

[0017] Wie vorliegend verwendet wird der Ausdruck „Fries Produkt“ als Struktureinheit des Produkts Polycarbonat definiert, welches nach Hydrolyse des Produkts Polycarbonat eine carboxysubstituierte dihydroxyaromatische Verbindung bereitstellt, welche benachbart zu einer oder beider der Hydroxygruppen der besagten carboxysubstituierten dihydroxyaromatischen Verbindung trägt. Bei einem Bisphenol A Polycarbonat, welches über ein Schmelzreaktionsverfahren hergestellt wird, bei der eine Friessche Umlagerungsreaktion auftritt, sind bspw. unter den Fries-Produkten des Produkts Polycarbonat solche Struktureinheiten, bspw. Struktur VIII unten, welche nach vollständiger Hydrolyse des Produkt Polycarbonats 2-Carboxy-Bisphenol A bereitstellen.

[0018] Die Ausdrücke „Fries Produkte“ und „Fries Gruppe“ werden austauschbar vorliegend verwendet.

[0019] Die Ausdrücke „Friessche Reaktion“ und „Friessche Umlagerung“ werden vorliegend austauschbar verwendet.

[0020] Wie vorliegend verwendet bezieht sich der Ausdruck „aliphatischer Rest“ auf einen Rest mit einer Valenz von mindestens 1, umfassend eine lineare oder verzweigte Anordnung von Atomen, welche nicht zyklisch ist. Die Anordnung kann Heteroatome, wie Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff umfassen, oder kann ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen. Beispiele für aliphatische Reste umfassen Methyl, Methylen, Ethyl, Ethylen, Hexyl, Hexamethylen und ähnliches.

[0021] Wie vorliegend verwendet betrifft der Ausdruck „aromatischer Rest“ einen Rest mit einer Valenz von mindestens eins, umfassend mindestens eine aromatische Gruppe. Beispiele für aromatische Reste umfassen Phenyl, Pyridyl, Furanyl, Thienyl, Naphthyl, Phenylen und Biphenyl. Der Ausdruck umfasst Gruppen, die sowohl aromatische als auch aliphatische Verbindungen enthalten, bspw. eine Benzylgruppe.

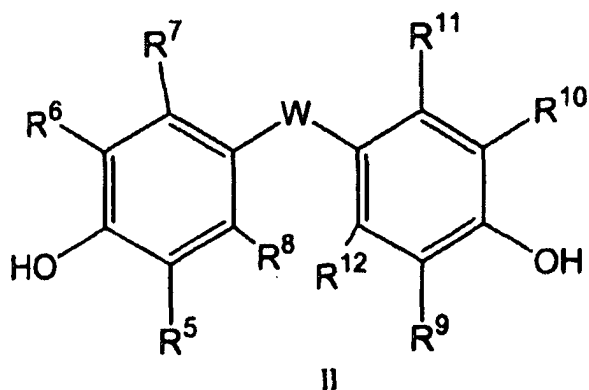
[0022] Wie vorliegend verwendet bezieht sich der Ausdruck „cycloaliphatischer Rest“ auf einen Rest mit einer Valenz von mindestens eins umfassend eine Anordnung von Atomen, die zyklisch, aber nicht aromatisch sind. Die Anordnung kann Heteroatome wie Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff umfassen oder kann ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut sein. Beispiele für cycloaliphatische Rest umfassen Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Tetrahydrofuranyl und ähnliches.

[0023] In der vorliegenden Erfindung wurde entdeckt, dass extrem geringe Spiegel an Katalysator verwendet werden können, um unter Verwendung der Schmelzreaktion eines mit Ester substituierten Diarylcarbonats mit einem Bisphenolpolycarbonat herzustellen. Die Verwendung von sehr geringen Katalysatorbeladungen ist aus mindestens zwei Gesichtspunkten wünschenswert. Erstens tendiert die Verwendung von geringen Spiegeln an Katalysator während der Schmelzpolymerisierung dazu, die Bildung von unerwünschten Friesschen Umlagerungsprodukten zu unterdrücken. Zweitens ist die Minimierung verbleibenden Katalysators, welcher in den Polymer vorhanden ist, wünschenswert, da diese Anwesenheit in den Polymer dazu tendiert, die Dauer der Nutzbarkeit, von Artikeln die daraus hergestellt sind durch erhöhte Wasserabsorption, erniedrigte thermische Stabilität und dem Fördern der Entfärbung zu verringern. Das erfindungsgemäß hergestellte Polycarbonat ist frei von Friesschen Umlagerungsprodukten oder enthält nicht nachweisbare Spiegel daran. Darüber hinaus ist in Abwesenheit eines zugefügten exogenen monofunktionellen Phenols das Produktpolycarbonat zu hohen Graden endverkappt mit weniger als 50% der Endgruppen als freie Hydroxylgruppen. Wird ein exogenes monofunktionales Phenol zu dem Polymerisationsgemisch zugefügt werden, werden hohe Spiegel an Einbau des besagten Phenols beobachtet. Auf diese Weise können sowohl die Identität der Polymerendgruppen als auch das Molekulargewicht des Polymers in der Schmelzreaktion kontrolliert werden.

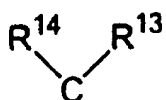
[0024] In den erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Ester-substituiertes Diarylcarbonat mit der Struktur I unter Schmelzreaktionsbedingungen mit mindestens einer dihydroxyaromatische n Verbindung in Gegenwart von mindestens einer Quelle eines Erdalkali und oder eines Alkalimetallions oder einer organischen Ammoniumverbindung oder einer organischen Phosphorverbindung oder einer Kombination hiervon zur Reaktion gebracht. Ester-substituierte Diarylcarbonate I sind bspw. Bis-methylsalicylcarbonat (CAS Eintragsnummer 82091-12-1), Bis-Ethylsalicylcarbonat, Bis-propylsalicylcarbonat, Bis-butylsalicylcarbonat, Bis-benzylsalicylcarbonat, Bis-methyl-4-chlorsalicylcarbonat und ähnliches. Typischerweise wird Bis-methylsalicylcarbonat be-

vorzugt.

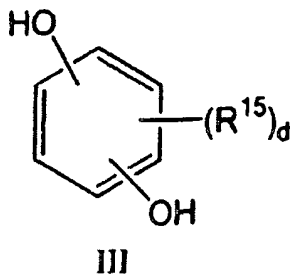
[0025] Die dihydroxyaromatischen Verbindungen der vorliegenden Erfindung werden von der Gruppe bestehend aus Bisphenolen mit der Struktur II ausgewählt,



