



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1007762A3

NUMERO DE DEPOT : 09301304

Classif. Internat. : C08G

Date de délivrance le : 17 Octobre 1995

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 25 Novembre 1993 à 15H45 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
D-51368 LEVERKUSEN(REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE)

représenté(e)(s) par : de KEMMETER François, CABINET BEDE, Place de l'Alma, 3 - B
1200 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE POUR LA PREPARATION DE POLYCARBONATES THERMOPLASTIQUES.

INVENTEUR(S) : Kauth Hermann, Kolpingstrasse 34, D-47829 Krefeld (DE);Kühling Steffen, Scheiblerstrasse 83, D-47800 Krefeld (DE);Aleweit Wolfgang, Stratumer Feld 17, D-47802 Krefeld (DE);Freitag Dieter, Hasenheide 10, D-47802 Krefeld (DE)

PRIORITE(S) 01.12.92 DE DEA 4240314

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 17 Octobre 1995
PAR DELEGATION SPECIALE :

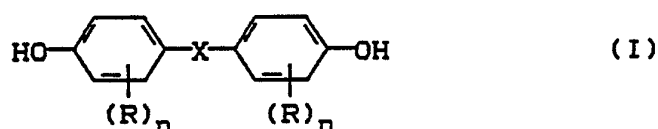
WUYTS L
Directeur

DESCRIPTION

Procédé pour la préparation de polycarbonates thermoplastiques

L'objet de la présente invention est un procédé pour la préparation de polycarbonates par trans-estérification en fusion, caractérisé en ce que

- 5 1. on dissout des polycarbonates constitués par des diphénols de formule (I)



10

dans laquelle X représente un groupe alkylidène en C₁-C₈, un groupe cycloalkylidène en C₅-C₁₂, S ou encore
 15 une liaison simple, et R représente CH₃, Cl ou Br, et n est égal à zéro, 1 ou 2, dans des monophénols, et, en présence de composés d'ammonium quaternaires ou de composés de phosphonium quaternaires à titre de catalyseurs, on les décompose à des températures de
 20 100°C à 295°C, de préférence de 150°C à 250°C pour obtenir des oligocarbonates, des diarylcarbonates et des diphénols ,

2. ensuite, éventuellement après séparation des matières
 25 de charge et/ou d'autres additifs par filtration,

- centrifugation, précipitation ou par des procédés d'adsorption, on prépare un oligocarbonate à viscosité élevée ayant un poids moléculaire moyen $\overline{M}_w$ entre 8.000 et 18.000 et un rapport de groupes terminaux OH/arylcarbonate entre > 25% OH à < 75% arylcarbonate et < 50% OH à > 50% arylcarbonate, de préférence entre 30% OH à 70% arylcarbonate et 45% OH à 55% arylcarbonate, ce qui a lieu par recondensation partielle du produit de décomposition avec séparation du monophénol par distillation à des températures de 180°C à 260°C et sous des pressions entre la pression atmosphérique et 2 mbar, éventuellement avec addition de diarylcarbonate, et
3. par après, éventuellement par addition ultérieure de catalyseur, à des températures entre 250°C et 295°C et sous des pressions de < 500 mbar à 0,01 mbar, on procède à une polycondensation pour obtenir des polycarbonates à poids moléculaires moyens en poids M_w entre environ 20.000 et 100.000, de préférence entre 22.000 et 60.000 ($\overline{M}_w$ déterminé de manière connue par mesure de la viscosité relative en solution dans CH_2Cl_2 ou dans des mélanges à proportions égales de phénol/o-dichlorobenzène, l'étalonnage ayant lieu au préalable par dispersion de la lumière).

L'avantage du procédé selon l'invention réside, en première ligne, dans le fait que, comme matières de départ, on peut mettre en oeuvre des déchets de polycarbonates du type en question. Par conséquent, le procédé selon l'invention sert de préférence au traitement de déchets de polycarbonates, dans lequel on peut séparer par filtration, par centrifugation, par précipitation ou par des procédés d'adsorption, des additifs, des matières de charge indésirables, etc.

Les polycarbonates que l'on peut obtenir conformément au procédé selon l'invention soient de bonne qualité; ils sont, en particulier, exempts de solvant, pauvres en ramifications
5 ou volontairement ramifiés et ils possèdent une couleur naturelle claire.

La décomposition de polycarbonates avec des composés monohydroxylés fait l'objet des demandes de brevets
10 allemands antérieures au nom de la demanderesse P 4141954.5 (Le A 28765) du 19.12.1991 et P 4220412.7 (Le A 29082) du 22.06.1992, dans lesquelles, dans les deux cas, on s'est donné comme objectif de décomposer complètement les polycarbonates en constituants de bisphénols, bien entendu
15 dans le but d'un recyclage pour de nouvelles synthèses de polycarbonates éventuellement par condensation immédiate.

