

①9



Bureau voor de  
Industriële Eigendom  
Nederland

①1 1007516

①2 C OCTROOI<sup>20</sup>

②1 Aanvraag om octrooi: 1007516

⑤1 Int.Cl.<sup>6</sup>  
C08G64/06, C08G64/30

②2 Ingediend: 11.11.97

③0 Voorrang:  
11.11.96 DE 19646401

④1 Ingeschreven:  
14.05.98 I.E. 98/07

④7 Dagtekening:  
25.11.98

④5 Uitgegeven:  
01.02.99 I.E. 99/02

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

⑦2 Uitvinder(s):  
Annett König te Krefeld (DE)  
Rüdiger Plaetschke te Leverkusen (DE)  
Rolf Werhmann te Krefeld (DE)

⑦4 Gemachtigde:  
Ir. L.C. de Bruijn c.s. te 2517 KZ Den Haag.

⑤4 Werkwijze voor de bereiding van speciale copolycarbonaten door omestering in de smelt.

⑤7 De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van speciale copolycarbonaten uit dihydroxydifenylen volgens de polycarbonaat-bereidingswijze in de smelt onder toepassing van fosfoniumverbindingen als katalysatoren. Verder heeft de onderhavige uitvinding betrekking op de toepassing van deze polycarbonaten voor de vervaardiging van vormlichamen die bestand zijn tegen chemicaliën.

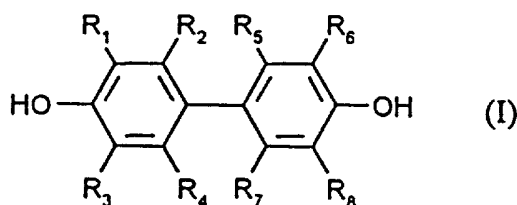
NL C 1007516

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Werkwijze voor de bereiding van speciale copolycarbonaten door om-  
estering in de smelt

Onderwerp van de onderhavige uitvinding is een werkwijze voor de  
5 bereiding van thermoplastische copolycarbonaten, die vrij zijn van  
ongewenste vertakkingen, uit  
0,1 mol% tot 35 mol%, bij voorkeur uit 10 mol% tot 30 mol% en in het  
bijzonder uit 20 mol% tot 30 mol% 4,4-dihydroxydifenyleen met de for-  
mule (I)

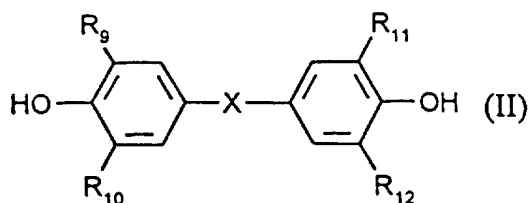
10



15

waarin  $R_1 - R_8$  onafhankelijk van elkaar H of  $C_1-C_3$  alkyl zijn, en uit  
complementaire hoeveelheden,  
dus uit 99,9 mol% tot 65 mol%, bij voorkeur uit 90 mol% tot 70 mol% en  
20 in het bijzonder uit 80 mol% tot 70 mol% andere difenolen met de for-  
mule (II)

25

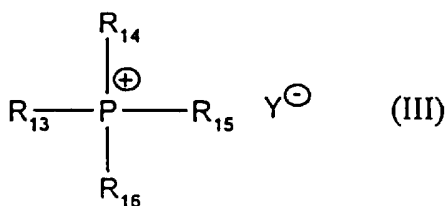


waarin  $R_9 - R_{12}$  onafhankelijk van elkaar H,  $CH_3$ , Cl of Br zijn en X  
30  $C_1-C_5$  alkyleen,  $C_2-C_5$  alkylideen,  $C_5-C_6$  cycloalkyleen,  $C_5-C_{10}$  cyclo-  
alkylideen,  $-C-$ ,  $-S-$  of  $-O-$  is, volgens de bekende polycarbonaat-



bereidingswijze in de smelt, welke werkwijze wordt gekenmerkt doordat  
35 men als katalysatoren fosfoniumverbindingen met de formule (III)