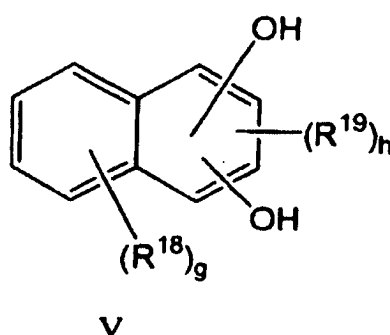
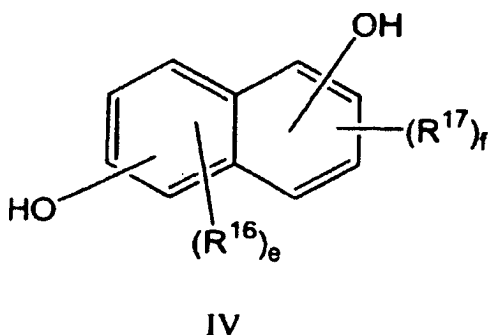
worin R^5 - R^{12} jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Nitrogruppe, eine Cyanogruppe, ein C_1 - C_{20} Alkylrest, C_4 - C_{20} Cycloalkylrest oder C_6 - C_{20} Arylrest sind; W eine Bindung ist, ein Sauerstoffatom ist, ein Schwefelatom, eine SO_2 -Gruppe, ein C_6 - C_{20} aromatischer Rest, ein C_6 - C_{20} cycloaliphatischer Rest ist oder die Gruppe



worin R^{13} und R^{14} jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein C_1 - C_{20} Alkylrest, ein C_4 - C_{20} Cycloalkylrest, oder ein C_4 - C_{20} Arylrest sind, oder R^{13} und R^{14} zusammen einen C_4 - C_{20} cycloaliphatischen Ring bilden, welcher ggf. durch ein oder mehrere aus C_1 - C_{20} Alkyl, C_6 - C_{20} Aryl, C_5 - C_{21} Alkyl, C_5 - C_{20} Cycloalkyl-Gruppen oder eine Kombination davon substituiert ist; Dihydroxybenzolen mit der Struktur III



worin R^{15} unabhängig bei jedem Auftreten ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Nitrogruppe, eine Cyanogruppe, ein C_1 - C_{20} Alkylrest, ein C_4 - C_{20} Cycloalkylrest, C_4 - C_{20} Arylrest ist, und d eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist; und Dihydroxynaphthalene mit Strukturen IV und V



worin R^{16} , R^{17} , R^{18} und R^{19} jeweils unabhängig voneinander an jeder Stelle des Auftretens ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Nitrogruppe, eine Cyanogruppe, ein C_1 - C_{20} Alkylrest, ein C_4 - C_{20} Cycloalkylrest, C_4 - C_{20} Arylrest sind; e und f ganze Zahlen von 0 bis 3 sind, g eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist und h eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist;

Geeignete Bisphenole II sind bspw. 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-phenyl)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-brom-5-phenyl-4-hydroxyphenyl)propan; 2,2-bis(3,5-disopropyl-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; 1,01-bis(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)cyclohexan; 1,1-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)cyclohexan; 1,1-bis(3-chlor-4-hydroxy-5-methylphenyl)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-chloro-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-disopropyl-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-disopropyl-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'-diocetyl-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.

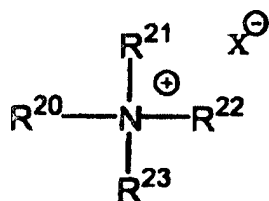
[0026] Geeignete Dihydroxybenzole III sind bspw. Hydrochinon, Resorcinol, Methylhydrochinon, Phenylhydrochinon, 4-Phenylresorcinol und 4-Methylresorcinol.

[0027] Geeignete Dihydroxynaphthalene IV sind bspw. 2,6-Dihydroxynaphthalen; 2,6-Dihydroxy-3-methylnaphthalen und 2,6-Dihydroxy-3-phenylnaphthalen.

[0028] Geeignete Dihydroxynaphthalene V sind bspw. 1,4-Dihydroxynaphthalen; 1,4-Dihydroxy-2-methylnaphthalen, 1,4-Dihydroxy-2-phenylnaphthalen und 1,3-Dihydroxynaphthalen.

[0029] Der für das erfindungsgemäße Verfahren verwendete Katalysator umfasst mindestens eine Quelle für Erdalkalimetallionen und Alkalimetallionen und mindestens eine quaternäre Stickstoffverbindung, eine quaternäre Phosphoniumverbindung oder ein Gemisch daraus, wobei die Quelle für Erdalkalimetallionen oder Alkalimetallionen in einer solchen Menge verwendet wird, dass die Menge an Erdalkalimetallionen oder Alkalimetallionen, welche in dem Reaktionsgemisch vorhanden ist, in einem Bereich zwischen 10^{-5} und 10^{-8} Mol Erdalkalimetallionen oder Alkalimetall/Mol verwendeter dihydroxyaromatische Verbindung liegt.

[0030] Die quaternäre Ammoniumverbindung ist ausgewählt aus der Gruppe von organischen Ammoniumverbindungen mit Struktur VI

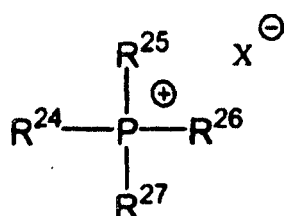


VI

[0031] Das erfindungsgemäße Anion X^- ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxid, Halogenid, Carboxylat, Sulfonat, Sulfat, Formiat, Carbonat und Bicarbonat.

[0032] Geeignete organische Ammoniumverbindungen, welche Struktur VI umfassen sind bspw. Tetramethylammoniumhydroxid, Tetrabutylammoniumhydroxid, Tetramethylammoniumacetat, Tetramethylammoniumformiat und Tetrabutylammoniumacetat.

[0033] Die quaternäre Phosphoniumverbindung wird ausgewählt aus der Gruppe aus organischen Phosphorverbindungen mit Struktur VII



VII

worin $\text{R}^{24}-\text{R}^{27}$ jeweils unabhängig voneinander ein C_1-C_{20} Alkylrest, C_4-C_{20} Cycloalkylrest oder ein C_4-C_{20} Arylrest ist, und X^- ist ein organisches oder anorganisches Anion. In einem Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung ist Anion X^- ein Anion ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxid, Halogenid, Carboxylat, Sulfonat, Sulfat, Formiat, Carbonat und Bicarbonat.

[0034] Geeignete organische Phosphorverbindungen umfassend Struktur VII sind bspw. Tetramethylphosphorhydroxid, Tetramethylphosphoracetat, Tetramethylphosphorformiat, Tetrabutylphosphorhydroxid und Tetrabutylphosphoracetat.

[0035] Falls X^- ein mehrwertiges Anion wie ein Carbonat oder Sulfat ist, soll klar sein, dass die positiven und negativen Ladungen in den Strukturen VI und VII gleichmäßig verteilt sind. Ist bspw. $\text{R}^{20}-\text{R}^{23}$ in Struktur VI jeweils Methylgruppen und X^- ein Carbonat, sollte klar sein, dass X^- ein $\frac{1}{2} (\text{CO}_3^{-2})$ darstellt.

[0036] Falls X^- ein polyvalentes Anion ist, wie bspw. Carbonat oder Sulfat, wird hiermit klargestellt, dass die positiven und negativen Ladungen in den Strukturen VI und VII gleichmäßig verteilt sind. Bspw. sind $\text{R}^{20}-\text{R}^{23}$ in Struktur VI jeweils Methylgruppen und X^- ist ein Carbonat soll klar sein, dass X^- für $\frac{1}{2} (\text{CO}_3^{-2})$ steht.

[0037] Geeignete Quellen für Erdalkalimetallionen schließen Erdalkalimetallhydroxide wie Magnesiumhydroxid und Calciumhydroxid ein. Geeignete Quellen für Alkalimetallionen umfassen Alkalimetallhydroxide wie bspw. Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid. Andere Quellen für Erdalkalimetall- und Alkalimetallionen schließen Salze von Carboxylsäuren wie Natriumacetat und Derivate von Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) wie EDTA Tetranatriumsalz und EDTA Magnesiumdinatriumsalz ein.

[0038] In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Ester-substituiertes Diarylcarbonat I, mindestens eine dihydroxyaromatische Verbindung und ein Katalysator in ein Reaktionsgefäß, welches für die Durchführung einer Schmelzpolymerisation geeignet ist, in Kontakt gebracht. Die relativen Mengen des Ester-substituierten Diarylcarbonats und der dihydroxyaromatischen Verbindung werden so gewählt, dass das molare Feld des Carbonat I zu dihydroxyaromatische Verbindung in einem Bereich zwischen 1,20 und 0,8, vorzugsweise zwischen 1,20 und 0,9 und noch mehr bevorzugt zwischen 1,05 und 1,01 liegt.