En revanche, le procédé selon l'invention, quant à l'étape de décomposition, ne va que jusqu'à la formation de
20 l'oligocarbonate intermédiaire et recompose ce dernier en polycarbonate à poids moléculaires élevés conformément à un procédé spécifique de polycondensation.

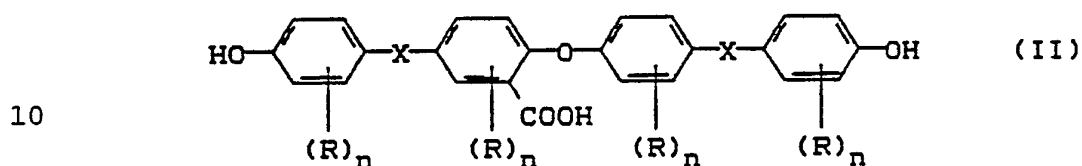
La polycondensation des produits intermédiaires d'oligocarbonates fait partie du procédé selon l'invention
25 de la demande de brevet allemand au nom de la demanderesse (P 4238123.1) du 12.11.92 (Le A 29275).

Le procédé de la présente invention n'a été ni décrit
30 antérieurement dans l'état de la technique, ni rendu évident par celui-ci.

L'expression "exempt de solvant" dans le sens du procédé selon l'invention signifie qu'on n'utilise aucun
35 hydrocarbure halogéné, aucune cétone et aucun hydrocarbure

dans la décomposition du polycarbonate et dans sa nouvelle synthèse.

L'expression "pauvre en ramifications" dans le sens du
5 procédé selon l'invention signifie que la teneur en agents
de ramification de formule (II)



où X = un groupe alkylidène en C₁-C₈ ou un groupe
cycloalkylidène en C₅-C₁₂, -S- ou une liaison simple, R =
15 CH₃, Cl ou Br, et n est égal à 0, 1 ou 2, dans le
polycarbonate nouvellement synthétisé n'excède pas une
valeur de 75 ppm après saponification totale et après
détermination par HPLC.

20 Des monophénols appropriés pour le procédé selon l'invention
sont en particulier des phénols à bas point d'ébullition,
tels que le phénol lui-même, les crésols, les chlorophénols,
les xylènes, les isopropylphénols et le p-tert.-butylphénol,
de préférence le phénol et les crésols, de manière
25 particulièrement préférée le phénol.

Le rapport molaire du polycarbonate de départ (sous forme
d'unité de poids moléculaire) au monophénol se situe entre
1:1 et 1:20, de préférence s'élève de 1:1,5 à 1:10.

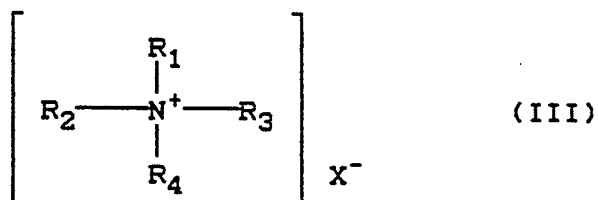
30

Les températures pour la séparation des polycarbonates de
départ avec les monophénols se situent entre 100°C et 295°C,
de préférence entre 150°C et 250°C; éventuellement, on
travaille dans des conditions de surpression pour maintenir
35 le monophénol en phase liquide.

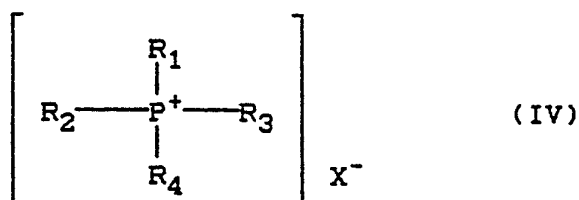
Dans le procédé selon l'invention, on met en oeuvre les catalyseurs dans des concentrations de 10^{-8} à 10^{-1} mole, rapportées à 1 unité molaire de polycarbonate, de préférence en une concentration de 10^{-7} à 10^{-2} mole.

Des catalyseurs préférés sont ceux répondant aux formules (III) et (IV) :

10



15



20

25 dans lesquelles R_{1-4} peuvent représenter des groupes alkyle en C_1-C_{18} , des groupes aryle en C_6-C_{10} ou des groupes cycloalkyle en C_5-C_6 identiques ou différents, et X^- peut représenter un anion dans lequel la paire correspondante acide-base $H^+ + X^- \rightleftharpoons HX$ possède une valeur $pK_B < 11$.

