



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8400914**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Werkwijze ter bereiding van polycarbonaten.**

⑤1 Int.Cl³: C08G 63/62// C07C 69/14.

⑦1 Aanvrager: General Electric Company te Schenectady, New York, Ver. St. v. Am.

⑦4 Gem.: Ir. L.W. Kooy c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8400914.

②2 Ingediend 22 maart 1984.

③2 Voorrang vanaf 25 maart 1983.

③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 479049 .

⑥2 - -

④3 Ter inzage gelegd 16 oktober 1984.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze ter bereiding van polycarbonaten.

Er zijn verschillende wegen beschreven voor de bereiding van polycarbonaten. Sommige daarvan worden in de techniek toegepast en sommige zijn louter in de literatuur beschreven.

5 Een bijzonder wenselijke methode voor de bereiding van polycarbonaten zou een esteruitwisselingsreactie omvatten. Hoewel variërende reacties van dit type in de literatuur zijn beschreven is er geen enkele werkelijk aanvaardbaar gebleken. Hetgeen wenselijk is is een werkelijk geïntegreerd
10 proces voor de bereiding van polycarbonaten, waarbij een minimaal aantal beginreacties wordt toegepast en waarbij het mogelijk is de verschillende bijprodukten van het proces te recirculeren.

Eén van de hoofdcomponenten, die volgens de onderhavige uitvinding, in het bijzonder volgens de ester-
15 uitwisselingsreactie, wordt gebruikt, is een dialkylcarbonaat. Een bijzonder wenselijke methode voor de bereiding van een dergelijk dialkylcarbonaat is beschreven in de Amerikaanse octrooi-aanvraag Serial 319.509 van 9 november 1981, inmiddels Amerikaans octrooischrift 4.360.477.

20 De onderhavige uitvinding voorziet in een werkwijze voor de bereiding van hoogmoleculaire polycarbonaten uit een bisfenoldiëster, koolmonoxyde en zuurstof. De primaire intermediairen, gebruikt bij de werkwijze, die een aantal trappen omvat, zijn dialkylcarbonaten en een bisfenoldiëster, waarbij
25 deze laatste componenten worden gebruikt bij een esteruitwisselingsreactie.

De voorkeursuitvoeringsvorm van de werkwijze volgens de uitvinding omvat de volgende trappen:

(1) synthese van dialkylcarbonaat, in het
30 bijzonder dimethylcarbonaat, uit een alcohol, zuurstof en koolmonoxyde,

(2) een esteruitwisselingsreactie tussen het in trap (1) gevormde dialkylcarbonaat en een bisfenoldiëster,

8400914

in het bijzonder bisfenol-A diacetaat, onder vorming van een polycarbonaat-oligomeer en een alkylester en verhitting van het oligomeer onder vorming van het hoogmoleculaire polycarbonaat,

(3) thermolyse van de volgens trap (2)

5 gevormde alkylester, in het bijzonder methylacetaat, onder vorming van een keton en reformering van de alkanol en

(4) reactie van het bisfenol met het

keteen van trap (3) onder vorming van bisfenoldiësters. Het alkanol, in het bijzonder methanol, gevormd in trap (3), wordt ge-

10 recirculeerd naar trap (1).

De volgens de werkwijze van deze uitvinding bereide polycarbonaten worden keten-gestopt met zowel acyloxy- als carboalkoxy-groepen, in het bijzonder acetoxy- en carbomethoxy-groepen.

15 Het begin-polycarbonaat, gevormd volgens trap (2), is in het algemeen een betrekkelijk laag moleculair oligomeer met 1-4 zich herhalende eenheden. Hogermoleculaire polymeren worden vervolgens verkregen door verhitting van dit oligomeer in tegenwoordigheid van een katalysator. Omdat het ver-

20 hitte oligomeer keten-gestopt wordt met de acyloxy- en carboalkoxy-groepen doen de moeilijkheden (zoals oxydatie), die dikwijls worden ondervonden bij de verhitting van met hydroxy keten-gestopte polycarbonaten, zich niet voor.