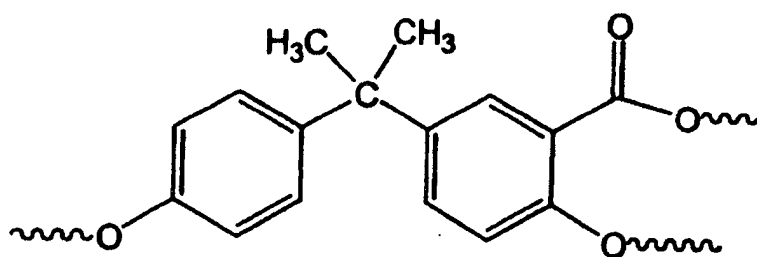
[0039] Die Menge an verwendetem Katalysators wird so gewählt, dass die Menge an Erdalkalimetallion und Alkalimetallionen, welche im Reaktionsgemisch vorhanden sind, in einem Bereich zwischen 1×10^{-5} und 1×10^{-8} , vorzugsweise zwischen 5×10^{-5} und 1×10^{-7} , noch mehr bevorzugt zwischen 5×10^{-5} und 5×10^{-7} Molen Erdalkalimetallion oder Alkalimetallion pro Mol dihydroxyaromatische Verbindung verwendet wird. Die quaternäre Stickstoffverbindung, die quaternäre Phosphoniumverbindung oder das Gemisch daraus wird in einer Menge verwendet, die $2,5 \times 10^{-3}$ und 1×10^{-6} Molen pro Mol verwendeter dihydroxyaromatische Verbindung entspricht.

[0040] Typischerweise wird das Ester-substituierte Diarylcarbonat, die mindestens eine dihydroxyaromatische Verbindung und der Katalysator in einem Reaktor vereinigt, welcher behandelt wurde, um zufällige Kontaminationen zu entfernen, die fähig sind, sowohl die Umesterung, als auch die Friessche Umlagerungsreaktion zu katalysieren, welche bei unkontrollierten Schmelzpolymerisationen von Diarylcarbonaten mit dihydroxyaromatischen Verbindungen beobachtet werden. Kontaminanten wie bspw. Natriumionen, welche am den Wänden eines mit Glas ausgekleideten Reaktors zu finden sind, sind typisch und können durch Spülen des Reaktors mit milder Säure, bspw. 3 normaler Salzsäure, gefolgt von dem Entfernen der Säure und dem Spülen des Reaktors in hochreinem Wasser, wie deionisiertes Wasser, entfernt werden.

[0041] In einem Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung wird ein Reaktor mit einem Ester-substituierten Diarylcarbonat, wie bspw. Bis-methylsalicylcarbonat, mindestens einer dihydroxyaromatischen Verbindung, wie BPA und einem Alkalimetallion-umfassenden Katalysator, wie bspw. Natriumhydroxid und einer quaternären Stickstoffverbindung, wie bspw. Tetramethylammoniumhydroxid oder einer quaternären Phosphoniumverbindung wie bspw. Tetrabutylphosphoracetat beladen, und der Reaktor wird mit einem inerten Gas wie Stickstoff oder Helium gespült. Der Reaktor wird dann auf eine Temperatur im Bereich zwischen 100°C und 340°C , vorzugsweise zwischen 100°C und 280°C und noch mehr bevorzugt zwischen 140°C und 240°C für eine Dauer von 0,25 bis 5 Stunden, vorzugsweise von 0,25 bis 3 Stunden und noch mehr bevorzugt von 0,25 Stunden bis 1,25 Stunden erhitzt. Während das Reaktionsgemisch erhitzt wird, wird der Druck über dem Reaktionsgemisch schrittweise vom Umgebungsdruck bis zu einem Enddruck im Bereich zwischen 0,001 mmHg und 400 mmHg, vorzugsweise 0,01 mmHg und 100 mmHg und noch mehr bevorzugt 0,1 mmHg und 10 mmHg reduziert.

[0042] Die Kontrolle des Drucks über dem Reaktionsgemisch erlaubt die aufeinander folgende Entfernung des phenolischen Nebenproduktes, welches gebildet wird, wenn die dihydroxyaromatische Verbindung mit einem Molekül, welches fähig ist, ein phenolisches Nebenprodukt freizusetzen, bspw. Bis-methylsalicylcarbonat oder eine wachsende Polymerkette, welche mit einem Methylsalicylgruppe verkappt ist, umgeestert wird. Wie oben angegeben kann die Reaktion bei einem unter dem Umgebungsdruck liegenden Druck durchgeführt werden. In einem alternativen Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung kann die Reaktion bei leicht erhöhtem Druck durchgeführt werden, bspw. einem Druck in einem Bereich zwischen 1 und 2 Atmosphären.

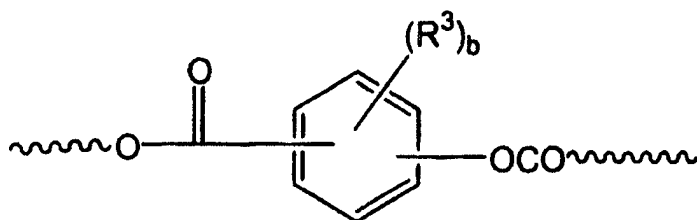
[0043] Wie angegeben, kann die Verwendung von überschüssigen Mengen an Katalysator die Struktur und die Eigenschaften eines unter Schmelzpolymerisierungsbedingungen hergestellten Polycarbonats negativ beeinflussen. Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Schmelzpolymerisation bereit, bei dem ein hochgradig effektives Katalysatorsystem Verwendung findet, welches mindestens eine Quelle von Erdalkalimetall- oder Alkalimetallionen umfasst, und eine quaternäre Stickstoffverbindung oder eine quaternäre Phosphoniumverbindung oder ein Gemisch hieraus, welches nützliche Reaktionsgeschwindigkeiten bei sehr geringen Katalysatorkonzentrationen bereitstellt, wodurch die Menge des in den Polycarbonat verbleibenden Restkatalysators minimiert wird. Das Begrenzen der Menge des verwendeten Katalysators entsprechend des erfindungsgemäßen Verfahrens stellt außerdem ein neues und nützliches Mittel zur Kontrolle der Strukturintegrität des Produkts Polycarbonat bereit. Daher stellt das erfindungsgemäße Verfahren ein Produktpolycarbonat mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts bestimmt über Gelpermeationschromatographie in einem Bereich zwischen 10.000 und 100.000 Daltons, vorzugsweise zwischen 15.000 und 60.000 Daltons und ganz besonders bevorzugt zwischen 15.000 und 50.000 Daltons bereit, wobei dieses Produktpolycarbonat weniger als 1000, vorzugsweise weniger als 500 und noch mehr bevorzugt weniger als 100 Teile pro Million (ppm) Fries-Produkt aufweist. Struktur VIII unten zeigt



VIII

die Fries-Produkt-Struktur, welche in einem Polycarbonat hergestellt aus Bisphenol A vorhanden ist. Wie angezeigt, kann das Fries-Produkt als eine Stelle für die Polymerverzweigung dienen, wobei die Wellenlinien Polymerkettenstruktur anzeigen.