5



waarin  $R_{13} - R_{16}$  hetzelfde of verschillend kunnen zijn en  $C_1-C_{10}$  alkyl,  
 10  $C_6-C_{10}$  aryl,  $C_5-C_{10}$  cycloalkyl, met methyl gesubstitueerd  $C_7-C_{10}$  aryl of  
 met methyl gesubstitueerd  $C_6-C_{10}$  cycloalkyl zijn en waarin  $Y^{\ominus}$  een anion  
 is, waarbij het overeenkomende zuur-base-paar  $H^{\oplus} + Y^{\ominus} \leftrightarrow HY$  een  $pK_B$   
 heeft van <11, in hoeveelheden van  $10^{-4}$  tot  $10^{-8}$  mol, bij voorkeur  $10^{-5}$   
 tot  $10^{-7}$  mol, per mol difenol, toepast.

15 Dihydroxydifenyl dat de voorkeur heeft is 4,4-dihydroxydifenyl.

Difenolen (II) die de voorkeur hebben zijn 2,2-bis(4-hydroxy-  
 fenyl)propan, 1,1-bis(4-hydroxyfenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexeen en  
 1,1-bis(4-hydroxyfenyl)-1-fenylethaan.

20 Katalysatoren met de formule (III) die de voorkeur hebben zijn  
 tetrafenylfosfoniumfenolaat, tetrafenylfosfoniumtetrafenylboranaat en  
 tetrafenylfosfoniumfluoride.

De katalysatoren kunnen alleen of in combinaties van twee of meer  
 met elkaar worden toegepast.

25 Volgens EP-544407 resp. US-A-5401826 worden desbetreffende co-  
 polycarbonaten volgens de omesteringswerkwijze in de smelt bereid. Als  
 katalysatoren kunnen stikstofbasen, ammoniumzouten, alkalimetaal-  
 hydroxiden, alkalimetaalzouten, aardalkalimetaalhydroxiden en aard-  
 alkalimetaalzouten worden toegepast.

30 Het is een nadeel dat het bij de toepassing van alkalimetaal-  
 katalysatoren tot nevenreacties in de vorm van ongewenste vertakkingen  
 komt, die invloed hebben op de kleur alsmede op de mechanische eigen-  
 schappen.

35 Anderzijds zijn uit US-A-3442854, US-A-5340905 en US-A-5399659  
 fosfoniumkatalysatoren voor de polycarbonaatbereiding volgens de om-  
 esteringswerkwijze in de smelt bekend. Daarin wordt 4,4-dihydroxy-  
 difenyl slechts als een van meerdere difenolen genoemd.

Ook in het Duitse Offenlegungsschrift 3832396 zijn dihydroxy-  
 difenylen als comonomeren genoemd (bladzijde 5, regel 44). Ze kunnen

in hoeveelheden van 0 tot 98 mol%, bij voorkeur 0 tot 95 mol%, in het bijzonder 0 tot 90 mol% en zeer speciaal in hoeveelheden tussen 0 en 80 mol% worden toegepast (bladzijde 6, regels 14-20).

De bereiding kan volgens de bekende polycarbonaat-bereidingswijze  
5 (bladzijde 6, regels 21-23), bij voorkeur volgens de fasengrensvlak-  
werkwijze (bladzijde 6, laatste regel - bladzijde 7, regel 33),  
plaatsvinden.

De mogelijkheid van de omesteringswerkwijze in de smelt wordt  
slechts genoemd (bladzijde 7, regels 32/34).

10 Volgens het Duitse Offenlegungsschrift 2119779 vindt de bereiding  
van polycarbonaten met difenyl-structuur bij voorkeur in oplossing, en  
wel volgens de fasengrensvlakwerkwijze en de werkwijze in homogene  
fase, plaats.

Het was het doel van de onderhavige uitvinding om de werkwijze  
15 volgens EP-544407 te verbeteren, en met goede opbrengsten oplosmiddel-  
vrije, vertakkingsarme copolycarbonaten die bestand zijn tegen chemi-  
caliën te bereiden, die een goede doorschijnendheid, weinig eigen  
kleur (YI) en vanwege weinig fenolische OH-eindgroepen een hoge be-  
standheid tegen veroudering bezitten.