Hieronder volgt een beschrijving van de
25 voorkeursuitvoeringsvormen van de werkwijze volgens de uitvinding.

Volgens de onderhavige uitvinding is een geïntegreerde werkwijze voor de bereiding van polycarbonaatharsen uit bisfenol, bijvoorbeeld bisfenol-A, koolmonoxyde en zuurstof gevonden. Hoewel het geïllustreerde bisfenol-A bisfenol-A

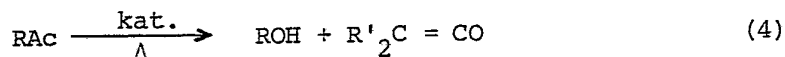
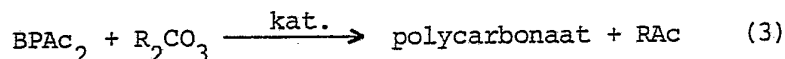
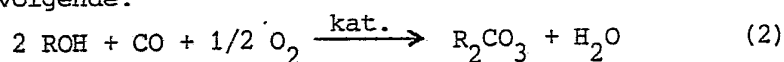
30 is zal het duidelijk zijn dat, hoewel bisfenol-A het voorkeursmateriaal is, de werkwijze volgens de uitvinding niet beperkt is tot dit materiaal, maar dat dit ieder bisfenol met twee hydroxy-groepen aan de aromatische kern kan zijn.

Zoals vermeld werd is de werkwijze volgens de uitvinding een geïntegreerde werkwijze. In het algemeen

35 zijn de reacties, die omvat worden bij de geïntegreerde werk-

8400914

wijze, de volgende:



waarin R voorstelt eenprimaire alkylgroep, BP voorstelt een bis-fenol-gedeelte, Ac voorstelt een acyloxyrest en $\text{R}'_2\text{C} = \text{C} = \text{O}$ voorstelt de rest na de thermolyse van het RAc. Bij voorkeur wordt R gekozen uit de groep, bestaande uit methyl, ethyl, propyl, etc., BP bij voorkeur gekozen uit de groep, bestaande uit tetramethylbisfenol-A, bifenol, tetrabroombisfenol-A en bisfenol-A, en Ac gekozen uit de groep, bestaande uit acetoxy, propionoxy, etc. Uit het oogpunt van de gemakkelijkhed van de reactie en de benutting van het tenslotte bereide materiaal is het in het bijzonder van voorkeur dat R methyl is, BP voorstelt bisfenol-A, Ac acetoxy is en elke R' voorstelt H.

De bereiding van dialkylcarbonaten, in het bijzonder dimethylcarbonaat, uit een alkanol, koolmonoxyde en zuurstof is op talloze plaatsen beschreven. Bijvoorbeeld is een voorkeursmethode voor de bereiding van het dialkylcarbonaat, in het bijzonder dimethylcarbonaat, beschreven in het bovengenoemde Amerikaanse octrooischrift 4.360.477. Andere methodes voor de bereiding van de dialkylcarbonaten zijn beschreven, bijvoorbeeld in de Amerikaanse octrooischriften 3.114.762, 3.227.740, 3.846.468, 3.952.045 en 4.131.521.

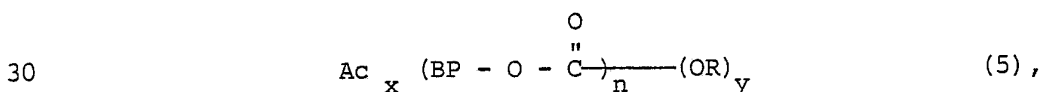
Omdat het wenselijk is dat de volgens de uitvinding bereide polycarbonaten als het gewenste eindprodukt zo kleurloos mogelijk zijn wordt het dialkylcarbonaat bij voorkeur gezuiverd alvorens te worden gebruikt in vergelijking (3) van de totale reactie volgens de onderhavige uitvinding. Dimethylcarbonaat kan bijvoorbeeld als verontreinigingen koolwaterstof-fen, water, methanol, aminen en elektrolyten, zowel als andere organische materialen, bevatten. Een zuiveringsschema, dat aanvaardbaar is gebleken, is de extractie van dimethylcarbonaat met een gelijk volume water, gevolgd door een voorzichtige destilla-

8400914

tie ter verwijdering van het azeotropische water-dimethylcarbo-
naat-mengsel.