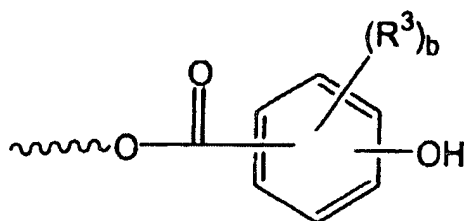
[0044] Eine solche ungewünschte Struktureigenschaft weist die Struktur IX auf, und wird interne Ester-Carbonatverbindung genannt. Es wird angenommen, dass Struktur IX über die Reaktion eines Ester-substituierten Phenols-Beiproduktes bspw. Methylsalicylat auftritt, an dessen Estercarbonylgruppen mit einer dihydroxyaromatischen Verbindung oder einer Hydroxygruppe einer wachsenden Polymerkette. Die weitere Reaktion der Ester-substituierten phenolischen Hydroxygruppe führt zu der Bildung einer Kohlenstoffbindung. Daher kann das Ester-substituierte Phenolnebenprodukt einen



IX

[0045] Reaktion eines Ester-substituierten Diarylcarbonats mit einer dihydroxyaromatischen Verbindung in die Hauptkette eines linearen Polycarbonats eingebaut sein. Die Gegenwart von unkontrollierten Mengen von Estercarbonatbindungen in der Polycarbonatpolymerkette ist nicht wünschenswert.

[0046] Eine andere unerwünschte Struktureigenschaft, die in Schmelzpolymerisationsreaktionen zwischen Ester-substituierten Polycarbonaten und dihydroxyaromatischen Verbindungen auftritt, schließt die Ester-verknüpfte endständige Gruppe mit Struktur X ein, welche drei Hydroxylgruppen aufweist.