20 Als koolzuurdonoren zijn bij de werkwijze volgens de uitvinding  
koolzuur-di-C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> arylesters, bij voorkeur de di-esters van fenol of  
met alkyl gesubstitueerde fenolen, dus difenylcarbonaat of bijvoor-  
beeld dikresylcarbonaat, geschikt. Betrokken op 1 mol bisfenol worden  
de koolzuurdi-esters in 1,01 tot 1,30 mol, bij voorkeur 1,02 tot 1,15  
25 mol toegepast.

De reactie volgens de uitvinding kan in een stap zonder isolatie  
van een oligocarbonaatstap of in twee stappen of meer dan twee stappen  
onder isolatie van ten minste een oligocarbonaat-tussenproduct worden  
uitgevoerd.

30 Er moet op worden gelet dat de uitgangsmaterialen voor de reactie  
volgens de uitvinding, dus de difenolen en de koolzuurdiarylester, en  
katalysatoren vrij zijn van alkalimetaal- en aardalkalimetaalionen,  
waarbij hoeveelheden van minder dan 0,1 ppm aan alkalimetaal- en aard-  
alkalimetaalionen getolereerd kunnen worden. Zodanig zuivere difenolen  
35 respectievelijk koolzuurdiarylesters kan men verkrijgen als men de  
koolzuurdiarylesters respectievelijk difenolen herkristalliseert, wast  
of destilleert. Bij de werkwijze volgens de uitvinding dient het ge-  
halte aan alkalimetaal- en aardalkalimetaalionen in zowel de difenol

alsook in de koolzuurdi-ester en in de katalysator minder te bedragen dan 0,1 ppm.

In het bijzonder wordt de werkwijze volgens de uitvinding bij voorkeur als volgt uitgevoerd:

5        Dihydroxyverbindingen en koolzuurdi-esters laat men in de mol-verhouding van 1 mol tot 1,01 tot 1,30 mol, bij voorkeur 1 mol tot 1,02 tot 1,15 mol, smelten en in 0,1 uur tot 5 uur, bij voorkeur 0,25 uur tot 3 uur, worden ze onder atmosferische druk op temperaturen van 80°C tot 250°C, bij voorkeur 100°C tot 230°C en in het bijzonder 120°C  
10 tot 190°C, verhit. Na toevoeging van de katalysator wordt de monofenol door aanleggen van een vacuum tot 3 mbar en door verhogen van de temperatuur tot op 260°C afgedestilleerd en wordt een oligocarbonaat bereid.

In de tweede stap wordt het polycarbonaat door polycondensatie  
15 van het oligocarbonaat door verder verhogen van de temperatuur op 270°C tot 320°C, bij voorkeur op 270°C tot 295°C, onder een vacuum van 3 tot 0,1 mbar bereid.

De oligocarbonaten van de eerste stap hebben gemiddelde molecuulgewichten  $M_w$  van 3000-24000, bij voorkeur 5000-20000, bepaald door  
20 meting van de relatieve viscositeit in oplossing in dichloormethaan of in mengsels van dezelfde gewichtshoeveelheden fenol/o-dichloorbenzeen, geëikt door lichtverstrooiing. De molecuulgewichten van de oligocarbonaten van de eerste stap zijn erop gericht hoe de gewenste eindviscositeit van de polycarbonaten dient te zijn; aldus krijgt men door de  
25 condensatie van oligocarbonaten met een laag molecuulgewicht in de tweede stap copolycarbonaten met een laag molecuulgewicht en door de condensatie van oligocarbonaten met een hoger molecuulgewicht copolycarbonaten met een hoger molecuulgewicht.

De reactie volgens de uitvinding van de aromatische dihydroxy-  
30 verbindingen en de koolzuurdi-ester kan continu of discontinu, bijvoorbeeld in geroerde vaten, dunne-laag-verdampers, cascades van geroerde vaten, extrudeerinrichtingen, kneedinrichtingen, eenvoudige schijfreactoren en hoogviskeuze schijfreactoren, worden uitgevoerd.

De verkregen copolycarbonaten worden geïsoleerd doordat men de  
35 smelt bijvoorbeeld via een extrudeerinrichting leidt, afkoelt en granuleert.

De volgens de werkwijze volgens de uitvinding te verkrijgen copolycarbonaten hebben gewichtsgemiddelde molecuulgewichten  $M_w$  van 18000

tot 60000, bij voorkeur 19000 tot 40000, bepaald door meting van de relatieve viscositeit in oplossing in dichloormethaan of in mengsels van dezelfde gewichtshoeveelheden fenol/o-dichloorbenzeen, geëikt door lichtverstrooiing.

5        Voor het beperken van de gewichtsgemiddelde molecuulgewichten  $M_w$  van de polymeren kunnen op bekende wijze (EP 360578) molecuulgewichtsregelaars, zoals bijvoorbeeld alkylfenol, in de berekende hoeveelheden worden toegepast.

De volgens de uitvinding te verkrijgen copolycarbonaten kunnen op  
10 bekende wijze, bijvoorbeeld door extrusie of door spuitgieten, tot verschillende vormlichamen en gebruiksvoorwerpen worden verwerkt.

De volgens de uitvinding te verkrijgen polycarbonaten kunnen vanwege hun spectrum van eigenschappen, in het bijzonder vanwege hun bestandheid tegen chemicaliën, in het bijzonder op het gebied van  
15 motorvoertuigen als foelies, platen, dashboardcomponenten of behuizingscomponenten, echter ook op optisch gebied als lenzen en data-geheugens alsmede als gebruiksvoorwerpen zoals b.v. eetgerei, worden toegepast.

Onderwerp van de onderhavige uitvinding is dus ook de toepassing  
20 van de volgens de uitvinding te verkrijgen polycarbonaten voor de vervaardiging van vormlichamen die bestand zijn tegen chemicaliën. De uitvinding heeft tevens betrekking op gevormde voortbrengselen, geheel of ten dele bestaande uit copolycarbonaatmateriaal, dat verkregen is of verkregen kan worden volgens de werkwijze van de onderhavige uit-  
25 vinding.

Voor de modificatie van de eigenschappen van de volgens de uitvinding te verkrijgen copolycarbonaten kunnen hiermee nog hulpstoffen en versterkende stoffen worden gemengd. Als dergelijke komen onder  
andere in aanmerking: stabilisatoren, vloeihulpmiddelen, vormlosmidde-  
30 len, brandwerende middelen, pigmenten, fijn verdeelde mineralen, vezelstoffen, b.v. alkyl- en arylfosfieten, -fosfaten, -fosfanen, carbonzsuresters met een laag molecuulgewicht, halogeenvbindingen, zouten, krijt, kwartsmeel, glas- en koolstofvezels.

Verder kunnen ook andere polymeren, b.v. polyalkenen, polyuretha-  
35 nen of polystyreen, met de volgens de uitvinding te verkrijgen polycarbonaten worden gemengd. De toevoeging van deze materialen aan het gereede polycarbonaat vindt bij voorkeur met behulp van gebruikelijke apparaten plaats, kan echter, afhankelijk van de eisen, ook tijdens

een andere stap van de werkwijze volgens de uitvinding plaatsvinden.

Voorbeeld

5 Bereiding van de copolycarbonaten via de omesteringswerkwijze in de smelt

In een driehalskolf van 500 ml met roerder, interne thermometer en Vigreux-kolom (30 cm, gespiegeld) met brug worden 114,15 g (0,500 mol) bisfenol A en 113,54 g (0,530 mol) difenylcarbonaat afgewogen. De apparatuur wordt door aanleggen van vacuum en spoelen met stikstof (3 keer) van zuurstof uit de lucht bevrijd en het mengsel wordt op 150°C verhit. Vervolgens wordt 0,0044 g tetrafenylfosfoniumfenolaat (0,002 mol%, betrokken op bisfenol A) toegevoegd en wordt de fenol die ontstaat bij 100 mbar afgedestilleerd. Tegelijkertijd wordt de temperatuur op 250°C verhoogd. Daarna wordt het vacuum stapsgewijs op 1 mbar verbeterd en wordt de temperatuur op 260°C verhoogd. Vervolgens wordt de temperatuur op 280°C verhoogd en wordt 1,5 uur bij 0,1 mbar geroerd. De relatieve viscositeit in oplossing bedraagt 1,250 (dichloormethaan, 25°C, 5 g/l). De fenolische OH-waarde van het polycarbonaat bedraagt 70 ppm.

Overeenkomstig werden de copolycarbonaten uit tabel A bereid (BPA = 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propan, TMC = 1,1-bis(4-hydroxyfenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexaan, DOD = 4,4'-dihydroxydifenyl).

25

Tabel A

Nr.	Mol%			$\eta_{rel}$ (testlichaam)	°C
	BPA	TMC	DOD		
2	90	-	10	1,274	148
3	80	-	20	1,272	152
4	70	-	30	1,303	153
5	58,5	31,5	10	1,220	171
6	52	28	20	1,269	180
7	45,5	24,5	30	1,284	182

Voor het onderzoeken van de spanningsscheurvorming (ESC) werden platte staafjes met een afmeting van 80x10x4 mm 30 seconden bij 23°C in een mengsel van iso-octaan/tolueen op een sjabloon bij 0%, 0,6% resp. 1,0% randvezelrek bewaard. Na 1 uur afzuigen zonder belasting alsmede 1 uur bewaren bij 100°C wordt het testlichaam visueel beoordeeld en wordt de slagvastheid volgens Charpy (DIN 53453, ISO 179) van een testlichaam zonder kerf gemeten. De resultaten worden weergegeven in tabel B.

10 Tabel B Kerfslagvastheid volgens Charpy van een testlichaam zonder kerf van in iso-octaan/tolueen bewaarde test-lichamen

		Iso-octaan/tolueen 70:30		Iso-octaan/tolueen 50:50	
kJ/m <sup>2</sup> bij % randvezelrek					
Nr.	0%	0,6%	1,0%	0,6%	1,0%
20	2	n.g. 2*	a. Sjabl gebr	2 n.g./24*	6*
	3	n.g. 2***	a. Sjabl gebr	4 n.g./5*	3*
25	4	n.g. 6*	3***	n.g.	4 n.g./6*
	5	n.g. a. Sjabl gebr	a. Sjabl gebr	a. Sjabl gebr	a. Sjabl gebr
	6	n.g. a. Sjabl gebr	a. Sjabl gebr	1 n.g./19*	3*
30	7	n.g. 5*	2***	4 n.g./67	9*

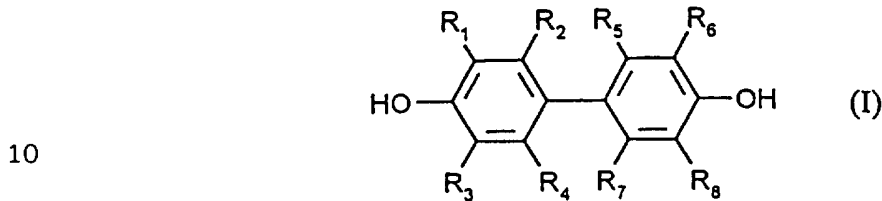
\* Scheuren van de randen

\*\* Scheuren in het oppervlak

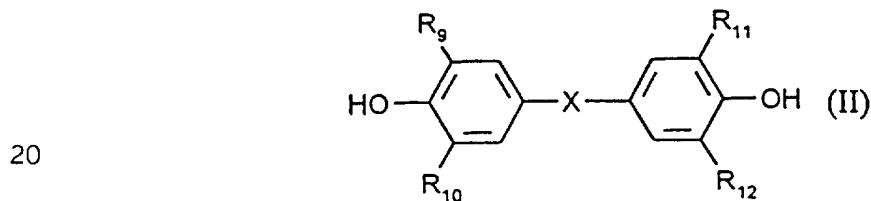
\*\*\* Scheuren in dwarsrichting

## Conclusies

1. Werkwijze voor de bereiding van thermoplastische copolycarbonaten, die vrij zijn van ongewenste vertakkingen, uit  
 5 0,1 mol% tot 35 mol% 4,4-dihydroxydifenyleen met de formule (I)

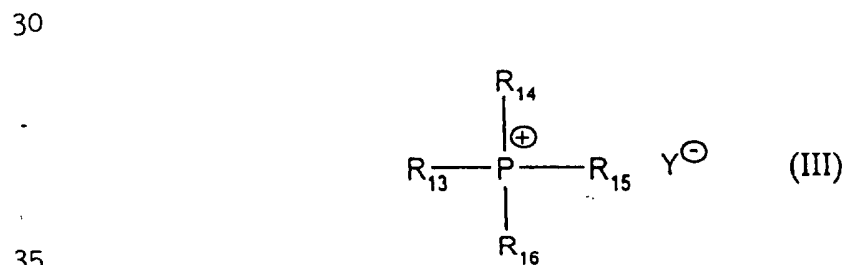


- waarin  $R_1 - R_8$  onafhankelijk van elkaar H of  $C_1-C_3$  alkyl zijn, en uit  
 complementaire hoeveelheden,  
 15 dus uit 99,9 mol% tot 65 mol% andere difenolen met de formule (II)



- waarin  $R_9 - R_{12}$  onafhankelijk van elkaar H,  $CH_3$ , Cl of Br zijn en X  
 $C_1-C_5$  alkyleen,  $C_2-C_5$  alkylideen,  $C_5-C_6$  cycloalkyleen,  $C_5-C_{10}$  cyclo-  
 25 alkylideen,  $-C-$ ,  $-S-$  of  $-O-$  is, volgens de bekende polycarbonaat-

- bereidingswijze in de smelt, met het kenmerk, dat men als katalysato-  
 ren fosfoniumverbindingen met de formule (III)



- waarin  $R_{13} - R_{16}$  hetzelfde of verschillend kunnen zijn en  $C_1-C_{10}$  alkyl,  
 $C_6-C_{10}$  aryl,  $C_5-C_{10}$  cycloalkyl, met methyl gesubstitueerd  $C_7-C_{10}$  aryl of  
 met methyl gesubstitueerd  $C_6-C_{10}$  cycloalkyl zijn en waarin  $Y^\ominus$  een anion

is, waarbij het overeenkomende zuur-base-paar  $H^{\circ} + Y^{\circ} \leftrightarrow HY$  een  $pK_B$  heeft van  $<11$ , in hoeveelheden van  $10^{-4}$  tot  $10^{-8}$  mol, per mol difenol, toepast.

5        2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men de katalysatoren in hoeveelheden van  $10^{-5}$  tot  $10^{-7}$  mol toepast.

3. Toepassing van de volgens de conclusies 1 en 2 te verkrijgen polycarbonaten voor de vervaardiging van vormlichamen die bestand zijn  
10 tegen chemicaliën.

4. Gevormde voortbrengselen, geheel of ten dele bestaande uit copolycarbonaatmateriaal, dat verkregen is of verkregen kan worden volgens de werkwijze van conclusie 1 of 2.



## RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Octrooiaanvraag Nr.:

NO 134106  
NL 1007516

VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR			
Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie(s)Nr.:	Internationale classificatie (toegekend door de Octrooiraad)
Y	DE 42 38 123 A (BAYER AG) 19 Mei 1994 * bladzijde 3, regel 3 - bladzijde 4, regel 9; conclusies 1,2 *	1-4	C08G64/30 C08G64/06
D	& US 5 340 905 A ---		
D,Y	EP 0 544 407 A (GE PLASTICS JAPAN LTD) 2 Juni 1993 * conclusie 1 *	1-4	
	-----		
			Onderzochte gebieden van de techniek
			C08G
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op .....			
Plaats van onderzoek		Datum waarop het onderzoek werd voltooid	
'S-GRAVENHAGE		1 Juli 1998	
Vooronderzoeker (EOB)			
Decocker, L			
CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR			
X : op zichzelf van bijzonder belang Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie A : achtergrond van de stand van de techniek O : verwijzend naar niet op schrift gestelde van de techniek P : literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum		T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding E : andere octrooipublicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur & : lid van dezelfde octroofamilie, corresponderende literatuur document	

2

16

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE  
HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK,  
UITGEVOERD IN DE OCTROOIAANVRAGE NR.**

NO 134106  
NL 1007516

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octroofamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per  
De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd ;  
de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

01-07-1998

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
DE 4238123     A	19-05-1994	BE 1007701 A	03-10-1995
		IT 1265118 B	30-10-1996
		JP 6200009 A	19-07-1994
		NL 9301849 A	01-06-1994
		US 5340905 A	23-08-1994
-----			
EP 544407     A	02-06-1993	JP 5117382 A	14-05-1993
		US 5401826 A	28-03-1995
		US 5470938 A	28-11-1995
		US 5532324 A	02-07-1996
		US 5286834 A	15-02-1994
-----			