In de tweede trap van de werkwijze voor
de bereiding van een polycarbonaat vindt een esteruitwisselings-
5 reactie plaats tussen een bisfenoldiëster en het dialkylcarbonaat,
gevormd volgens vergelijking (3). De reactie tussen de bisfenol-
diëster en het dialkylcarbonaat is een katalytische reactie en
wordt in het algemeen in twee trappen uitgevoerd. De eerste
trap wordt gewoonlijk uitgevoerd onder druk bij een temperatuur
10 van 180-300°C, met voordeel in tegenwoordigheid van een katalysa-
tor, zoals een titanaat. De reactie wordt bij voorkeur uitgevoerd
bij 180-220°C en er blijkt geen werkelijk economisch voordeel
te worden verkregen bij de uitvoering daarvan bij temperaturen
boven 300°C. In feite kan in sommige gevallen een te hoge tem-
15 peratuur een ontleding veroorzaken van één of beide van de reac-
tiecomponenten en het reactieprodukt. In het algemeen vergt de
reactie ongeveer 0,1-2 uren voor de voltooiing bij ongeveer 180°C.
De reactiecomponenten worden gebruikt in stoechiometrische ver-
houdingen ±10 %.

20 De druk kan binnen ruime grenzen worden
gevarieerd en er wordt slechts een voldoende druk toegepast om
de verhitting van het reactiemengsel bij temperaturen boven 180°C
mogelijk te maken. In het algemeen is het druktraject 7-22,5
kg/cm² of hoger en bij voorkeur ongeveer 10,5-14 kg/cm². Hierdoor
25 is het mogelijk het alkylacrylaat, in het bijzonder methylacetaat,
door destillatie uit de reactie te verwijderen. Het gedurende de-
ze reactie gevormde produkt is een laag moleculair oligomeer van
een polycarbonaat met de formule

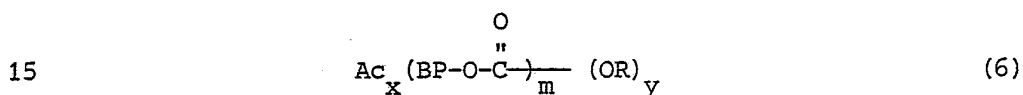


waarin Ac, BP en R de boven aangegeven betekenissen bezitten,
n 1-4 is en de som van x en y 2 is. Wanneer Ac voorstelt acetox-
y, R voorstelt methyl en BP voorstelt de rest van bisfenol-A is
gebleken dat gemiddeld n 1,4 is, x 0,8 is en y 1,2 is. Bij voor-
35 keur bezit x een waarde van 0,2 tot 1 en y een waarde van 1,0 tot
1,8. Gedurende de vorming van het materiaal met de formule (5)

8400914

wordt een alkylester, zoals methylacetaat, bij de voorkeursuitvoeringsvorm, gedestilleerd.

Na de vorming van het materiaal met de formule (5) kan, zoals hierboven vermeld, een verdere reactie worden uitgevoerd ter vergroting van de ketenlengte van het polycarbonaat en de verhitting kan nu zonder druk worden bewerkstelligd. Eventueel nog resterende alkylester, gevormd uit de condensatie van de eindgroepen, wordt gedestilleerd. Desgewenst kan een vacuum worden getrokken teneinde de verwijdering van de alkylester te bevorderen. Een volledige reactie tot een hoogmoleculaire polycarbonaathars wordt in het algemeen verkregen met een mild vacuum bij ongeveer 280°C in ongeveer 5 minuten. Het hoger moleculaire polycarbonaathars bezit de formule



waarin Ac, BP, R, x en y de boven aangegeven betekenissen bezitten en m groter is dan 10 en wel 1000 of meer kan zijn.

Zoals hierboven werd vermeld en zoals is aangegeven in formule (6) zijn de ketenstoppers, gevormd in het volgens de uitvinding bereide produkt, in het algemeen acyloxy en carbalkoxy en niet hydroxy. Dit is een bijzonder voordeel bij het vermijden van de afbraak door verhitting van het materiaal en bij het mogelijk maken van de bereiding van hoogmoleculaire materialen zonder dergelijke bijprodukten van de afbraak door verhitting.

Desgewenst kunnen in de tweede trap van de reactie volgens vergelijking (3) fenolen, zoals fenylester (bijvoorbeeld fenylacetaat), worden toegevoegd. Deze zullen reageren met de eindgroepen, aangegeven in formule (6), onder achterlating van een eindstandige fenylgroep teneinde het polymeer te keten-stoppen en verschaffen een basis voor een gecontroleerd gewenst molecuulgewicht.

In de laatste trap van de geïntegreerde werkwijze wordt de alkylester, bij voorkeur methylacetaat, verhit teneinde de alkanol, gebruikt in trap (1), en een keten te regenereren. Het gevormde speciale keten zal natuurlijk afhangen

8400914

van de speciale alkylester, die wordt verhit. Wanneer het bevoor-
keurde methylacetaat wordt verhit is keteen het resultaat. Het
keteen wordt in reactie gebracht met de geschikte bisfenol in
tegenwoordigheid van een katalysator, zoals AlPO_4 , onder vorming
5 van een bisfenoldiëster ten gebruike in de trap van de beschre-
ven reactie volgens vergelijking (3). Aldus wordt bij de voor-
keursuitvoeringsvorm keteen in reactie gebracht met bisfenol-A
onder vorming van bisfenol-A diacetaat. De literatuur beschrijft
de reactie van keteen met éénwaardige fenolen, maar de literatuur
10 beschrijft (voor zover bekend is) niet de reactie van een keteen
met een bisfenol, zoals bisfenol-A.

Aldus is een volledig geïntegreerde werk-
wijze beschreven voor de vorming van een polycarbonaat onder
gebruikmaking als uitgangsmaterialen van een bisfenoldiëster,
15 koolmonoxyde en zuurstof.

Hoewel dit hierboven niet werd vermeld
is het belangrijk dat de bisfenoldiëster-component wordt gezuiverd
en wel om dezelfde redenen als waarom het dialkylcarbonaat wordt
gezuiverd.

20 In geen enkele literatuurplaats is de
geïntegreerde werkwijze volgens de onderhavige uitvinding be-
schreven. Er waren reeds eerdere beschrijvingen van de reacties
van dialkylcarbonaten en fenylacylaten. Bijvoorbeeld is een ana-
loog type reactie beschreven in het West-Duitse octrooischrift
25 1.067.213, maar de reactie volgens de onderhavige uitvinding kan
niet worden uitgevoerd onder de in dit octrooischrift aangegeven
omstandigheden, omdat er als gevolg van zijreacties beperkingen
zijn ten aanzien van hoogmoleculaire polymeren. Op analoge wijze
beschrijft het Britse octrooischrift 1.499.530 (Amerikaans oc-
trooischrift 4.187.726) een reactie onder gebruikmaking van een
30 grote overmaat van een dialkylcarbonaat.

De reactie van de bisfenoldiëster en
het dialkylcarbonaat wordt in het algemeen uitgevoerd in tegen-
woordigheid van een katalysator. Een groot aantal katalysatoren
35 kan worden gebruikt, zoals Ti^{+4} , Sn^{+4} , Zr^{+4} , B^{+3} , Al^{+3} , P^{+3} ,
 Zn^{+2} zowel als metaalzouten van organische zuren, die bruikbaar

8400914

zijn bij omesteringsreacties. Voorbeelden van titanium- en zirkoniumzouten, die gebruikt kunnen worden, kunnen worden gevonden in het Amerikaanse octrooischrift 4.297.439. De voorkeurshoeveelheid titanaat-katalysator, die bij de reactie wordt gebruikt, 5 bedraagt ongeveer 0,001 tot 0,05 gew.% titanaat-katalysator, berekend als titaniumdioxide (of analoge gewichten van andere katalysatoren), gebaseerd op 100 gew.dln van het bisfenol.

De organische titanaten, die gebruikt kunnen worden, omvatten gechelateerde titanaten, zoals acetylacetonatitanaat, lactaattitanaat, triëthanolaminetitanaat, polyhydroxystearaattitanaat, een glycolaattitanaat (bijvoorbeeld 10 tetraoctyleenglycoltitanaat, bevattende ongeveer 7,8 % Ti en in de handel gebracht onder het handelsmerk Tyzor OG door E.I. de Pont de Nemours and Company, of di-n-butylhexyleenglycoltitanaat), 15 en niet-gechelateerde titanaten, zoals tetraisopropyltitanaat, tetrabutyltitanaat, gepolymeriseerd tetrabutyltitanaat, tetrakis-(2-ethylhexyl)titanaat, etc.

In plaats van organische titanaten kunnen organische zirkonaat-hardingsmiddelen als katalysatoren worden gebruikt, waaronder bijvoorbeeld zirkoniumacetylacetonat, 20 zirkonium-tert.-butoxyde, zirkoniumhexafluoracetylacetonat, zirkoniumnafthenaat, zirkoniumpropoxyde, zirkoniumisopropoxyde, etc. Vele andere katalysatoren voor de warmte-behandeling van het oligomeer onder vorming van het hoger moleculaire polycarbonaat, waarvan hierboven vele voorbeelden zijn gegeven (bijvoorbeeld 25 tinzouten, zinkzouten, loodzouten, bij voorkeur organische zouten, etc.), kunnen worden gebruikt zonder buiten het raam van de uitvinding te geraken.

De uitvinding wordt verder toegelicht door de volgende voorbeelden. 30

Voorbeeld I

Een hoeveelheid van 41 dln dimethylcarbonaat werd gecombineerd met 70 dln bisfenol-A diacetaat en 0,15 dl tetrafenyltitanaat in een roestvrij stalen druk-reactor, 35 voorzien van organen voor de destillatie. Het mengsel werd met stikstof onder druk gebracht tot 14 kg/cm² en gedurende 30 minuten

8400914

verhit op 220°C. De temperatuur bij de destillatie-kop steeg tot 140-150°C en materiaal destilleerde. Na de afkoeling werd de ontvanger gaschromatografisch geanalyseerd en deze bleek te bevatten een mengsel van 20 dln methylacetaat en 8,4 dln dimethylcarbonaat in een verhouding van 70 % tot 30 %. Het pot-residu bestond uit een viskeuze vloeistof met de structuur, aangegeven in de formule (5), met gemiddeld n gelijk aan 2,2 en een verhouding van carbomethoxy/acetoxy-eindgroepen van 1,2; Ac was acetyl, BP was bisfenol-A en R was methyl. Er werd geen bewijs van de aanwezigheid van hydroxyl-eindgroepen gevonden.

Voorbeeld II

Het oligomeer, verkregen volgens voorbeeld I, werd gebracht in een rondbodem-reactievat onder atmosferische druk. Het materiaal werd gedurende ongeveer 30 minuten verhit op 280°C terwijl een vacuum werd getrokken. Het resulterende materiaal was een polymeer, dat blijkens gelpermeatie-chromatografie een gemiddeld molecuulgewicht van ongeveer 25.000 bezat.

Voorbeeld III

Een hoeveelheid van 50 dln dimethylcarbonaat, 86 dln bisfenol-A diacetaat en 0,018 dl tetrafenyltitaanaat werd gedurende 1 uur bij 240°C en 14 kg/cm² in reactie gebracht. Uit de analyse van het pot-residu door gelpermeatie-chromatografie bleek de aanwezigheid van laagmoleculaire oligomeren met de formule (5), waarin Ac acetyl, x 0,8, BP de rest van bisfenol-A, n 1,4, R methyl en y 1,2 was. Dit werd aangetoond het "gemiddelde" van de oligomeren, aanwezig in het pot-residu, te zijn. De reactie was uitzonderlijk schoon en er waren geen aanwijzingen van zijreacties onder vorming van salicylaten, een keten-ontwikkeling onder vorming van een fenolische eindgroep of een verplaatsing aan de methylgroep van dimethylcarbonaat onder vorming van methylethers.

Voorbeeld IV

Het residu van voorbeeld III werd verhit op 300°C teneinde verder de carbomethoxy- en acetoxy-bindingen te koppelen en een vacuum werd getrokken teneinde de verwijdering van het tevens gevormde methylacetaat te vergemakkelijken.

8400914

Vanwege een aanvankelijke schuiming was een vluchtigheidsvermindering noodzakelijk alvorens de verhittingstrap uit te voeren. Ter verwijdering van het dimethylcarbonaat en methylacetaat, achtergebleven in het pot-residu, werd het mengsel verhit op 250°C in
5 een stikstofstroom gedurende 30 minuten en vervolgens vacuum gezogen gedurende 5 minuten. Na de afkoeling werd het mengsel vast. Het aan de vluchtigheidsvermindering onderworpen mengsel werd geroerd in een reactievat, ondergedompeld in een "Wood's Metal Bath", dat gehouden werd op een druk van 300°C en onder een druk
10 van ongeveer 5 mm. Het mengsel werd snel viskeus naarmate het methylacetaat werd verwijderd. Na 30 minuten werd het hars afgekoeld tot kamertemperatuur en blijkens gelpermeatie-chromatografie bleek dit een gemiddeld molecuulgewicht van meer dan 30.000 te bezitten. Bij een analyse door ¹³C kernmagnetische resonantie
15 bleek het niet mogelijk ofwel carbomethoxy- ofwel acetoxy-eindgroepen aan te tonen.

Voorbeelden V-VIII

Hoog moleculaire polycarbonaten werden bereid op dezelfde wijze als beschreven in voorbeeld IV, waarbij
20 deze gemiddelde molecuulgewichten als aangegeven in de onderstaande tabel A bezaten. Een technisch Lexan (geregistreerd handelsmerk) polycarbonaathars is voor vergelijkingsdoeleinden in de tabel opgenomen. De polycarbonaatharsen van voorbeelden V-VIII konden voor dezelfde doeleinden als het Lexan worden ge-
25 bruikt.

Tabel A

Molecuulgewicht van polycarbonaatharsen

	<u>Voorbeeld</u>	<u>Gemiddeld molecuulgewicht</u>
	V	30.000
30	VI	82.000
	VII	60.500
	VIII	45.200
	Lexan®	61.000

35 Voorbeeld IX

In een roestvrij stalen drukvat, voorzien

8400914

van een roerder, een verhittingsorgaan en een roestvrij stalen kolom, gepakt met glaskralen en voorzien van een ontvanger, werden gebracht 86 dln bisfenol-A diacetaat, 50 dln dimethylcarbonaat en 0,018 dl tetrafenyltitanaat. Het mengsel werd met stikstof onder druk gebracht tot 14 kg/cm² en gedurende 1 uur verhit op 220-230°C. De temperatuur aan de top van de destillatiekolom steeg tot 150-155°C en 30 dln destillaat werden verkregen. Uit de gaschromatografische analyse van het destillaat bleek de aanwezigheid van 24,9 dln (61 % van de theorie) methylacetaat en 5,1 dln (10 % van de theorie) dimethylcarbonaat. Het pot-residu was enigszins viskeus en bevatte blijkens de analyse door ¹³C kernmagnetische resonantie 13,3 mol.% methylacetaat, 25,4 mol.% arylacetaat-eindgroepen, 31,3 mol.% arylmethylcarbonaat-eindgroepen en 18,0 mol.% inwendig gebonden diarylcarbonaat. Uit de gelpermeatie-chromatografie bleek een gemiddelde polymerisatiegraad van ongeveer 1,3 en geen oligomeer, bestaande uit meer dan 4 bisfenol-A eenheden.

Volgens de onderhavige uitvinding wordt een geïntegreerde werkwijze voor de bereiding van polycarbonaatharsen uit een bisfenol, koolmonoxyde en zuurstof verschaft. Hoewel variërende reactietrappen worden omvat worden andere materialen dan die welke zojuist hierboven zijn genoemd in hoofdzaak gerecirculeerd. Het aanvankelijk gevormde produkt is een voorpolymeer of oligomeer met ongeveer 1-4 zich herhalende bisfenol-eenheden. Een eenvoudig verhittingsproces in tegenwoordigheid van een geschikte katalysator, zoals tetrafenyltitanaat, in een vacuum zet dit oligomeer om in een hoog moleculair polycarbonaathars, dat op dezelfde manier kan worden gebruikt als de polycarbonaatharsen, die nu in de handel verkrijgbaar zijn.

De vervanging van dimethylcarbonaat in voorbeeld I door diëthylcarbonaat, dipropylcarbonaat, etc., zal in hoofdzaak dezelfde resultaten geven als die welke zijn aangegeven in voorbeeld I. Op analoge wijze zal de vervanging in voorbeeld I van bisfenol-A door tetramethylbisfenol-A, bifenol of tetrabroombisfenol-A in hoofdzaak dezelfde resultaten verschaffen. Verder zal de vervanging van bisfenol-A diacetaat door

8400914

bijvoorbeeld bisfenol-A dipropionaat in hoofdzaak dezelfde resultaten opleveren.

Het bisfenol-A diacetaat, gebruikt in de bovenstaande voorbeelden, kan worden bereid voor een reactie
5 tussen bisfenol-A en het keteen, dat resulteert uit de thermolyse-trap van vergelijking (4). Desgewenst zou het keteen kunnen worden gebruikt voor de bereiding van een reactief acyleermiddel, zoals azijnzuuranhydride of isopropylacetaat, waarbij dit acyleermiddel wordt gebruikt voor de bereiding van respectievelijk
10 het bisfenol-A diacetaat en azijnzuur of aceton. De reactie van het keteen met het bisfenol-A ter bereiding van het bisfenol-A diacetaat geniet de voorkeur.

Het bisfenol-A diacetaat, gebruikt in de voorgaande voorbeelden, werd verkregen door zuivering van een
15 mengsel, bevattende ongeveer 99,5 % van het diacetaat en 0,5 % van het monoacetaat. Dit mengsel werd behandeld met 5 mol.% azijnzuuranhydride, gebaseerd op het gewicht van het diacetaat, en 100 dpm waterig HCl. Na een destillatie in vacuo was minder dan 1 dpm hydroxyl-groep achtergebleven in het gezuiverde bisfenol-A diacetaat. In plaats van de destillatie in vacuo kan men
20 een herkristallisatie van het behandelde diacetaat uit hexaan toepassen.

Voorbeeld X

Synthese van bisfenol-A diacetaat.

25 Een kwartskolom van 0,95 x 5,08 cm, gepakt met 19,0 g 9,4 gew.-%'s H_3PO_4 op γ -aluminiumoxyde, werd op 600-650°C gehouden. Methylacetaat (10,0 g; 0,135 mol) werd in de kolom verdampt met een stikstof-spoeling van 0,3 liter/minuut teneinde keteen te vormen. Het effluent (dat het keteen be-
30 vatte) uit de kolom stroomde door een koude opvanginrichting, die op -20°C werd gehouden, ter verwijdering van het eveneens gevormde methanol, vervolgens door een oplossing van 15,0 g (0,066 mol) bisfenol-A, opgelost in 15 ml methylacetaat en 0,1 g trifluorazijnzuur. Uit de analyse bleek de aanwezigheid van
35 8,0 g (35 %) bisfenol-A diacetaat, 18,2 g (50 %) bisfenol-A monoacetaat en 1,65 g (11 %) teruggewonnen bisfenol-A. Het hier-

8400914

boven gevormde bisfenol-A diacetaat kan in reactie worden gebracht met dimethylcarbonaat onder vorming van een polycarbonaat-produkt op analoge wijze als hierboven beschreven.