X

[0047] Es wird angenommen, dass die Struktur X auf gleiche Art und Weise gebildet wird wie Struktur IX, jedoch ohne die weitere Reaktion der Ester-substituierten phenolischen Hydroxygruppe. Die Gegenwart von unkontrollierten Mengen an Hydroxy-terminierten Gruppen, wie X ist nicht wünschenswert. In Struktur VIII, IX und X zeigen die Wellenlinien, die wie folgt aussehend

~~~~~

die Struktur des Produktpolycarbonatpolymerkette dar.

**[0048]** Die vorliegende Erfindung stellt in scharfem Kontrast zu bekannten Verfahren zur Durchführung einer Schmelzpolymerisation eines Ester-substituierten Diarylcarbonats und einer dihydroxyaromatischen Verbind-

ung Mittel zur Begrenzung der Bildung von internen Esterkohlenstoffverbindungen mit Struktur IX und auch Ester-verbundenen endständigen Gruppen mit Struktur X während der Schmelzpolymerisation bereit. In einem unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Produktpolycarbonats sind daher Strukturen IX und X, falls vorhanden, stellen sie weniger als 1 Mol% der gesamten Menge aller Struktureinheiten, welche in dem Produktpolymer welches aus dihydroxyaromatischen Verbindungen, welche als Ausgangsmaterial für die Polymersynthese verwendet wurden, erhalten wurden dar.

**[0049]** Ein zusätzlicher Vorteil des Verfahrens der vorliegenden Erfindung über frühere Verfahren zur Schmelzpolymerisation von Ester-substituierten Diarylcarbonaten und dihydroxyaromatischen Verbindungen kommt daher, dass das Produktpolymer mit Ester-substituierten Phenoxy-endgruppen verkappt ist, und ganz geringe Spiegel, weniger als 50%, bevorzugt weniger als 10% und noch mehr bevorzugt weniger als 1% Polymerkettenenden aufweist, welche freie Hydroxygruppen tragen. Die Ester-substituierten endständigen Gruppen sind ausreichend reaktiv, um deren Austausch für andere Phenole wie p-Cumylphenol zu erlauben. Daher kann nach der Schmelzpolymerisation das Produktpolycarbonat mit einem oder mehreren exogenen Phenolen behandelt werden, um ein Polycarbonat bereitzustellen in das Endgruppen eingebaut sind, welches aus dem exogenen Phenol erhalten wurden. Die Reaktion der Ester-substituierten endständigen Gruppen mit dem exogenen Phenol kann in einer ersten gebildeten Polymerschmelze oder in einem separaten Schritt erfolgen.

**[0050]** Exogenes Phenol. Die Reaktion der Ester-substituierten terminalen Endgruppen mit dem exogenen Phenol kann in einer ersten gebildeten Polymerschmelze oder in eine separate Stufe ausgeführt werden.

**[0051]** In einem Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung wird ein exogenes monofunktionales Phenol bspw. p-Cumylphenol zu Beginn der Reaktionsmischung dem Ester-substituiertem Diarylcarbonat und der dihydroxyaromatischen Verbindung zugeführt. Das Produktpolycarbonat enthält dann Endgruppen, welche aus den exogenen monofunktionalem Phenol stammen. Das exogene monofunktionale Phenol dient dabei ebenso zur Kontrolle des Molekulargewichts des Produktpolycarbonats und zur Bestimmung der Intensität der Polymerendgruppen. Das exogene monofunktionale Phenol kann in Mengen zwischen von 0,1 bis 10 Mol%, vorzugsweise von 0,5 bis 8 Mol% und noch mehr bevorzugt von 1 bis 6 Mol% bezogen auf die Gesamtanzahl Mole dihydroxyaromatische Verbindung, welche in der Polymerisation verwendet wird, zugefügt werden. Neben der katalytisch effektiven Menge, welche zugefügt wurde, um die Polymerisationsreaktion zu bewirken, ist ein zusätzlicher Katalysator nicht erforderlich. Geeignete exogene monofunktionale Phenole sind bspw. p-Cumylphenol; 2,6-Xylenol, 4-t-Butylphenol, p-Cresol; 1-Naphthol; 2-Naphthol; Cardanol, 3,5-di-t-Butylphenol, p-Nonylphenol; p-Octadecylphenol und Phenol. In alternativen Ausführungsbeispielen der vorliegenden Erfindung kann das exogene monofunktionale Phenol bei intermediären Stufen der Polymerisierung oder nach dessen Vervollständig zugefügt werden. In solchen alternativen Ausführungsbeispielen kann exogenem Phenol eine kontrollierende Wirkung auf das Molekulargewicht des Produktpolycarbonats ausüben, und wird die Identität der endständigen Gruppen des Polymers kontrollieren.

**[0052]** Die vorliegende Erfindung kann verwendet werden, um Polycarbonatprodukte herzustellen, die sehr geringe Spiegel und weniger als 1 Spurenverunreinigungen wie Eisen, Chloridion oder Natrium aufweisen. Falls solche extrem geringen Spiegel an Spurenverunreinigungen gewünscht sind, ist es ausreichend, die Erfindung unter Verwendung von Ausgangsmaterialien, Ester-substituierten Diarylcarbonaten und dihydroxyaromatische Verbindung mit entsprechend geringen Spiegeln der Spurenverunreinigung die in Frage kommen zu verwenden.

**[0053]** Bspw. die Herstellung Bisphenol A Polycarbonate zum Teil weniger als 1 ppm jeweils von Eisen, Chloridion und

**[0054]** Das erfindungsgemäße Verfahren kann als Batch oder als kontinuierliches Verfahren durchgeführt werden. Jeder beliebige Apparat kann für die Reaktion verwendet werden. Das Material und die Strukturen des erfindungsgemäß verwendbaren Reaktors sind nicht besonders begrenzt, solange der Reaktor die gewöhnliche Fähigkeit besitzt zu rühren und die Gegenwart von Hilfskatalysatoren kontrolliert werden kann. Es ist bevorzugt, wenn der Reaktor die Möglichkeit aufweist, unter Hochviskositätsbedingungen zu rühren, da die Viskosität des Reaktionssystems in späteren Stufen der Reaktion erhöht ist.

**[0055]** Polycarbonate, die erfindungsgemäß hergestellt werden, können mit konventionellen Additiven, wie Hitzestabilisierungsmitteln, Formdurchfreisetzungsmitteln und UV Stabilisierungsmitteln verblendet werden und können in verschiedene Spritzgussartikel, wie optische Scheiben, optische Linsen, Bestandteile von Automobilbeleuchtungsvorrichtungen und ähnlichem gegossen werden. Weiterhin können die erfindungsgemäß hergestellten Polycarbonate mit anderen polymeren Materialien, wie bspw. anderen Polycarbonaten, Polyester-carbona-

ten, Polyestern und Olefinpolymeren wie ABS verblendet werden.

#### Beispiele

**[0056]** Die folgenden Beispiele werden gebracht, um den Fachleuten eine detaillierte Beschreibung zu liefern, wie sie hierin beanspruchten Verfahren bewertet werden, und sollte nicht den Umfang dessen begrenzen, was die Erfinder für ihre Erfindung halten. Solange nicht anders angegeben, sind Teile, Gewichtsteile und die Temperatur mit °C angegeben.

**[0057]** Molekulargewichte werden angegeben als Zahlenmittel ( $M_n$ ) oder Gewichtsmittel ( $M_w$ ) des Molekulargewichts und werden über Gelpermeationschromatographie (GPC) Analyse bestimmt, unter Verwendung eines Polycarbonatmolekulargewichtsstandards um eine breite Standardkalibrierungskurve zu konstruieren, gegen welche die Molekulargewichte des Polymers bestimmt werden. Die Temperatur der Gelpermeationssäulen lag bei etwa 25°C und die mobile Phase war Chloroform.

**[0058]** Der Fries-Gehalt wurde über KOH Methanolyse des Harzes gemessen, und wird in Teilen pro Million (ppm) angegeben. Der Fries-Gehalt für jedes der Polycarbonate, welcher in Tabelle 1 angegeben ist, wurde wie folgt bestimmt. Zunächst wurde 0,50 g Polycarbonat in 4,0 ml THF (enthaltend p-Terphenyl als internen Standard) gelöst. Dann wurden 3,0 ml 18% KOH in Methanol dieser Lösung zugefügt. Das resultierende Gemisch wurde 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurden 1,0 ml Essigsäure zugeführt, und das Gemisch über ca. 5 Minuten gerührt. Kaliumacetatnebenprodukt wurde für eine Stunde kristallisieren gelassen. Der Feststoff wurde abgelfilert, und das resultierende Filtrat wurde über Flüssigchromatographie unter Verwendung von p-Terphenyl als interner Standard analysiert.