30

Des catalyseurs dans le sens du procédé selon l'invention sont, par exemple :

- l'hydroxyde de tétraméthylammonium,
l'acétate de tétraméthylammonium,
le fluorure de tétraméthylammonium,
le tétraphénylboranate de tétraméthylammonium,
5 le fluorure de tétraphénylphosphonium,
le tétraphénylboranate de tétraphénylphosphonium,
l'hydroxyde de diméthyldiphénylammonium,
l'hydroxyde de tétraéthylammonium.
- 10 Les catalyseurs peuvent également être mis en oeuvre en
combinaison mutuelle (de deux ou de plusieurs catalyseurs).
- Des polycarbonates que l'on recycle dans le sens du procédé
selon l'invention sont aussi bien des homopolycarbonates que
15 des copolycarbonates constitués par les diphénols de formule
(I), ainsi que leurs mélanges, des diphénols préférés de
formule (I) étant par exemple
- le 4,4'-dihydroxydiphényle
20 le 4,4'-dihydroxydiphénylsulfure,
le 1,1-bis-(4-hydroxyphényl)-cyclohexane,
le bis-(4-hydroxyphényl)-méthane,
le 2,2-bis-(4-hydroxyphényl)-propane,
le 2,4-bis-(4-hydroxyphényl)-2-méthylbutane,
25 le 2,2-bis-(3-méthyl-4-hydroxyphényl)-propane,
le 2,2-bis-(3-chloro-4-hydroxyphényl)-propane,
le bis-(3,5-diméthyl-4-hydroxyphényl)-méthane,
le 2,2-bis-(3,5-diméthyl-4-hydroxyphényl)-propane,
le 2,4-bis-(3,5-diméthyl-4-hydroxyphényl)-2-méthylbutane,
30 le 2,2-bis-(3,5-dichloro-4-hydroxyphényl)-propane,
le 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hydroxyphényl)-propane et
le 1,1-bis-(4-hydroxyphényl)-3,3,5-triméthylcyclohexane.
- Des diphénols particulièrement préférés parmi ceux
35 mentionnés ci-dessus sont le 2,2-bis-(4-hydroxyphényl)-

propane et le 1,1-bis-(4-hydroxyphényl)-3,3,5-triméthyl-cyclohexane.

5 Les diarylcarbonates provenant de la séparation du polycarbonate résultent des monophénols mis en oeuvre pour la séparation et des agents de rupture de chaînes mis en oeuvre dans les polycarbonates à séparer.

10 Le diarylcarbonate à ajouter éventuellement dans la deuxième étape est de préférence un ester diarylique en C_6 - C_{14} de l'acide carbonique, les monophénols déjà mentionnés pour la séparation du polycarbonate étant particulièrement préférés. Le diarylcarbonate préféré est en particulier le diphénylcarbonate.

15 Il faut veiller au fait que les composants réactionnels à ajouter, c'est-à-dire les monophénols dans la première étape et éventuellement les esters diaryliques de l'acide carbonique dans la deuxième étape, soient exempts d'ions de
20 métaux alcalins et alcalino-terreux, des quantités inférieures à 0,1 ppm d'ions de métaux alcalins ou alcalino-terreux pouvant être tolérées. On peut obtenir des monophénols ou des esters diaryliques de l'acide carbonique manifestant une pureté de ce type en recristallisant, en
25 lavant ou en distillant les esters diaryliques de l'acide carbonique ou les monophénols.

Pour autant que les déchets de polycarbonates mis en oeuvre comme carbonates de départ contiennent des agents de
30 ramification incorporés par condensation, on réincorpore ces derniers lors de la recondensation de telle sorte que, dans ce cas, on obtient, de manière voulue et consciente, des polycarbonates ramifiés.

De préférence, on effectue le procédé selon l'invention en passant par les trois étapes ci-après :

- Dans la première étape, a lieu la décomposition du polycarbonate de départ en oligocarbonate à des températures de 100°C à 295°C, de préférence à des températures de 150°C à 250°C; dans la deuxième étape, par application d'un vide entre la pression atmosphérique et 2 mbar à des températures entre 180°C et 260°C et éventuellement avec addition dosée ultérieure de diarylcarbonate, de préférence de diphénylcarbonate, on sépare le monophénol par distillation et ainsi, on obtient un oligocarbonate à viscosité très élevée avec un $\bar{M}_w$ (poids moléculaire moyen en poids déterminé par mesure de la viscosité relative en solution dans CH_2Cl_2 ou dans des mélanges à proportions égales de phénol/o-dichlorobenzène, étalonné par dispersion de la lumière) entre 8.000 et 18.000; et dans la troisième étape, à des températures entre 250°C et 295°C et sous des pressions de < 500 mbar à 0,01 mbar, on procède à une polycondensation pour obtenir les polycarbonates pauvres en ramifications avec $\bar{M}_w$ entre 20.000 et 100.000, de préférence entre 22.000 et 60.000, $\bar{M}_w$ étant à nouveau déterminé pour les oligocarbonates, comme expliqué ci-dessus.
- On définit la teneur en groupes terminaux OH des oligocarbonates que l'on obtient dans la deuxième étape du procédé selon l'invention par l'équation :

$$x \text{ moles } \% = \frac{\text{nombre des groupes terminaux OH}}{\text{nombre total des groupes terminaux}} \times 100$$

et elle se situe entre 25% et 50%.

Le rapport des groupes terminaux OH/arylcarbonate de ces oligocarbonates est déterminé, d'une part, par évaluation séparée des groupes terminaux OH au moyen d'une évaluation photométrique avec TiCl_4 , ainsi que, d'autre part, par
5 détermination des groupes terminaux arylcarbonate par évaluation HPLC du monophénol formé après saponification totale. En général, les groupes terminaux OH et les groupes terminaux arylcarbonate s'élèvent ensemble à 100% dans ces oligocarbonates.

10

On peut effectuer le procédé selon l'invention aussi bien en continu qu'en discontinu et, en fait, par exemple, dans des cuves d'agitation, dans des évaporateurs en couche mince, dans des cascades de cuves d'agitation, dans des
15 extrudeuses, dans des malaxeurs, dans de simples réacteurs à disques ou encore dans des réacteurs à disques pour viscosité élevée.

Les polycarbonates que l'on obtient conformément au procédé
20 de l'invention présentent les teneurs habituelles en groupes terminaux OH mentionnées dans la littérature.

On obtient cette caractéristique en condensant de préférence les oligocarbonates à bas poids moléculaires de la deuxième
25 étape par distillation dans du monophénol pour obtenir des polycarbonates faiblement visqueux et les oligocarbonates à poids moléculaires très élevés de la deuxième étape pour obtenir des polycarbonates à poids moléculaires très élevés.

30 L'isolation des polycarbonates que l'on obtient conformément au procédé selon l'invention a lieu, par exemple, par extraction, par filage et par granulation.

Les polycarbonates que l'on obtient conformément au procédé de l'invention, pauvres en ramifications ou ramifiés de manière intentionnelle, peuvent être munis de manière connue des additifs, des stabilisants habituels, etc.

5

Les polycarbonates que l'on obtient conformément au procédé selon l'invention peuvent être façonnés sur des machines habituelles, par exemple sur des extrudeuses ou des machines de moulage par injection pour obtenir n'importe quels corps
10 moulés, par exemple des feuilles ou des plaques. La mise en oeuvre technique de ces corps moulés de polycarbonates a lieu d'une manière connue, par exemple, dans l'électrotechnique.

ExemplesExemple de comparaison 1

5 Dans un ballon de 500 ml à trois tubulures équipé d'un agitateur, d'un thermomètre interne et d'une colonne de Vigreux (30 cm, métallisée sous vide) munie de ponts, on introduit par pesée 127 g (0,5 mole) de polycarbonate à base de bisphénol A (η rel = 1,298, dichlorométhane, 25°C, 5 g/l)
10 et 188 g (2,0 moles) de phénol.

On libère l'appareil de l'oxygène atmosphérique en appliquant du vide et en purgeant à l'azote (à trois reprises) et on chauffe le mélange à 180°C.

15

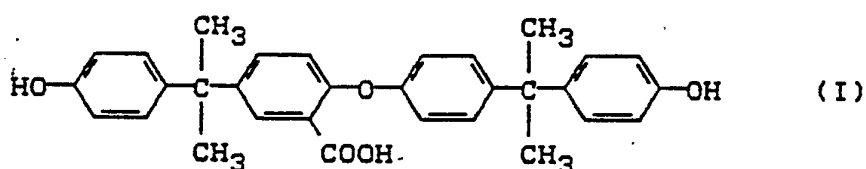
Lorsque le polycarbonate est entré en solution, on ajoute 0,001 mole % de phénolate de sodium et on agite pendant 60 minutes à cette température.

20 Le polycarbonate décomposé possède, à ce moment, une viscosité relative η rel = 1,03 (mesurée après précipitation dans de l'acétone). Dans le mélange qui s'est formé, on détecte, outre le phénol et de l'oligocarbonate à bas poids moléculaire, 14,4% de bisphénol A libre et 14,3% de
25 diphénylcarbonate libre.

On ajoute alors 3,21 g (0,015 mole = 3,0 moles % rapportées au polycarbonate) de diphénylcarbonate et on sépare par distillation sous une pression de 300 mbar le phénol qui
30 s'est formé et en excès. Après 30 minutes, on élève la température à 250°C. Après 60 minutes supplémentaires, on augmente le vide à 10 mbar.

L'oligocarbonate qui s'est formé en l'occurrence, à titre de produit intermédiaire, présente un rapport de groupes terminaux OH : arylcarbonate de 31:69.

- 5 En abaissant la pression à 0,5 mbar et en élevant la température à 280°C, on atteint la polycondensation. On obtient un polycarbonate exempt de solvant, ayant une viscosité relative en solution de 1,325 (dichlorométhane, 25°C, 5 g/l). La teneur en agents de ramification de formule
10 (I) dans le polycarbonate préparé s'élève à 320 ppm.



15

Exemple comparatif 2

- Comme pour l'exemple comparatif 1, à cette exception près
20 que l'on décompose le polycarbonate à une température de 150°C et que le temps de décomposition se monte à 60 minutes.

- Le produit de décomposition possède une viscosité relative
25 $\eta_{rel} = 1,05$ (mesurée après précipitation dans de l'acétone). Dans le mélange qui s'est formé, on détecte, outre le phénol et de l'oligocarbonate à bas poids moléculaire, 2,7% de bisphénol A libre et 2,2% de diphénylcarbonate libre.

- 30 L'oligocarbonate qui s'est formé à titre de produit intermédiaire (250°C/10 mbar) présente un rapport de groupes terminaux OH : arylcarbonate de 29:71. La température de polycondensation s'élève à 275°C. On obtient un polycarbonate exempt de solvant, ayant une viscosité
35 relative en solution de 1,287 (dichlorométhane, 25°C,

5 g/l). La teneur en agents de ramification de formule (I) dans le polycarbonate préparé s'élève à 250 ppm.

Exemple comparatif 3

5

Comme à l'exemple comparatif 1, avec cette exception que l'on met en oeuvre, comme catalyseur, 0,0039 g de $N(CH_3)_4B(C_6H_5)_4$ ($2 \cdot 10^{-3}$ mole %), que la température de décomposition s'élève à 180°C et que le temps de
10 décomposition se monte à 60 minutes.

Le produit de décomposition possède une viscosité relative $\eta_{rel} = 1,05$ (mesurée après précipitation dans de l'acétone). Dans le mélange qui s'est formé, on détecte, outre le phénol
15 et de l'oligocarbonate à bas poids moléculaire, 7,0% de bisphénol A libre et 7,8% de diphénylcarbonate libre.

L'oligocarbonate qui s'est formé à titre de produit intermédiaire (250°C/10 mbar) présente un rapport de groupes
20 terminaux OH : arylcarbonate de 38:62. La température de polycondensation s'élève à 300°C. On obtient un polycarbonate exempt de solvant, ayant une viscosité relative en solution de 1,296 (dichlorométhane, 25°C, 5 g/l). La teneur en agents de ramification de formule (I)
25 dans le polycarbonate préparé s'élève à 145 ppm.

Exemple comparatif 4

Comme à l'exemple comparatif 1, avec cette exception que l'on met en oeuvre, comme catalyseur, 0,0039 g de
5 $N(CH_3)_4B(C_6H_5)_4$ ($2 \cdot 10^{-3}$ mole %), que la température de décomposition s'élève à 150°C et que le temps de décomposition se monte à 60 minutes.

Le produit de décomposition possède une viscosité relative
10 $\eta_{rel} = 1,06$ (mesurée après précipitation dans de l'acétone). Dans le mélange qui s'est formé, on détecte, outre le phénol et de l'oligocarbonate à bas poids moléculaire, 0,9% de bisphénol A libre et 1,0% de diphénylcarbonate libre.

15 L'oligocarbonate qui s'est formé à titre de produit intermédiaire (250°C/10 mbar) présente un rapport de groupes terminaux OH : arylcarbonate de 36:64. La température de polycondensation s'élève à 310°C. On obtient un polycarbonate exempt de solvant, ayant une viscosité
20 relative en solution de 1,313 (dichlorométhane, 25°C, 5 g/l). La teneur en agents de ramification de formule (I) dans le polycarbonate préparé s'élève à 265 ppm.

Exemple comparatif 5

25

Comme à l'exemple comparatif 1, avec cette exception que l'on met en oeuvre, comme catalyseur, 0,0039 g de
 $N(CH_3)_4B(C_6H_5)_4$ ($2 \cdot 10^{-3}$ mole %), que la température de décomposition s'élève à 150°C et que le temps de
30 décomposition se monte à 30 minutes.

Le produit de décomposition possède une viscosité relative
 $\eta_{rel} = 1,06$ (mesurée après précipitation dans de l'acétone). Dans le mélange qui s'est formé, on détecte, outre le phénol

et de l'oligocarbonate à bas poids moléculaire, 1,1% de bisphénol A libre et 1,0% de diphénylcarbonate libre.

L'oligocarbonate qui s'est formé à titre de produit
5 intermédiaire (250°C/10 mbar) présente un rapport de groupes
terminaux OH : arylcarbonate de 33:67. La température de
polycondensation s'élève à 320°C. On obtient un
polycarbonate exempt de solvant, ayant une viscosité
relative en solution de 1,327 (dichlorométhane, 25°C,
10 5 g/l). La teneur en agents de ramification de formule (I)
dans le polycarbonate préparé s'élève à 580 ppm.

Exemple comparatif 6

15 Comme à l'exemple comparatif 1, avec cette exception que
l'on met en oeuvre, comme catalyseur, 0,0045 g de $N(CH_3)_4OH$
($1 \cdot 10^{-2}$ mole %) dans une solution de méthanol à 25%,
0,0003 g de $NaHCO_3$ ($1 \cdot 10^{-2}$ mole %) dans une solution aqueuse
à 1% et 0,0039 g de H_3BO_3 comme catalyseur, que la
20 température de décomposition s'élève à 180°C et que le temps
de décomposition se monte à 30 minutes.

Le produit de décomposition possède une viscosité relative
 $\eta_{rel} = 1,04$ (mesurée après précipitation dans de l'acétone).
25 Dans le mélange qui s'est formé, on détecte, outre le phénol
et de l'oligocarbonate à bas poids moléculaire, 12,3% de
bisphénol A libre et 12,6% de diphénylcarbonate libre.

L'oligocarbonate qui s'est formé à titre de produit
30 intermédiaire (250°C/10 mbar) présente un rapport de groupes
terminaux OH : arylcarbonate de 32:68. La température de
polycondensation s'élève à 280°C. On obtient un
polycarbonate exempt de solvant et de couleur claire ayant
une viscosité relative en solution de 1,304
35 (dichlorométhane, 25°C, 5 g/l). La teneur en agents de

ramification de formule (I) dans le polycarbonate préparé s'élève à 245 ppm.

Exemple comparatif 7

5

Comme à l'exemple comparatif 1, avec cette exception que l'on met en oeuvre, comme catalyseur, 0,0045 g de $N(CH_3)_4OH$ ($1 \cdot 10^{-2}$ mole %) et 0,0003 g de $NaHCO_3$ ($1 \cdot 10^{-2}$ mole %) dans une solution aqueuse à 1%, que la température de
10 décomposition s'élève à 150°C et que le temps de décomposition se monte à 60 minutes.

Le produit de décomposition possède une viscosité relative $\eta_{rel} = 1,06$ (mesurée après précipitation dans de l'acétone).

15 Dans le mélange qui s'est formé, on détecte, outre le phénol et de l'oligocarbonate à bas poids moléculaire, 3,5% de bisphénol A libre et 3,2% de diphénylcarbonate libre.

L'oligocarbonate qui s'est formé à titre de produit
20 intermédiaire (250°C/10 mbar) présente un rapport de groupes terminaux OH : arylcarbonate de 40:60. La température de polycondensation s'élève à 280°C. On obtient un polycarbonate exempt de solvant et de couleur claire ayant une viscosité relative en solution de 1,275
25 (dichlorométhane, 25°C, 5 g/l). La teneur en agents de ramification de formule (I) dans le polycarbonate préparé s'élève à 290 ppm.

Exemple 1

Comme à l'exemple comparatif 1, avec cette exception que l'on met en oeuvre, comme catalyseur, 0,0039 g de
5 $N(CH_3)_4B(C_6H_5)_4$ ($2 \cdot 10^{-3}$ mole %), que la température de décomposition s'élève à 180°C et que le temps de décomposition se monte à 60 minutes.

Le produit de décomposition possède une viscosité relative
10 $\eta_{rel} = 1,04$ (mesurée après précipitation dans de l'acétone). Dans le mélange qui s'est formé, on détecte, outre le phénol et de l'oligocarbonate à bas poids moléculaire, 8,9% de bisphénol A libre et 9,4% de diphénylcarbonate libre.

15 L'oligocarbonate qui s'est formé à titre de produit intermédiaire (250°C/10 mbar) présente un rapport de groupes terminaux OH : arylcarbonate de 36:64. La température de polycondensation s'élève à 280°C. On obtient un polycarbonate exempt de solvant, ayant une viscosité
20 relative en solution de 1,252 (dichlorométhane, 25°C, 5 g/l). La teneur en agents de ramification de formule (I) dans le polycarbonate préparé s'élève à 15 ppm.

Exemple 2

25

Comme à l'exemple comparatif 1, avec cette exception que l'on met en oeuvre, comme catalyseur, 0,0009 g de $N(CH_3)_4OH$ ($2 \cdot 10^{-3}$ mole %), que la température de décomposition s'élève à 180°C et que le temps de décomposition se monte à 30
30 minutes.

Le produit de décomposition possède une viscosité relative
 $\eta_{rel} = 1,06$ (mesurée après précipitation dans de l'acétone). Dans le mélange qui s'est formé, on détecte, outre le phénol

et de l'oligocarbonate à bas poids moléculaire, 7,2% de bisphénol A libre et 7,5% de diphénylcarbonate libre.

L'oligocarbonate qui s'est formé à titre de produit
5 intermédiaire (250°C/10 mbar) présente un rapport de groupes
terminaux OH : arylcarbonate de 38:62. La température de
polycondensation s'élève à 280°C. On obtient un
polycarbonate exempt de solvant, ayant une viscosité
relative en solution de 1,269 (dichlorométhane, 25°C,
10 5 g/l). La teneur en agents de ramification de formule (I)
dans le polycarbonate préparé s'élève à 45 ppm.

Exemple 3

15 Comme à l'exemple comparatif 1, avec cette exception que
l'on met en oeuvre, comme catalyseur, 0,0065 g de PPh_4BPh_4
($2 \cdot 10^{-3}$ mole %), que la température de décomposition s'élève
à 180°C et que le temps de décomposition se monte à
60 minutes.

20

Le produit de décomposition possède une viscosité relative
 $\eta_{\text{rel}} = 1,04$ (mesurée après précipitation dans de l'acétone).
Dans le mélange qui s'est formé, on détecte, outre le phénol
et de l'oligocarbonate à bas poids moléculaire, 11,4% de
25 bisphénol A libre et 11,8% de diphénylcarbonate libre.

L'oligocarbonate qui s'est formé à titre de produit
intermédiaire (250°C/10 mbar) présente un rapport de groupes
terminaux OH : arylcarbonate de 37:63. La température de
30 polycondensation s'élève à 280°C. On obtient un
polycarbonate exempt de solvant, ayant une viscosité
relative en solution de 1,281 (dichlorométhane, 25°C,
5 g/l). La teneur en agents de ramification de formule (I)
dans le polycarbonate préparé s'élève à 60 ppm.

35

Exemple 4

Comme à l'exemple comparatif 1, avec cette exception que l'on met en oeuvre, comme catalyseur, 0,0039 g de PPh_4BPh_4 (2*10⁻³ mole %), que la température de décomposition s'élève à 150°C et que le temps de décomposition se monte à 60 minutes.

Le produit de décomposition possède une viscosité relative $\eta_{\text{rel}} = 1,05$ (mesurée après précipitation dans de l'acétone). Dans le mélange qui s'est formé, on détecte, outre le phénol et de l'oligocarbonate à bas poids moléculaire, 0,9% de bisphénol A libre et 1,2% de diphénylcarbonate libre.

L'oligocarbonate qui s'est formé à titre de produit intermédiaire (250°C/10 mbar) présente un rapport de groupes terminaux OH : arylcarbonate de 37:63. La température de polycondensation s'élève à 280°C. On obtient un polycarbonate exempt de solvant, ayant une viscosité relative en solution de 1,294 (dichlorométhane, 25°C, 5 g/l). La teneur en agents de ramification de formule (I) dans le polycarbonate préparé s'élève à 35 ppm.

Exemple 5

25

Comme à l'exemple comparatif 1, avec cette exception que l'on met en oeuvre, comme catalyseur, 0,0039 g de $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (2*10⁻³ mole %), que la température de décomposition s'élève à 150°C et que le temps de décomposition se monte à 30 minutes.

Le produit de décomposition possède une viscosité relative $\eta_{\text{rel}} = 1,05$ (mesurée après précipitation dans de l'acétone). Dans le mélange qui s'est formé, on détecte, outre le phénol

et de l'oligocarbonate à bas poids moléculaire, 1,9% de bisphénol A libre et 2,3% de diphénylcarbonate libre.

5 L'oligocarbonate qui s'est formé à titre de produit intermédiaire (250°C/10 mbar) présente un rapport de groupes terminaux OH : arylcarbonate de 32:68. La température de polycondensation s'élève à 280°C. On obtient un polycarbonate exempt de solvant, ayant une viscosité relative en solution de 1,247 (dichlorométhane, 25°C,
10 5 g/l). La teneur en agents de ramification de formule (I) dans le polycarbonate préparé s'élève à 15 ppm.

Exemple 6

15 Comme à l'exemple 4, avec cette exception qu'après la réaction de décomposition, on ne met pas en oeuvre 321 g, mais bien 7,49 g (0,035 mole = 7 moles % rapportées au polycarbonate) de diphénylcarbonate.

20 L'oligocarbonate qui s'est formé à titre de produit intermédiaire (250°C/10 mbar) présente un rapport de groupes terminaux OH : arylcarbonate de 19:81. La température de polycondensation s'élève à 280°C. On obtient un polycarbonate exempt de solvant, ayant une viscosité
25 relative en solution de 1,197 (dichlorométhane, 25°C, 5 g/l). La teneur en agents de ramification de formule (I) dans le polycarbonate préparé s'élève à 20 ppm.

Exemple 7

Comme à l'exemple 4, avec cette exception qu'on ne met pas
de diphénylcarbonate en oeuvre après la réaction de
5 décomposition.

L'oligocarbonate qui s'est formé à titre de produit
intermédiaire (250°C/10 mbar) présente un rapport de groupes
terminaux OH : arylcarbonate de 70:30. La température de
10 polycondensation s'élève à 280°C. On obtient un
polycarbonate exempt de solvant, ayant une viscosité
relative en solution de 1,175 (dichlorométhane, 25°C,
5 g/l). La teneur en agents de ramification de formule (I)
dans le polycarbonate préparé s'élève à 20 ppm.

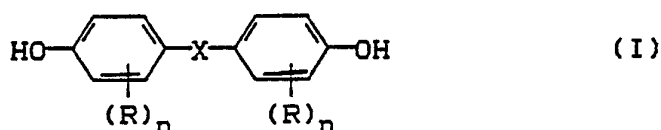
REVENDECATIONS

1. Procédé pour la préparation de polycarbonates par trans-
estérification en fusion, caractérisé en ce que

5

1. on dissout des polycarbonates constitués par des
diphénols de formule (I)

10



15

dans laquelle X représente un groupe alkylidène en C₁-
C₈, un groupe cycloalkylidène en C₅-C₁₂, S ou encore
une liaison simple, et R représente CH₃, Cl ou Br, et n
est égal à zéro, 1 ou 2, dans des monophénols, et, en
présence de composés d'ammonium quaternaires ou de
composés de phosphonium quaternaires à titre de
catalyseurs, on les décompose à des températures de
100°C à 295°C pour obtenir des oligocarbonates, des
diarylcarbonates et des diphénols ,

20

2. ensuite, éventuellement après séparation des matières
de charge et/ou d'autres additifs par filtration,
centrifugation, précipitation ou par des procédés
d'adsorption, on prépare un oligocarbonate à viscosité
plus élevée et ayant un poids moléculaire moyen $\bar{M}_w$
entre 8.000 et 18.000 et un rapport de groupes
terminaux OH/arylcarbonate des partenaires réactionnels
entre > 25% OH à < 75% arylcarbonate et < 50% OH à >
50% arylcarbonate, et

30

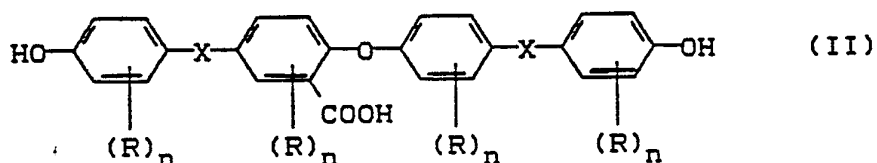
3. par après, à des températures entre 250°C et 295°C et
sous des pressions de < 500 mbar à 0,01 mbar, on

35

procède à une polycondensation pour obtenir des polycarbonates à poids moléculaires moyens en poids $\overline{M}_w$ entre environ 20.000 et 100.000.

- 5 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les polycarbonates obtenus sont pauvres en ramifications, si bien que la teneur en agents de ramification de structure (II)

10



- 15 où X = un groupe alkylidène en C_1-C_8 , un groupe cycloalkylidène en C_5-C_{12} , -S- ou une liaison simple, et R = CH_3 , Cl ou Br, et n est égal à 0, 1 ou 2, dans ces polycarbonates, n'excède pas une valeur de 75 ppm après saponification totale et après détermination par HPLC.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 4836
BE 9301304

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
A	EP-A-0 400 478 (GENERAL ELECTRIC) * le document en entier * -----	1	C08G64/20 C08G64/30
A	EP-A-0 130 512 (GENERAL ELECTRIC) * le document en entier * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			C08G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
16 Juin 1994		Bourgonje, A	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C-82)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 4836
BE 9301304

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

16-06-1994

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0400478	05-12-90	CA-A- 2018001	01-12-90
		JP-A- 3054224	08-03-91
		US-A- 5097008	17-03-92
		US-A- 5191038	02-03-93

EP-A-0130512	09-01-85	US-A- 4590257	20-05-86
		AU-A- 2992484	10-01-85
		DE-A- 3474557	17-11-88
		JP-B- 1010003	21-02-89
		JP-C- 1529772	15-11-89
		JP-A- 60051719	23-03-85