Het zal voor deskundigen op dit gebied
5 van de techniek natuurlijk duidelijk zijn dat behalve de hierboven genoemde omstandigheden andere omstandigheden voor de vorming en de reactie van de bestanddelen kunnen worden toegepast zonder buiten het raam van de uitvinding te geraken. Bovendien kunnen andere katalysatoren, waarvan hierboven vele voorbeelden
10 den zijn gegeven, worden gebruikt bij de reactie van de bisfenoldiëster en het dialkylcarbonaat onder vorming van polycarbonaatharsen. Willekeurige andere modificaties binnen het raam van de uitvinding worden eveneens omvat.

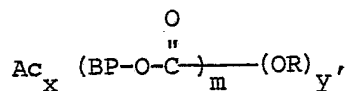
15

8400914

Conclusies

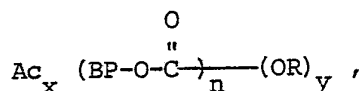
1. Werkwijze ter bereiding van een polycarbonaathars met de formule

5



waarin Ac voorstelt een acyloxyrest, BP voorstelt de rest, verkregen door verwijdering van de hydroxygroepen uit een bisfenol, R voorstelt een alkylrest, m groter is dan 10 en de som van x en y 2 is, met het kenmerk, dat men (1) een reactie bewerkstelligt tussen een bisfenoldiëster, een alkanol met de formule ROH, koolmonoxyde en zuurstof onder vorming van een oligomeer met de formule

15



waarin n 1 tot 4 is, en (2) dit oligomeer verhit onder vorming van het polycarbonaathars.

20

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat Ac wordt gekozen uit acetoxy en propionoxy, BP voorstelt de rest, die verkregen wordt door verwijdering van de hydroxygroepen uit een bisfenol, gekozen uit bisfenol-A, tetramethylbisfenol-A, bifenol en tetrabroombisfenol-A, en R wordt gekozen uit methyl, ethyl en propyl.

25

3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat Ac voorstelt acetoxy, BP de rest is, die verkregen wordt door verwijdering van de hydroxygroepen uit bisfenol-A, en R voorstelt methyl.

30

4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat x een waarde van 0,1 tot 1 en y een waarde van 1,0 tot 1,8 bezit.

35

5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat trap (1) de volgende verdere trappen omvat, namelijk (A) de reactie van de alkanol, koolmonoxyde en zuurstof onder vorming van een dialkylcarbonaat en water en de verwijdering van dit water, (B) de reactie van het dialkylcarbonaat met de bisfenoldiëster in tegenwoordigheid van een katalysator onder

8400914

vorming van het oligomeer en een alkylester, (C) de verhitting van de alkylester teneinde de alkanol te winnen en een keteen te vormen en (D) de reactie van het keteen met een bisfenol onder vorming van de bisfenoldiëster.

5 6. Werkwijze volgens conclusie 5,
met het kenmerk, dat het bisfenol wordt gekozen uit bisfenol-A,
tetramethylbisfenol-A, bifenol en tetrabroombisfenol-A.

7. Werkwijze volgens conclusie 6,
met het kenmerk, dat het bisfenol bisfenol-A is.

10 8. Werkwijze volgens conclusie 1, met het
kenmerk, dat de alkanol wordt gekozen uit methanol, ethanol en
propanol.

9. Werkwijze volgens conclusie 8, met
het kenmerk, dat de alkanol methanol is.

15 10. Werkwijze volgens conclusie 1, met
het kenmerk, dat de bisfenoldiëster wordt gekozen uit het diace-
taat en het dipropionaat.

11. Werkwijze volgens conclusie 10,
met het kenmerk, dat de bisfenoldiëster bisfenol-A diacetaat is.

20 12. Werkwijze volgens conclusie 1,
met het kenmerk, dat de bisfenoldiëster bisfenol-A diacetaat is
en het dialkylcarbonaat dimethylcarbonaat is en trap (B) wordt
uitgevoerd in tegenwoordigheid van een titanaat-katalysator bij
een temperatuur van 180-300°C.

25 13. Werkwijze volgens conclusie 12,
met het kenmerk, dat trap (B) wordt uitgevoerd bij 180-300°C
onder gebruikmaking van 0,001-0,05 gew.% titanaat-katalysator,
berekend als TiO_2 .

14. Werkwijzen als beschreven in de be-
schrijving en/of voorbeelden.

8400914