**[0059]** Interne Ester-Carbonat und terminale hydroxy-Ester-Gruppen wurden über  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR gemessen. Terminale Hydroxy-Ester-Gruppen wurden zunächst mit 2-Chlor-1,3,2-Dioxaphopholan (Aldrich) derivatisiert.

**[0060]** Die Schmelzpolymerisierungsreaktion wurde in einem 100 ml Glasreaktionsgefäß durchgeführt, welches angepasst für die Destillation unter Vakuum mit einer festen helikalen Nickel Schüttelvorrichtung ausgestattet war. Der Reaktor war so konfiguriert, dass das Nebenprodukt Phenol oder Methylsalicylat aus dem Reaktionsgefäß abdestilliert werden konnte und in einem gekühlten Aufnahmegefäß abkondensiert werden konnte. Vor seiner Verwendung wurde das Reaktionsgefäß mit 2N HCl 12 Stunden gespült und dann zusätzlich 12 Stunden mit deionisiertem Wasser (18-Mohm) befüllt, und über Nacht in einen Trockenofen gestellt. Die Reaktionstemperatur wurde kontrolliert, indem das Reaktionsgefäß in ein Bad mit fluidisiertem Sand getaucht wurde, welches mit einer PID-Temperaturkontrollvorrichtung ausgestattet war. Die Temperatur des Sandbads wurde an der Grenzfläche zwischen Reaktionsgefäß und Sandbad überwacht. Der Druck des Reaktionsgefäßes wurde über eine Vakuumpumpe, welche an einen Stickstoffstrom gekoppelt war, kontrolliert. Der Druckinhalt des Reaktionsgefäßes wurde über eine MKS Pirani Ventil gemessen. Natriumhydroxid (J.T. Baker,  $1 \times 10^{-6}$  Mol pro Mol Bisphenol A) und Tetramethylammoniumhydroxid (Sachen  $2,5 \times 10^{-4}$  Mol pro Mol Bisphenol A) oder Tetrabutylphosphoracetat (Sachem,  $2,5 \times 10^{-4}$  Mol pro Mol Bisphenol A) wurden als Lösungen in deionisiertem (18 Mohm) Wasser zugefügt. Mit der Variierung des Katalysatorspiegels wurde die Konzentration der Katalysatorlösung so angepasst, dass das Volumen des Wassers, welches während der Einführung des Katalysators eingefüllt wurde, konstant gehalten wurde.

#### Beispiele 1–3 und Vergleichsbeispiele 1–4

**[0061]** Der Reaktor wurde bei Umgebungstemperaturen und Umgebungsdruck mit festem Bisphenol A (General Electric Plastics Japan Ltd. 0,08761 Mol) und festem Bismethylsalicylcarbonat (0,0880–0,0916 Mol) oder festem Diphenylcarbonat (General Electric Plastics Japan Ltd. 0,0946 Mol) beladen. Manchmal wurde ein monofunktionales Phenol wie p-Cumylphenol (0,0027–0,0088 Mol) hinzugefügt, um das Molekulargewicht des Polymers zu begrenzen, um die Identität der Kettenendgruppe zu kontrollieren. Der Katalysator wurde dann in die Bisphenol A Schicht injiziert und der Reaktor wurde zusammengebaut. Das Reaktionsgefäß wurde kurz evakuiert, und Stickstoff wurde eingeführt. Dieser Schritt wurde zweimal wiederholt. Der Reaktor wurde dann in das Sandbad, welches bei 180°C gehalten wurde, abgesenkt. Nach einer Dauer von 5 Minuten begann das Rühren bei 250 rpm. Nach einer Gesamtdauer von 10 Minuten war das Reaktionsgemisch vollständig geschmolzen. Die Temperatur des Bades wurde auf 210°C für eine Dauer von 5 Minuten erhöht. Der Druck in dem Reaktor wurde dann auf einen 80 mmHg reduziert, wonach das phenolische Nebenprodukt aus der Reaktionsgefäß in das Aufnahmegefäß abzudestillieren begann. Das Reaktionsgemisch wurde bei etwa 210°C und 180 mmHg 20 Minuten belassen. Der Druck wurde dann auf 100 mmHg abgesenkt und es wurde für zu-

sätzlich 20 Minuten gerührt, nach welcher Zeit die Temperatur auf 240°C für 5 Minuten angehoben wurde. Der Druck wurde dann auf 15 mmHg abgesenkt und das Reaktionsgemisch wurde bei 240°C und 15 mmHg 20 Minuten gerührt. Die Temperatur wurde dann auf 270°C für 5 Minuten erhöht, der Druck wurde dann auf 2 mmHg abgesenkt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 270°C und 2 mmHg 10 Minuten gerührt. Die Temperatur wurde dann auf 310°C für 10 Minuten erhöht und der Druck wurde auf 1,1 mmHg abgesenkt. Das Reaktionsgemisch wurde dann bei 310°C und 1,1 mmHg 30 Minuten gerührt, wonach das Reaktionsgefäß aus dem Sandbad angehoben wurde und das geschmolzene Produktpolymer aus dem Reaktionsgefäß in ein flüssiges Stickstoffbad überführt wurde, um die Reaktion zu quenchen.

**[0062]** Die Daten für die Beispiele 1–3 und die Vergleichsbeispiel 1–5 sind in Tabelle 1 zusammengestellt und zeigen die Verwendbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens. In den Vergleichsbeispielen 1–5 und den Beispielen 1–3 wurde kein p-Cumylphenol als Kettenstoppmittel hinzugefügt.

**[0063]** Die Spalte mit der Überschrift „DAC“ zeigt, welches Diarylcarbonat verwendet wurde.

**[0064]** „DPC“ ist das in dem Vergleichsbeispiel 1 (CE-1) verwendete Diphenylcarbonat.

**[0065]** „BMSC“ bedeutet Bis-methylsalicylcarbonat.

**[0066]** Das Verhältnis „DAC/BPA“ stellt das anfängliche molare Verhältnis von Diarylcarbonat zu Bisphenol A dar, welches in der Reaktion Verwendung fand.

**[0067]** „M<sub>n</sub>“ zeigt den Zahlenmittelmolekulargewicht des Produktpolymers.

**[0068]** „Fries-Spiegel“ zeigt die Konzentration an Friesschen Umlagerungsprodukten, die im Produktpolymer vorhanden sind, an. Fries-Spiegel wurden über die komplette Solvolyse (KOH katalysierte Methanolyse) des Produktpolymers und quantitative Messung der Menge des Fries-Produkts, 2-Carboxybisphenol A (CAS Nr. 101949-49-9), welches durch HPLC vorhanden war, gemessen.

**[0069]** „EC(%)“ stellt den Prozentsatz von Polymerkettenenden, die nicht in einer Hydroxylgruppe enden, dar. Hydroxylendgruppenkonzentrationen wurden über quantitative Infrarotspektroskopie bestimmt. Phenol und Salicylendgruppen wurden über HPLC-Analyse nach Produktsolvolyse bestimmt.

Tabelle 1

Reaktion von BPA mit Diarylcarbonat (DAC)

| Beispiel          | DAC  | DAC/BPA | M <sub>n</sub> | Fries-Spiegel      | EC(%) |
|-------------------|------|---------|----------------|--------------------|-------|
| CE-1              | DPC  | 1,08    | 6250           | 946                | 41%   |
| Beispiel 1        | BMSC | 1,08    | 4293           | Nicht nachgewiesen | >99%  |
| Beispiel 2        | BMSC | 1,04    | 8499           | Nicht nachgewiesen | >99%  |
| Beispiel 3        | BMSC | 1,02    | 13762          | Nicht nachgewiesen | 98%   |
| CE-2 <sup>1</sup> | BMSC | 1,04    | 7683           | 43                 |       |
| CE-3 <sup>2</sup> | BMSC | 1,04    | 7892           | 282                |       |
| CE-4 <sup>3</sup> | BMSC | 1,04    | Gel            | 8502               |       |
| CE-5 <sup>3</sup> | BMSC | 1,0     | 5910           | 98                 | 47%   |

<sup>1</sup> Katalysator NaOH bei  $1 \times 10^{-6}$  Mol pro Mol BPA

<sup>2</sup> Katalysator war Tetrabutylphosphoniumacetat bei  $2,5 \times 10^{-4}$  Mol pro Mol BPA

<sup>3</sup> Katalysator war Lithiumstearat bei  $1 \times 10^{-3}$  Mol pro Mol BPA

**[0070]** Vergleichsbeispiel 1 zeigt die Unterschiede zwischen den Schmelzpolymerisierungszeiten von DPC und BMSC in Reaktionen mit Bisphenol A. Schmelzpolymerisation BMSC (Beispiel 1) bringt einen nicht nach-

weisbaren Spiegel an Fries-Produkt und einen sehr hohen Spiegel an Endverkappung hervor, während die Schmelzpolymerisierung unter Verwendung von DPC unter den selben Bedingungen unter Verwendung desselben Katalysators wie der in Beispiel 1 verwendet wurde, zu einem hohen Spiegel (946 ppm) an Fries-Produkt, und einem viel niedrigerem Endverkappungsspiegel führt. Die Beispiele 1–3 zeigen die Schmelzpolymerisierung von BMCS mit BPA entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren, welches ein Polycarbonat zur Verfügung stellt, welches nicht nachweisbare Spiegel an Fries-Produkt und sehr hohe Endverkappungsspiegel enthält.

**[0071]** Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren umfasst der Katalysator mindestens eine Quelle für ein Erdalkalimetallion oder ein Alkalimetallion und mindestens eine quaternäre Stickstoffverbindung, quaternäre Phosphoniumverbindung oder ein Gemisch daraus. Die Vergleichsbeispiele 2 und 3 zeigen dieses Erfordernis. In Vergleichsbeispiel 2 war die Quelle für ein Erdalkalimetallion, NaOH, vorhanden, aber keine quaternäre Stickstoffverbindung oder quaternäre Phosphoniumverbindung vorhanden. In Vergleichsbeispiel 3 war eine quaternäre Phosphoniumverbindung, Tetrabutylphosphoracetat, vorhanden, aber es war keine Erdalkalimetallionenquelle vorhanden. In beiden Beispielen wurden nachweisbare Spiegel an Friesschen Umlagerungsprodukt beobachtet.

**[0072]** Die Daten in Tabelle 1 zeigen weiterhin die Überlegenheit des erfindungsgemäßen Verfahrens über frühere Polymerisierungsverfahren unter Verwendung von BMSC. Die Vergleichsbeispiele 4 und 5 zeigen die Wirkung von der Verwendung von Lithiumstearat bei einem Spiegel ( $1 \times 10^{-3}$  Mol pro Mol BPA) wie er von dem U.S. Patent Nr. 4,323,668 gelehrt wird. Das Vergleichsbeispiel 4 wurde unter Verwendung des Protokolls welches für die Beispiele 1–3 verwendet wurde, durchgeführt und das Produktpolycarbonat zeigte zu hohe Spiegel an Friesschen Umlaufprodukt, dass das Molekulargewicht wegen des sehr hohen Grads an Verzweigung welche auftrat, nicht bestimmt werden konnte. Das Produktpolycarbonat wurde als ein Gel gewonnen, welches nicht für die Gelpermeationschromatographie aufgelöst werden konnte. Vergleichsbeispiel 5 wurde unter einem milderen Temperaturregime durchgeführt, die Maximumtemperatur war 260°C. (Siehe unten), als das Regime, welches in den Beispielen 1–3 und den Vergleichsbeispielen 1–4 verwendet wurde, dennoch enthielt das Produktpolymer signifikante Mengen an Fries-Produkt, 98 ppm.

#### Vergleichsbeispiel Nr. 5 (CE-5, Tabelle 1)

**[0073]** Das Reaktionsgefäß, welches ausgestattet und passiviert wurde, wie oben beschrieben, wurde bei Umgebungstemperaturen und Druck mit festem Bisphenol A (General Electric Plastics Japan Ltd. 0,100 Mol) und festem Bismethylsalicylcarbonat (0,100) beladen. Lithiumstearat Katalysator (Kodak,  $1 \times 10^{-3}$  Mol pro Mol Bisphenol A) wurde als Feststoff zugefügt und das Reaktionsgefäß wurde zusammengebaut. Der Reaktor wurde dann kurz evakuiert und Stickstoff wurde eingefüllt. Der Entgasungsschritt wurde 3x wiederholt. Der Reaktor wurde dann in das Sandbad, welches bei einer 50°C gehalten wurde, abgesenkt. Nach einer 5 Minutendauer wurde das Rühren bei 250 rpm begonnen. Diese Bedingungen wurden 60 Minuten beibehalten. Die Temperatur des Bades wurde dann auf 260°C erhöht. Der Druck in dem Reaktor wurde auf 10 mmHg reduziert, wonach das Methylsalicylatnebenprodukt aus dem Reaktionsgefäß in das Aufnahmegefäß abzudestillieren begann. Das Reaktionsgemisch wurde bei 260°C gehalten und bei 10 mmHg für 10 Minuten gehalten, wonach das Reaktionsgefäß aus dem Sandbad erhoben wurde, und das geschmolzene Produktpolymer aus dem Reaktionsgefäß in ein flüssiges Stickstoffbad überführt wurde, um die Reaktion zu quenchen. Das Produktpolycarbonat wurde über Gelpermeationschromatographie charakterisiert und es wurde gefunden, dass es ein Mw = 14353 und Mn = 5910 hatte. Der Spiegel an Fries-Umlagerungsprodukt wurde bei 98 ppm bestimmt.

**[0074]** Wie angegeben wurde gefunden, dass der Einbau eines exogenen Phenols, wie p-Cumylphenol in der Schmelzreaktion des Bisphenol mit einem Estersubstituierten Diarylcarbonat entsprechend des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Polycarbonat bereitstellt, welches p-Cumylphenol Endgruppen enthält. Die in Tabelle 2 zusammengestellten Daten demonstrieren die überraschende Effizienz dieser Transformation relativ zu einer analogen Reaktion der Verwendung von Diphenylcarbonat (DPC). Vergleichsbeispiel 7 zeigt die geringe Spiegel an PCP Einbau in dem Produktpolycarbonat, welches entsteht, wenn ein Gemisch aus einem Bisphenol, DPC und einem Endverkappungsmittel, p-Cumylphenol (PCP) in der Schmelze zur Reaktion gebracht werden. Im Gegensatz dazu zeigt Beispiel 5, welches erfindungsgemäß durchgeführt wurde, hohe Spiegel an PCP Einbau. In dem Polycarbonatprodukt, welches in Vergleichsbeispiel 7 gebildet wird, wurde gefunden, dass etwa die Hälfte der Endgruppen vom PCP abstammten und die andere Hälfte von Endgruppen von Phenol, bestimmt über NMR.

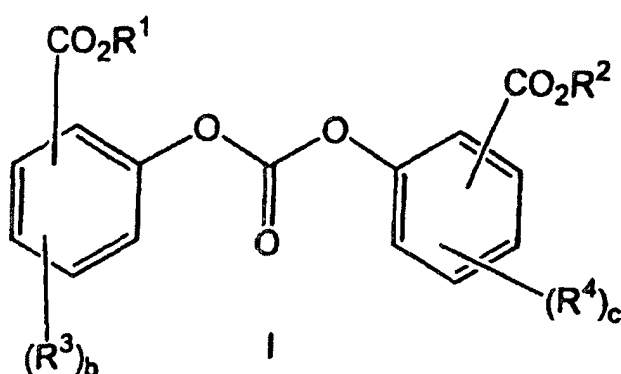
Tabelle 2

Reaktion von BPA mit DAC in der Gegenwart von PCP

| Beispiel   | DAC  | DAC/BPA | PCP  | M <sub>n</sub> | EC(%) | %PCP |
|------------|------|---------|------|----------------|-------|------|
| CE-6       | DPC  | 1,08    | --   | 6250           | 41%   | --   |
| CE-7       | DPC  | 1,08    | 3,05 | 5674           | 60%   | 25%  |
| Beispiel 4 | BMSC | 1,04    | --   | 8499           | 100%  | --   |
| Beispiel 5 | BMSC | 1,03    | 5,07 | 9744           | 99%   | 97%  |

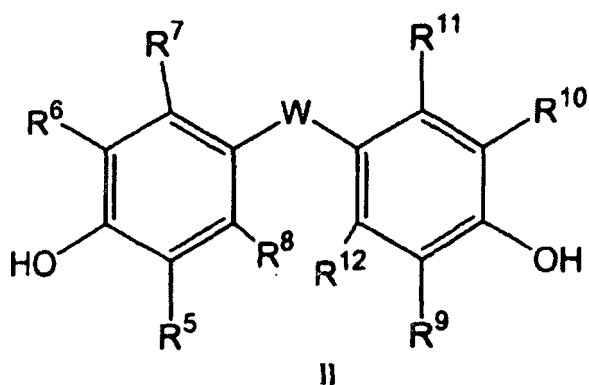
## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat, bei welchem man eine Mischung erhitzt umfassend einen Katalysator, wenigstens ein Diarylcarbonat mit der Struktur I

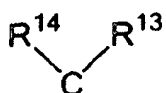


worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> Alkylreste, C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> Cycloalkylreste oder aromatische C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> Reste sind, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig bei jedem Auftreten ein Halogenatom, Cyanogruppe, Nitrogruppe, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> Alkylrest, C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> Cycloalkylrest, aromatischer C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> Rest, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> Alkoxyrest, C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> Cycloalkoxyrest, C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> Aryloxyrest, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> Alkylthioest, C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> Cycloalkylthioest, C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> Arylthioest, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> Alkylsulfinylrest, C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> Cycloalkylsulfinylrest, C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> Arylsulfinylrest, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> Alkylsulfonylrest, C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> Cycloalkylsulfonylrest, C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> Arylsulfonylrest, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> Alkoxy-carbonylrest, C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> Cycloalkoxy-carbonylrest, C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> Aryloxy-carbonylrest, C<sub>2</sub>-C<sub>60</sub> Alkylaminorest, C<sub>6</sub>-C<sub>60</sub> Cycloalkylaminorest, C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub> Arylaminorest, C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> Alkylaminocarbonylrest, C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub> Cycloalkylaminocarbonylrest, C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub> Arylaminocarbonylrest und C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> Acylaminorest sind; und b und c sind unabhängig ganze Zahlen 0-4; und wenigstens eine aromatische Dihydroxyverbindung, wobei der Katalysator wenigstens eine Quelle von Erdalkaliionen oder Alkalimetallionen umfasst, und wenigstens eine quaternäre Ammoniumverbindung, quaternäre Phosphoniumverbindung oder eine Mischung davon, wobei die Quelle von Erdalkaliionen oder Alkalimetallionen in einer solchen Menge vorhanden ist, dass zwischen 10<sup>-5</sup> und 10<sup>-8</sup> Mol Erdalkalimetallionen oder Alkalimetallionen in der Mischung pro Mol an aromatischer Dihydroxyverbindung vorhanden sind, die eingesetzt wurde, wobei die quaternäre Ammoniumverbindung, quaternäre Phosphoniumverbindung oder Mischungen daraus in einer Menge zwischen 2,5 × 10<sup>-3</sup> und 1 × 10<sup>-6</sup> Molen vorhanden ist pro Mol der aromatischen Dihydroxyverbindung, die eingesetzt wurde.

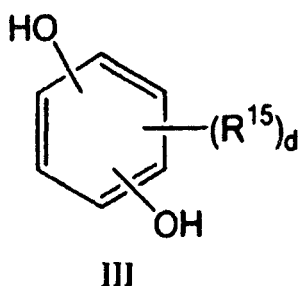
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die aromatische Dihydroxyverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Bisphenolen mit der Struktur II,



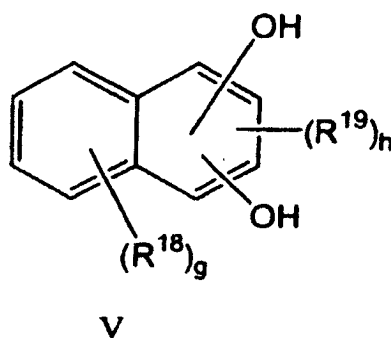
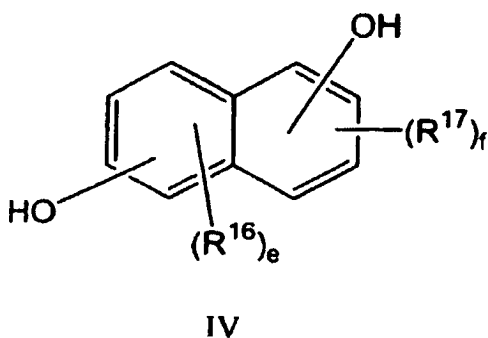
worin  $R^5$ - $R^{12}$  unabhängig ein Wasserstoffatom, Halogenatom, Nitrogruppe, Cyanogruppe,  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest,  $C_4$ - $C_{20}$  Cycloalkylrest oder  $C_6$ - $C_{20}$  Arylrest sind; W eine Bindung ist, ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine  $SO_2$ -Gruppe, ein aromatischer  $C_6$ - $C_{20}$  Rest, ein cycloaliphatischer  $C_6$ - $C_{20}$  Rest oder die Gruppe



worin  $R^{13}$  und  $R^{14}$  unabhängig ein Wasserstoffatom,  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest,  $C_4$ - $C_{20}$  Cycloalkylrest oder  $C_4$ - $C_{20}$  Arylrest sind; oder  $R^{13}$  und  $R^{14}$  zusammen einen cycloaliphatischen  $C_4$ - $C_{20}$  Ring bilden, welcher ggf. substituiert ist durch eine oder mehrere  $C_1$ - $C_{20}$  Alkyl-,  $C_6$ - $C_{20}$  Aryl-,  $C_5$ - $C_{21}$  Aralkyl-,  $C_5$ - $C_{20}$  Cycloalkyl-Gruppen oder eine Kombination davon; Dihydroxybenzole mit der Struktur III

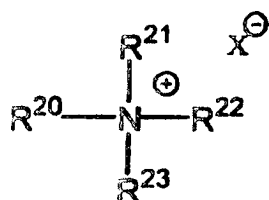


worin  $R^{15}$  unabhängig bei jedem Auftreten ein Halogenatom, Nitrogruppe, Cyanogruppe,  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest,  $C_4$ - $C_{20}$  Cycloalkylrest oder  $C_4$ - $C_{20}$  Arylrest ist; und d eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist; und Dihydroxynaphthalinen mit der Struktur IV und V



worin  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$  und  $R^{19}$  unabhängig bei jedem Auftreten ein Halogenatom, Nitrogruppe, Cyanogruppe,  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest,  $C_4$ - $C_{20}$  Cycloalkylrest,  $C_4$ - $C_{20}$  Arylrest sind; e und f ganze Zahlen sind von 0 bis 3, g eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist, und h eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist.

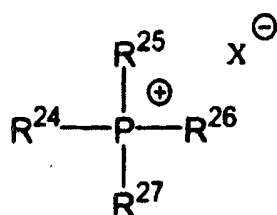
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die quaternäre Ammoniumverbindung die Struktur VI aufweist



VI

worin  $R^{20}$ - $R^{23}$  unabhängig ein  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest,  $C_4$ - $C_{20}$  Cycloalkylrest oder  $C_4$ - $C_{20}$  Arylrest sind und  $X^-$  ein organisches oder anorganisches Anion ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphoniumverbindung die Struktur VII umfasst



VII

worin  $R^{24}$ - $R^{27}$  unabhängig ein  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest,  $C_4$ - $C_{20}$  Cycloalkylrest oder ein  $C_4$ - $C_{20}$  Arylrest sind und  $X^-$  ein organisches oder anorganisches Anion ist.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Quelle von Erdalkali- oder Alkalimetallionen ein Alkalimetallhydroxid, ein Erdalkalimetallhydroxid oder eine Mischung daraus ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung auf eine Temperatur im Bereich zwischen  $100^\circ\text{C}$  und  $340^\circ\text{C}$  erhitzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Diarylcarbonat 1 Bismethylsalicylcarbonat ist.

8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Bisphenol II ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan (bisphenol-A); Bis-(4-hydroxy-3-methylphenyl)cyclohexan; 2,2-Bis-(4-hydroxy-3-methylphenyl)propan; Bis-(4-hydroxyphenyl)methan; 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)ethan; 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)butan; 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)octan; 2,2-Bis-(4-hydroxy-3-tert-butylphenyl)propan; 1,1-Bis-(4-hydroxy-3-sec-butylphenyl)propan; 2,2-Bis-(4-hydroxy-3-bromophenyl)propan; 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)cyclopentan; 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)cyclohexan; und 4,4'-Dihydroxydiphenylether.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Bisphenol-A-Polycarbonat, bei welchem man eine Mischung aus Bisphenol-A mit 0,8 bis 1,10 Moläquivalenten Bismethylsalicylcarbonat auf eine Temperatur im Bereich zwischen  $140^\circ\text{C}$  und  $240^\circ\text{C}$  erhitzt und bei einem Druck im Bereich zwischen 0,01 mmHg und 760 mmHg, in Gegenwart eines Katalysators umfassend Natriumhydroxid und eine quaternäre Ammoniumverbindung oder quaternäre Phosphoniumverbindung, wobei das Natriumhydroxid in einer Menge im Bereich zwischen  $1 \times 10^{-5}$  und  $1 \times 10^{-8}$  Molen Natriumhydroxid pro Mol Ausgangsbisphenol-A vorhanden ist, wobei die quaternäre Ammoniumverbindung oder quaternäre Phosphoniumverbindung in einer Menge zwischen  $2,5 \times 10^{-3}$  und  $2,5 \times 10^{-6}$  Molen pro Mol Ausgangs-Bisphenol-A vorhanden ist.

10. Verfahren gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Bisphenol-A-Polycarbonat, bei welchem man eine Mischung aus Bisphenol-A mit 0,8 bis 1,10 Moläquivalenten, bezogen auf die Mole an Bisphenol-A, Bismethylsalicylcarbonat erhitzt und 0,1 Mol-% bis 10 Mol-% bezogen auf die Zahl von Molen von eingesetztem Bisphenol-A, eines monofunktionalen Phenols, bei einer Temperatur im Bereich zwischen  $140^\circ\text{C}$  und  $240^\circ\text{C}$ , und einem Druck im Bereich zwischen 0,01 mmHg und 760 mmHg, in Gegenwart eines Katalysators umfassend Natriumhydroxid und eine quaternäre Ammoniumverbindung oder quaternäre Phosphoniumverbindung, wobei das Natriumhydroxid in einer Menge in einem Bereich zwischen  $1 \times 10^{-5}$  und  $1 \times 10^{-8}$  Molen Natriumhydroxid



pro Mol Ausgangsbisphenol-A vorhanden ist, wobei die quaternäre Ammoniumverbindung oder quaternäre Phosphoniumverbindung in einer Menge zwischen  $2,5 \times 10^{-3}$  und  $2,5 \times 10^{-6}$  Molen pro Mol Ausgangsbisphenol-A vorhanden ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen