



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 15 274 T2** 2008.04.10

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 490 420 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 15 274.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/07203**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 714 026.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/082949**

(86) PCT-Anmeldetag: **11.03.2003**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **09.10.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.12.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **01.08.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.04.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 63/64** (2006.01)
C08G 64/22 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

105565 **25.03.2002** **US**

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

Schieber · Farago, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**SILVA, James Manio, Clifton Park, NY 12065, US;
DARDARIS, David Michel, Ballston Spa, NY 12020,
US; O'NEIL, Gregory Allen, Clifton Park, NY 12065,
US; SYBERT, Paul Dean, Evansville, IN 47712, US;
SU, Zhaohui, Ming Shui Road, Changchun, Jilin,
CN**

(54) Bezeichnung: **HERSTELLUNGSVERFAHREN VON COPOLYESTERCARBONATEN**

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 ein Verfahren zur Herstellung von Copolyestercarbonat umfassend mindestens einen Carbonatblock und einen mindestens einen Polyesterblock mit Kettengliedern abgeleitet von wenigstens einem aromatischen Dihydroxysubstituierten Kohlenwasserstoffrest und wenigstens einem aromatischen Dicarbonsäurerest (im Nachfolgenden auch als Arylatkettenglieder bezeichnet). In einer besonderen Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Copolyestercarbonats umfassend wenigstens einen Carbonatblock und wenigstens einen Polyesterblock mit Kettengliedern abgeleitet aus wenigstens einem 1,3-Dihydroxybenzolrest und wenigstens einem aromatischen Dicarbonsäurerest (im Nachfolgenden auch als Resorcinolarylatkettenglieder bezeichnet).

[0002] Verschiedene Harzartikel umfassend Polymere besitzen das Problem der Langzeitfarbinstabilität. In vielen Fällen zeigt sich diese Instabilität als Vergilben des Polymers, das die Attraktivität und Transparenz des Artikels, falls das Polymer ursprünglich transparent war, beeinträchtigt. Auch der Verlust des Glanzes kann zu den unerwünschten Langzeitphänomenen von Harzartikeln gezählt werden.

[0003] Das Vergilben von Polymeren wird oft von ultravioletter Strahlung verursacht und häufig als "Photovergilben" bezeichnet. Bisher wurden vielfältige Ansätze zur Unterdrückung des Photovergilbens angewendet und vorgeschlagen. Vieler dieser Ansätze schließen den Einbau von Ultraviolettabsorptionsverbindungen (UVA) in das Polymer ein. Häufig handelt es sich bei den UVAs um niedermolekulargewichtige Verbindungen, die in relativ geringen Mengen verwendet werden müssen, typischerweise bis zu 1 Gew.-%, um eine Verschlechterung der physikalischen Eigenschaften des Polymers, wie beispielsweise der Kerbschlagzähigkeit und der Eigenschaften bei hohen Temperaturen, die sich in der Formbeständigkeitstemperatur widerspiegeln, zu verhindern. Ein weiteres Problem von Polymeren, wie beispielsweise aromatischen Polycarbonaten und Additionspolymeren alkenylaromatischer Verbindungen, wie beispielsweise Styrol, liegt in der Empfindlichkeit gegenüber der Wirkung organischer Flüssigkeiten.

[0004] Eine Möglichkeit zum Schutz von Harzartikel gegen das Photovergilben und den Verlust des Glanzes besteht in der Auftragung eines witterungsbeständigen zweiten Polymers, wobei der hierin verwendete Begriff "witterungsbeständig" die Widerstandsfähigkeit gegenüber solchen Phänomenen bedeutet. Beschichtungen aus Polyester enthaltend Resorcinolarylatkettenglieder besitzen häufig gute Witterungsbeständigkeitseigenschaften. Die Arylateinheiten enthalten typischerweise Isophthalat, Terephthalat und insbesondere Mischungen aus Iso- und Terephthalat-Einheiten.

[0005] Die guten Witterungsbeständigkeitseigenschaften der Resorcinolarylatkettenglieder enthaltenden Polyester liegen vermutlich hauptsächlich darin begründet, dass die genannten Kettenglieder einen Abschirmungseffekt gegenüber ultraviolettem Licht (UV) vorsehen. Bei UV-Lichtexposition von Polymeren enthaltend Resorcinolarylatkettenglieder unterliegen diese einer photochemischen Friessche-Umlagerung, die mindestens einen Teil der genannten Kettenglieder von Polyester-Typ Kettengliedern in o-Hydroxybenzophenon-Typ Kettenglieder umwandelt. Die o-Hydroxybenzophenon-Typ Kettenglieder dienen als Schirm gegenüber zusätzlichem UV-Licht und schützen UV-sensitive Komponenten in einer Resorcinolarylat enthaltenden Zusammensetzung. Die guten Witterungsbeständigkeitseigenschaften von Polymeren umfassend Resorcinolarylatkettenglieder führen dazu, dass diese besonders für Mischungen sowie Multischichtprodukten geeignet sind, in denen die genannten Polymere als Schutzschicht für empfindlichere Substratkomponenten dienen können.

[0006] Copolyestercarbonate besitzen häufig Vorteile in ihren Eigenschaften im Vergleich zu deren Stammpolyester oder Polycarbonat, umfassend Kettenglieder, ähnlich zu den korrespondierenden Blöcken im Copolymer. Beispielsweise können Copolyestercarbonate, die aus einer Kombination von Resorcinol mit Mischungen aus Isophthalat- und Terephthalatkettengliedern abgeleitet werden gute Witterungsbeständigkeitseigenschaften besitzen und einen Schutz gegen das Photovergilben vorsehen, wenn diese über ein harzhaltiges Substrat geschichtet werden. Verfahren zur Herstellung von Copolyestercarbonaten werden beispielsweise in den US-Patenten Nr. 3,030,331; 3,169,121; 3,207,814; 4,194,038; 4,156,069; 4,238,596; 4,238,597; 4,286,083; 4,487,896; 4,506,065; 5,321,114 und 5,807,965 offenbart. Block-Copolyestercarbonate umfassend Resorcinolarylatkettenglieder in Kombination mit Carbonatkettengliedern werden in der veröffentlichten PCT Anmeldung WO 00/26274 offenbart. Diese Copolymere besitzen exzellente Witterungsbeständigkeit und sind kompatibel mit Polycarbonaten in Mischungen. In einer Ausführungsform werden diese Block-Copolyestercarbonate mit Hilfe eines Verfahrens hergestellt, das die Schritte umfasst: (A) Herstellung eines Hydroxy-terminierten Polyesterzwischenprodukts mit einem Polymerisationsgrad von mindestens 4 durch Reaktion von min-

destens einem 1,3-Dihydroxybenzolrest mit mindestens einem aromatischen Dicarbonsäuredichlorid; und (B) Durchführung einer Reaktion des genannten Polyesterzwischenprodukts mit einem Carbonatvorläufer. Das Polyesterzwischenprodukt wird durch ein Grenzflächenverfahren synthetisiert, bei dem in einer Ausführungsform unsubstituiertes Resorcinol, Isophthaloyldichlorid, Terephthaloyldichlorid, Wasser und Dichlormethan verwendet wird, welches häufig das organische Lösungsmittel der Wahl darstellt. Das Hydroxyterminierte Polyesterzwischenprodukt umfasst phenolische Hydroxyendgruppen, die geeignet sind für das Wachstum von Polycarbonatketten in einem darauf folgenden Reaktionsschritt mit einem Carbonatvorläufer und wahlweise einer zweiten Dihydroxy enthaltenden Verbindung.

[0007] Brunelle et al. lehren in dem US-Patent Nr. 6,265,522, dass der Phosgenierungsschritt eines Grenzflächencopolyestercarbonat-Syntheseverfahrens bei einem anfänglichen pH-Zielwert von 7,5–8,5, gefolgt von der langsamen Erhöhung des pH-Zielwerts auf 10–10,5 durchgeführt werden kann. Üblicherweise wird ein Gesamtüberschuss von 15 % Phosgen über der stöchiometrischen Menge zugegeben. Dieser Ansatz setzt die genaue Kontrolle des Reaktions-pH-Werts voraus. Jedoch weicht bei der Grenzflächensynthese die Ablesung einer pH-Elektrode häufig um ein bis zwei pH-Werte (in Richtung pH 7) im Vergleich zum abgelesenen pH-Wert des Indikatorpapiers ab, das im Allgemeinen einen genaueren Hinweis auf den tatsächlichen pH-Wert liefert. Fehlerhafte oder ungenaue pH-Elektrodenablesungen machen die Durchführung dieser Art der Ätzmittelzugabe im kommerziellen Maßstab in der Praxis schwierig.

[0008] Silva et al. lehren in dem US-Patent 5,973,103 ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonathomopolymer, bei dem ein wässriges Ätzmittel in einer Menge zugegeben wird, die in einem festen Verhältnis zur Phosgenmenge steht. Das Verhältnis von Ätzmittel zu Phosgen kann bis zu 1,8 Mol/Mol betragen. Ein Ziel dieses Verfahrens lag in der Herstellung von Chlorformiat-terminierten Oligomeren mit einem spezifischen Molekulargewicht in einem ersten Schritt eines zweistufigen Polymerisationsverfahrens. Dies wurde dadurch erreicht, dass nur eine partielle Umwandlung des Phosgens durch beschränkte Zugabe des Ätzmittels zugelassen wurde. Die vorliegende Erfindung liegt außerhalb des Umfangs dieser Offenbarung.

[0009] Es besteht somit weiterhin Bedarf, ein Verfahren zur Herstellung von Copolyestercarbonaten zu entwickeln, wobei das genannte Verfahren unter kontrollierten Bedingungen der Zugabe einer Base mit minimaler Abhängigkeit von der Genauigkeit der pH-Elektrode durchgeführt wird. Es besteht weiterhin ein Bedarf für die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Copolyestercarbonaten bei gleichzeitiger Minimierung der Verwendung von Phosgen.

KURZE ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0010] In einem Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines Block-Copolyestercarbonats umfassend Kettenglieder abgeleitet von wenigstens einem aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffrest und wenigstens einem aromatischen Dicarbonsäurerest vorgesehen, wobei das Polymer im Wesentlichen frei von Anhydridbindungen ist, die mindestens zwei Mere der Polyesterkettensegmente verbinden, umfassend die Schritte:

- (a) Herstellung eines Hydroxy-terminierten Polyesterzwischenprodukts umfassend strukturelle Einheiten abgeleitet von wenigstens einem aromatischen Dihydroxysubstituierten Kohlenwasserstoffrest und wenigstens einem aromatischen Dicarbonsäurerest; und
- (b) Umsetzung des Polyesterzwischenprodukts mit Phosgen in einer Reaktionsmischung umfassend Wasser, ein im Wesentlichen mit Wasser nicht mischbares organisches Lösungsmittel und eine Base, wobei Base und Phosgen gleichzeitig zu der Reaktionsmischung zugefügt werden in einem im Wesentlichen konstanten molaren Verhältnis von Base zu Phosgen bis wenigstens etwa 60 % der Gesamtmenge an Phosgen zugeführt worden sind.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

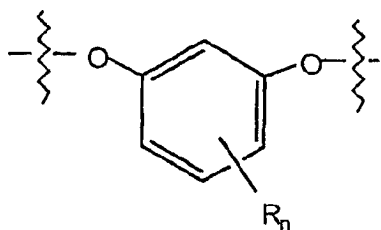
[0011] [Fig. 1](#) zeigt einen Graph des gemessenen pH-Werts gegen die Zeit für eine Phosgenierungsreaktion, bei der die Zugabe der wässrigen Base als Antwort auf die pH-Messung erfolgte.

[0012] [Fig. 2](#) zeigt einen Graph des gemessenen pH-Werts gegen die Zeit für vier Phosgenierungsreaktionen, bei denen die wässrige Base während der Reaktion in konstantem molaren Verhältnis zu Phosgen gegeben wurde.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

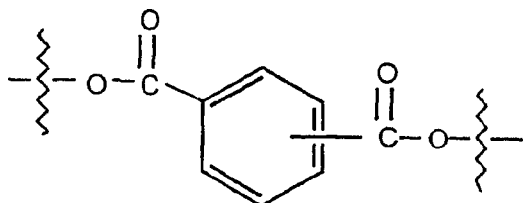
[0013] In einer Ausführungsform umfasst die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Copolyestercarbonaten umfassend mindestens einen Carbonatblock und mindestens einen Polyesterblock, mit Kettengliedern abgeleitet von wenigstens einem aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffrest und wenigstens einem aromatischen Dicarbonsäurerest. In einer weiteren Ausführungsform umfasst die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Copolyestercarbonaten umfassend wenigstens einen Carbonatblock und wenigstens einen Polyesterblock mit Kettengliedern abgeleitet von wenigstens einer 1,3-Dihydroxybenzoleinheit und wenigstens einem aromatischen Dicarbonsäurerest. In vielen Ausführungsformen sind die Copolyestercarbonate thermisch stabil. Die thermische Stabilität innerhalb des Rahmens der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf den Widerstand eines Polymers gegenüber Molekulargewichtsabbau unter thermischen Bedingungen. Somit zeigt ein Polymer mit geringer thermischer Stabilität einen signifikanten Molekulargewichtsabbau unter thermischen Bedingungen, wie beispielsweise während der Extrusion, Formgebung, Thermoformgebung, Heißpressung und ähnlichen Bedingungen. Die Degradation des Molekulargewichts kann sich weiterhin in der Entstehung von Farbe und/oder Degradation anderer Eigenschaften, wie beispielsweise der Witterungsbeständigkeit, des Glanzes, mechanischer Eigenschaften oder thermischer Eigenschaften, niederschlagen. Die Degradation des Molekulargewichts kann weiterhin signifikante Abweichungen von den Verfahrensbedingungen nach sich ziehen, wie beispielsweise der Veränderung der Schmelzviskosität des Polymers.

[0014] In einem Aspekt sieht das erfindungsgemäße Verfahren thermisch stabile Copolyestercarbonate vor, umfassend Arylpolyesterkettenglieder. Die genannten Kettenglieder umfassen wenigstens einen aromatischen Dihydroxy-substituierte Rest in Kombination mit wenigstens einem aromatischen Dicarbonsäurerest. In einer spezifischen Ausführungsform wird der aromatische Dihydroxy-substituierte Kohlenwasserstoffrest aus einem 1,3-Dihydroxybenzorest abgeleitet, veranschaulicht durch die Struktureinheit der Formel (I), die im Verlauf dieser Beschreibung als Resorcinol oder Resorcinoleinheit bezeichnet wird. In Formel (I) stellt R mindestens C_{1-12} -Alkyl oder Halogen dar und n bedeutet 0–3. Resorcinol oder die Resorcinoleinheit, wie im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet, schließen gleichzeitig unsubstituiertes 1,3-Dihydroxybenzol und substituierte 1,3-Dihydroxybenzole ein, soweit ausdrücklich nichts anderes angegeben ist.



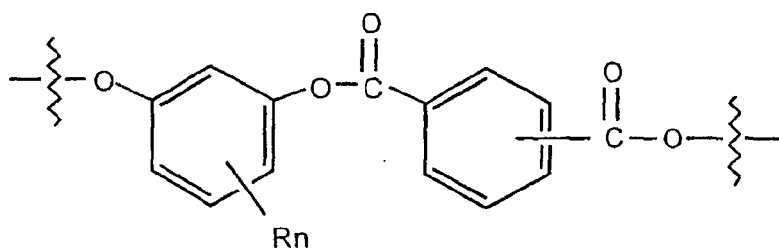
Formel (I)

[0015] Geeignete Dicarbonsäurereste schließen aromatische Dicarbonsäurereste abgeleitet aus monocyclischen Einheiten, eingeschlossen Isophthalsäure, Terephthalsäure oder Mischungen aus Isophthal- und Terephthalsäuren, oder polycyclische Einheiten ein. In verschiedenen Ausführungsformen werden die aromatischen Dicarbonsäurereste aus Mischungen von Isophthal- und Terephthalsäuren abgeleitet, die üblicherweise durch die Struktureinheit der Formel (II) veranschaulicht sind.



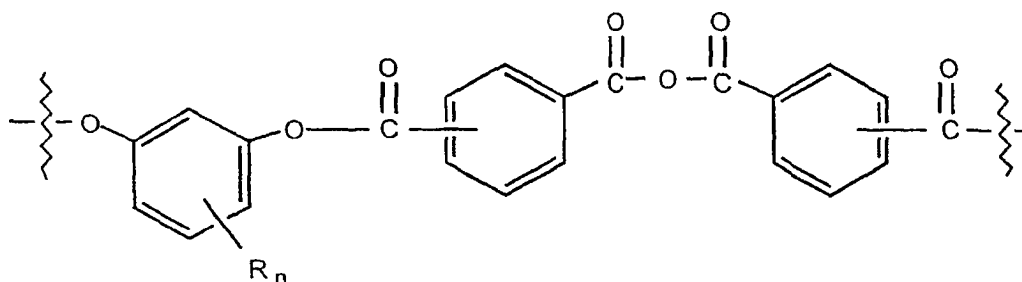
Formel (II)

[0016] Demgemäß sieht eine spezifische Ausführungsform der vorliegenden Erfindung thermisch stabile Copolyestercarbonate vor, umfassend Resorcinolarylat-Polyesterkettenglieder, wie üblicherweise durch die Struktureinheit gemäß Formel (III) veranschaulicht, worin R und n wie oben definiert sind:



Formel (III)

[0017] In einigen Ausführungsformen werden die erfindungsgemäßen Block-Copolyestercarbonate in einem Verfahren hergestellt, welches als ersten Schritt die Herstellung eines Hydroxy-terminierten Polyester-Zwischenprodukts mittels Grenzflächenverfahren in einer Reaktionsmischung umfassend Wasser und mindestens ein organisches Lösungsmittel, im Wesentlichen nicht mischbar mit Wasser vorsieht. Herkömmliche Grenzflächenverfahren zur Herstellung von Polyester-Zwischenprodukten sehen üblicherweise Polymere mit geringer thermischer Stabilität und nicht kontrollierbarem Molekulargewicht vor. Die Erfinder haben herausgefunden, dass ein Hauptgrund für die schlechte thermische Stabilität in der Anwesenheit von Anhydridbindungen in den Polyesterkettensegmenten begründet liegt. Ein spezifisches Beispiel für eine Anhydridbindung wird in der Struktureinheit gemäß Formel (IV) gezeigt, worin R und n wie oben definiert sind. Solche Anhydridbindungen verknüpfen mindestens zwei Mere in einem Polyesterkettensegment und können aus der Kombination von zwei Isophthalat- oder Terephthalateinheiten oder Mischungen daraus entstehen. Obwohl Isophthalat und/oder Terephthalat in Formel (IV) gezeigt sind, versteht es sich, dass die Anhydridbindungen in Copolyestercarbonaten durch Kombination eines beliebigen geeigneten ähnlichen Dicarbonsäurerests oder Mischungen geeigneter nicht ähnlicher Dicarbonsäurereste, die in der Reaktionsmischung vorliegen, entstehen können. Weiterhin versteht es sich, dass die Abbildung einer Resorcinol-abgeleiteten Einheit in Formel (IV) beispielhaft ist und dass ein anderer aromatischer Dihydroxy-substituierter Kohlenwasserstoffrest zusätzlich zu oder anstelle der Resorcinol-abgeleiteten Einheit vorliegen kann.



Formel (IV)

[0018] Obwohl die Erfindung nicht durch die Theorie beschränkt ist, wird davon ausgegangen, dass die Anhydridbindung eine schwache Bindung innerhalb der Polyesterkette darstellt, die unter thermischen Verfahrensbedingungen brechen kann, um kürzere Ketten zu erzeugen, welche mit Säureendgruppen terminiert sind. Diese Säureendgruppen wiederum beschleunigen die Hydrolyse der Arylateinheit, wodurch zusätzliche Carboxyl- und Hydroxylendgruppen entstehen, die weiter die Degradation des Molekulargewichts vorantreiben sowie die Degradation anderer wünschenswerter Eigenschaften. Anhydridbindungen können durch verschiedene Mechanismen entstehen. Bei einem Mechanismus kann ein Carbonsäurechlorid zu Carbonsäure hydrolysiert werden, falls die Umesterungsreaktion bei einem hohen pH-Wert erfolgt. Die Carbonsäure oder das korrespondierende Carboxylat können dann mit einem weiteren Carbonsäurechlorid reagieren, was zu einer Anhydridbindung führt.

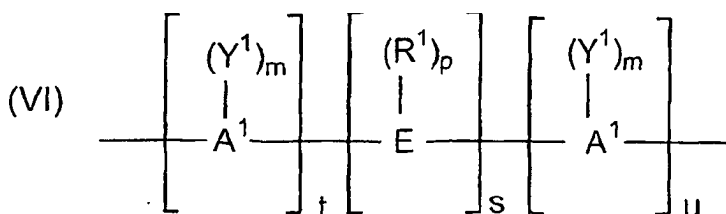
[0019] Anhydridbindungen können mittels dem Fachmann bekannter nachgewiesen werden, wie beispielsweise durch die ^{13}C kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR). Beispielsweise zeigen Resorcinolarylatpolyester, umfassend Dicarbonsäurereste abgeleitet aus einer Mischung von Iso- und Terephthalsäuren typischerweise ^{13}C NMR Resonanzen bei 161,0 und 161,1 ppm (in Deuteriochloroform relativ zu Tetramethylsilan), die einem Anhydrid zugeordnet werden sowie Resonanzen der Polymercarbonsäure und Hydroxylendgruppen. Nach der thermischen Behandlung (beispielsweise Extrusion und/oder Formgießen) nehmen das Molekulargewicht des Polymers sowie die Anhydridresonanzen üblicherweise ab, während die Resonanzen für die Säure und Hydroxylendgruppen üblicherweise zunehmen.

[0020] Anhydridbindungen, beispielsweise in Polymeren umfassend Resorcinolarylat-Polyesterkettenglieder können weiterhin durch die Reaktion des Polymers mit einem Nucleophil, wie beispielsweise einem sekundären Amin bestimmt werden. Zum Beispiel kann eine Polymerprobe in einem herkömmlichen Lösungsmittel, wie beispielsweise Dichlormethan, gelöst und mit einem sekundären Amin, wie beispielsweise Dibutylamin oder Diisobutylamin, für mehrere Minuten bei Raumtemperatur behandelt werden. Der Vergleich des Molekulargewichts des Ausgangspolymers mit dem nach Aminbehandlung zeigt üblicherweise eine Abnahme des Molekulargewichts, die mit der korrespondierenden Abnahme, die unter typischen thermischen Verfahrensbedingungen beobachtet wird, korreliert werden kann. Obwohl die Erfindung nicht durch die Theorie beschränkt wird, wird angenommen, dass Nucleophile, wie beispielsweise sekundäre Amine, und phenolische Nucleophile die Anhydridbindung (im Gegensatz zu Esterbindungen) selektiv unter Reaktionsbedingungen angreifen. Die Abnahme des Molekulargewichts nach der Reaktion mit einem Aminnucleophil ist daher ein Indikator für das Vorliegen einer Anhydridfunktion im Polymer.

[0021] Geeignete aromatische Dihydroxy-substituierte Kohlenwasserstoffe zur Herstellung von Hydroxy-terminierten Polyesterzwischenprodukten schließen solche ein, die durch die Formel (V) repräsentiert werden:

HO-D-OH (V)

worin D ein divalenter aromatischer Rest ist. In einigen Ausführungsformen besitzt D die Struktur gemäß Formel (VI);



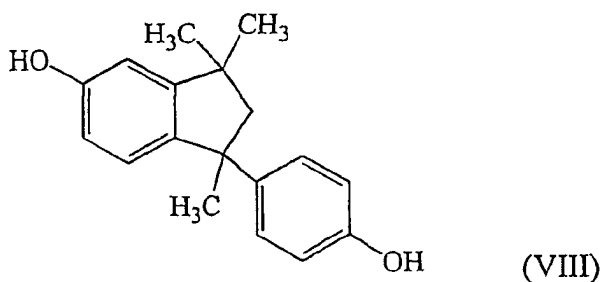
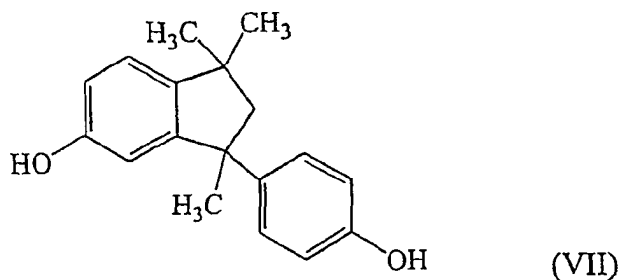
worin A^1 eine aromatische Gruppe, wie beispielsweise Phenylen, Biphenylen, Naphthylen usw. darstellt; E eine Alkylen- oder Alkylidengruppe, wie beispielsweise Methylen, Ethylen, Ethyliden, Propylen, Propyliden, Isopropyliden, Butylen, Butyliden, Isobutyliden, Amylen, Amyliden, Isoamyliden usw. sein kann. Falls E eine Alkylen- oder Alkylidengruppe ist, kann sie weiterhin aus zwei oder mehreren Alkylen- oder Alkylidengruppen bestehen, verbunden mit einer Einheit, die von Alkylen oder Alkytiden abweicht, wie beispielsweise einer aromatischen Bindung; einer tertiären Aminobindung; einer Etherbindung; einer Carbonylbindung; einer Siliciumdioxid enthaltenden Bindung; oder einer Schwefel enthaltenden Bindung, wie beispielsweise einem Sulfid, Sulfoxid, Sulfon usw.; oder einer Phosphor enthaltenden Bindung, wie beispielsweise Phosphinyl, Phosphonyl usw. Zusätzlich dazu kann es sich bei E um eine cycloaliphatische Gruppe (beispielsweise Cyclopentyliden, Cyclohexyliden, 3,3,5-Trimethylcyclohexyliden, Methylcyclohexyliden, 2-[2.2.1]-Bicycloheptyliden, Neopentyliden, Cyclopentadecyliden, Cyclododecyliden, Adamantyliden usw.) handeln; eine Schwefel enthaltende Bindung, wie beispielsweise ein Sulfid, Sulfoxid oder Sulfon; eine Phosphor enthaltende Bindung, wie beispielsweise Phosphinyl, Phosphonyl; eine Etherbindung; eine Carbonylgruppe; eine tertiäre Stickstoffgruppe; oder eine Siliciumdioxid enthaltende Bindung, wie beispielsweise Silan oder Siloxy. R^1 bedeutet Wasserstoff oder eine monovalente Kohlenwasserstoffgruppe, wie beispielsweise Alkyl, Aryl, Aralkyl, Alkaryl oder Cycloalkyl. Y^1 stellt ein anorganisches Atom, wie beispielsweise ein Halogen (Fluor, Brom, Chlor, Iod) dar; eine anorganische Gruppe, wie beispielsweise Nitro; eine organische Gruppe, wie beispielsweise Alkenyl, Allyl, oder R^1 wie oben, oder eine Oxygruppe, wie beispielsweise OR; Voraussetzung ist nur, dass Y^1 inert ist und bei der Herstellung des Copolyestercarbonats durch die Reaktionsmittel und Reaktionsbedingungen nicht beeinflusst wird. Der Buchstabe "m" bedeutet eine ganze Zahl von und einschließlich Null bis zur Anzahl der Positionen an A^1 , die für eine Substitution verfügbar sind; "p" bedeutet eine ganze Zahl von und einschließlich Null bis zur Anzahl der Positionen an E, die einer Substitution zugänglich sind; "t" bedeutet eine ganze Zahl gleich oder mindestens Eins; "s" ist entweder Null oder Eins; und "u" bedeutet eine ganze Zahl einschließlich Null.

[0022] In der aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffverbindung, in der D durch die obige Formel (VI) repräsentiert ist, können, falls mehr als ein Substituent Y vorliegt, diese gleich oder unterschiedlich sein. Das gleiche gilt für den Substituenten R^1 . Dort, wo "s" in der Formel (VI) Null ist und "u" nicht Null ist, sind die aromatischen Ringe direkt ohne zwischenliegende Alkylden- oder eine andere Brücke miteinander verbunden. Die Positionen der Hydroxylgruppen und Y^1 auf den aromatischen Kernresten A^1 können in der ortho-, meta- oder para-Position verändert werden und die Gruppen können benachbart, asymmetrisch oder symmetrisch zueinander liegen, falls zwei oder mehrere Ringkohlenstoffatome des Kohlenwasserstoffrests mit Y^1 und Hydroxygruppen substituiert sind. In einigen spezifischen Ausführungsformen sind die Parameter "t", "s" und

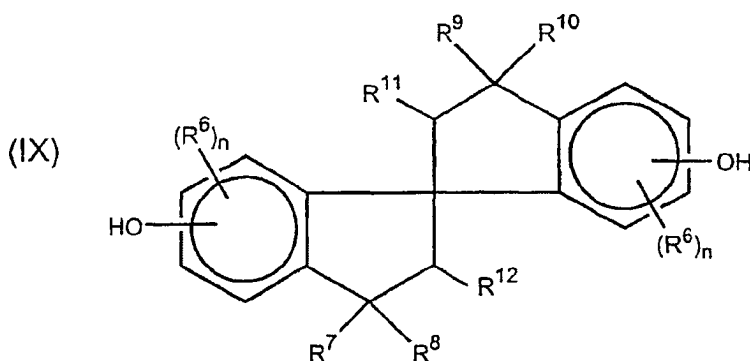
"u" jeweils Eins; beide Reste A¹ sind unsubstituierte Phenylenreste; und E ist eine Alkyldengruppe, wie beispielsweise Isopropyliden. In einigen spezifischen Ausführungsformen sind beide Reste A¹ p-Phenylen, obwohl beide jeweils o- oder m-Phenylen oder einer o- oder m-Phenylen und der andere p-Phenylen sein kann.

[0023] Einige veranschaulichende, nicht beschränkende Beispiele für aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffen gemäß Formel (V) schließen die in dem US-Patent 4,217,438 mit Namen oder Formel (generisch oder spezifisch) offenbarten aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffe ein. Einige spezifische Beispiele für aromatische Dihydroxy-substituierte Kohlenwasserstoffe schließen 4,4'-(3,3,5-Trimethylcyclohexylidene)diphenol; 4,4'-Bis(3,5-Dimethyl)-diphenol, 1,1-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)cyclohexan; 4,4-Bis(4-hydroxyphenyl)heptan; 2,4'-Dihydroxydiphenylmethan; Bis(2-hydroxyphenyl)methan; Bis(4-hydroxyphenyl)methan; Bis(4-hydroxy-5-nitrophenyl)methan; Bis(4-hydroxy-2,6-dimethyl-3-methoxyphenyl)methan; 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)ethan; 1,1-Bis(4-hydroxy-2-chlorphenyl)ethan; 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (üblicherweise bekannt als Bisphenol A); 2,2-Bis(3-phenyl-4-hydroxyphenyl)propan; 2,2-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)propan; 2,2-Bis(4-hydroxy-3-ethylphenyl)propan; 2,2-Bis(4-hydroxy-3-isopropylphenyl)propan; 2,2-Bis(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)propan; 3,5,3',5'-Tetrachlor-4,4'-dihydroxyphenyl)propan; Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexylmethan; 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylpropan; 2,4'-Dihydroxyphenylsulfon; 2,6-Dihydroxynaphthalin; Hydrochinon; Resorcinol; C₁₋₃-Alkyl-substituierte Resorcinole ein.

[0024] Geeignete aromatische Dihydroxy-substituierte Kohlenwasserstoffe schließen weiterhin solche enthaltend Indanstruktureinheiten ein, wie beispielsweise solche, die durch die Formel (VII) repräsentiert sind, nämlich die Verbindung 3-(4-Hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol, und durch die Formel (VIII), nämlich 1-(4-Hydroxyphenyl)-1,3,3-trimethylindan-5-ol:



[0025] Weiterhin eingeschlossen in geeignete aromatische Dihydroxy-substituierte Kohlenwasserstoffe sind 2,2,2',2'-Tetrahydro-1,1'-spirobi[1H-inden]dirole gemäß Formel (IX):



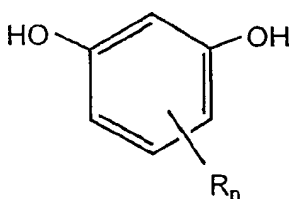
worin jedes R⁶ unabhängig ausgewählt ist aus monovalenten Kohlenwasserstoffresten und Halogenresten; jedes R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander C₁₋₆-Alkyl ist; jedes R¹¹ und R¹² unabhängig voneinander H oder C₁₋₆-Alkyl ist; und jedes n unabhängig voneinander ausgewählt ist aus positiven ganzen Zahlen mit einem

Wert von 0 bis einschließlich 3. In einer spezifischen Ausführungsform handelt es sich bei 2,2,2',2'-Tetrahydro-1,1'-spirobi[1H-inden]diol um 2,2,2',2'-Tetrahydro-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobi[1H-inden]-6,6'-diol (auch bekannt als "SBI").

[0026] Der in den verschiedenen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung verwendete Begriff "Alkyl" soll gleichermaßen normale Alkyl-, verzweigt-kettige Alkyl-, Aalkyl-, Cycloalkyl- und Bicycloalkylreste bezeichnen. In verschiedenen Ausführungsformen handelt es sich bei normalen und verzweigt-kettigen Alkylresten um solche enthaltend 1 bis etwa 12 Kohlenstoffatome und schließen als nicht beschränkende illustrative Beispiele Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Neopentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Dodecyl ein. In verschiedenen Ausführungsformen handelt es sich bei Cycloalkylresten um solche enthaltend 3 bis etwa 12 Ringkohlenstoffatome. Einige veranschaulichende nicht beschränkende Beispiele dieser Cycloalkylreste schließen Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl und Cycloheptyl ein. In verschiedenen Ausführungsformen handelt es sich bei den Aalkylresten um solche enthaltend 7 bis etwa 14 Kohlenstoffatome; diese schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf Benzyl, Phenylbutyl, Phenylpropyl und Phenylethyl. In verschiedenen Ausführungsformen handelt es sich bei den in den verschiedenen erfindungsgemäßen Ausführungsformen verwendeten Arylresten um solche enthaltend 6 bis 18 Ringkohlenstoffatome. Einige nicht beschränkende veranschaulichende Beispiele dieser Arylreste schließen Phenyl, Biphenyl und Naphthyl ein.

[0027] Bei der Herstellung von Copolyestercarbonaten können die oben beschriebenen aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffe allein oder als Mischungen von zwei oder mehreren verschiedenen aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffen verwendet werden. Gemäß einer spezifischen Ausführungsform handelt es sich bei einem geeigneten aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoff zur Herstellung eines Copolyestercarbonats um 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (bekannt als Bisphenol A oder "EPA").

[0028] In einer weiteren spezifischen Ausführungsform handelt es sich bei dem aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoff um eine Resorcinoleinheit. Geeignete Resorcinoleinheiten zur Verwendung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren umfassen Einheiten gemäß Formel (X):



Formel (X)

worin R mindestens ein C₁₋₁₂-Alkyl oder Halogen ist und n 0–3. Alkylgruppen, falls vorliegend, sind in verschiedenen Ausführungsformen geradkettige, verzweigt-kettige oder cyclische Alkylgruppen und befinden sich am häufigsten in der ortho-Position zu beiden Sauerstoffatomen, obwohl andere Ringpositionen denkbar sind. Geeignete C₁₋₁₂-Alkylgruppen schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl und Arylsubstituiertes Alkyl, eingeschlossen Benzyl. In einer spezifischen Ausführungsform handelt es sich bei der Alkylgruppe um Methyl. Geeignete Halogengruppen schließen Brom, Chlor und Fluor ein. Weiterhin sind für einige Ausführungsformen 1,3-Dihydroxybenzolreste enthaltend eine Mischung aus Alkyl und Halogensubstituenten geeignet. Der Wert für n kann in einer Ausführungsform in einem Bereich zwischen 0 und 3 liegen, in einer weiteren Ausführungsform in einem Bereich zwischen 0 und 2 und in einer noch weiteren Ausführungsform in einem Bereich zwischen 0 und 1 eingeschlossen liegen. In einer Ausführungsform handelt es sich bei der Resorcinoleinheit um 2-Methylresorcinol. In einer weiteren Ausführungsform handelt es sich bei der Resorcinoleinheit um eine unsubstituierte Resorcinoleinheit, in der n Null ist. Weiterhin sind Polymere vorgesehen, die Struktureinheiten abgeleitet aus Mischungen von 1,3-Dihydroxybenzolreste enthalten, wie beispielsweise eine Mischung aus unsubstituiertem Resorcinol und 2-Methylresorcinol.

[0029] Falls in einer Ausführungsform eine Resorcinoleinheit verwendet wird, wird diese als wässrige Lösung zu einer Reaktionsmischung gegeben oder als Beimischung mit Wasser umfassend mindestens einige ungelöste Resorcinoleinheiten. In vielen Fällen verfärben sich mit der Zeit Resorcinoleinheiten, wie beispielsweise unsubstituiertes Resorcinol enthaltende wässrige Lösungen. Obwohl die Erfindung nicht auf die Theorie beschränkt ist, wird angenommen, dass mindestens ein Teil der Farbbildung in Lösung durch die Oxidation eini-

ger Resorcinoleinheiten herrührt. Falls die verfärbte, Resorcinoleinheiten umfassende Lösung bei der Synthese erfindungsgemäßer Polymere verwendet wird, kann das Polymerprodukt eine dunklere Farbe als gewünscht aufweisen, wodurch das genannte Polymer für verschiedene Verwendungen ungeeignet ist. Es hat sich gezeigt, dass die Farbbildung wässriger Lösungen und wässriger Mischungen umfassend Resorcinoleinheiten durch das Vorsehen eines pH-Werts in einer Ausführungsform von etwa 5 oder weniger in der wässrigen Lösung, in einer anderen Ausführungsform von etwa 4 oder weniger der wässrigen Lösung oder in einer noch weiteren Ausführungsform von etwa 3 oder weniger der wässrigen Lösung unterdrückt werden kann. In einer Ausführungsform haben die Polymerprodukte üblicherweise in eine hellere Farbe im Vergleich zu entsprechenden Polymeren, die eine wässrige Lösung umfassend Resorcinoleinheiten ohne zugegebene Säure enthalten, wenn eine wässrige Lösung enthaltend Resorcinoleinheiten, bei einem pH-Wert von etwa 5 oder weniger zur Synthese von Polymeren in erfindungsgemäßen Ausführungsformen verwendet wird. In einer weiteren Ausführungsform sind die Polymerprodukte üblicherweise von hellerer Farbe als korrespondierende Polymere hergestellt unter Verwendung einer wässrigen Lösung umfassend Resorcinoleinheiten, wobei der pH-Wert der wässrigen Lösung größer als 5 ist, wenn eine wässrige Lösung umfassend Resorcinoleinheiten bei einem pH-Wert von etwa 5 oder weniger bei der Synthese von Polymeren in erfindungsgemäßen Ausführungsformen verwendet werden. Der Farbton kann durch visuelle Beobachtung oder andere Verfahren, die dem Fachmann bekannt sind, beispielsweise spektroskopische Verfahren, bestimmt werden.

[0030] Die Menge an in der Lösung oder Mischung umfassend Wasser und mindestens eine Resorcinoleinheit enthaltenem Wasser liegt in einer Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 0,5 Gew.-% und 70 Gew.-%, in einer weiteren Ausführungsform in einem Bereich von etwa 0,5 Gew.-% und etwa 30 Gew.-%, in einer weiteren Ausführungsform in einem Bereich von etwa 1 Gew.-% und etwa 25 Gew.-%, in einer weiteren Ausführungsform in einem Bereich von etwa 2 Gew.-% und etwa 20 Gew.-% und in einer noch weiteren Ausführungsform in einem Bereich von etwa 5 Gew.-% und etwa 15 Gew.-%. In einer besonderen Ausführungsform liegt die Menge von Wasser, die in einer Lösung oder Mischung umfassend Wasser und mindestens eine Resorcinoleinheit vorhanden ist, in einem Bereich von zwischen etwa 50 Gew.-% und etwa 60 Gew.-%.

[0031] Der pH-Wert von etwa 5 oder weniger kann in einigen Ausführungsformen vorgesehen werden unter Verwendung mindestens einer anorganischen Säure oder mindestens einer organischen Säure, oder mindestens einer anorganischen Säure in Kombination mit mindestens einer organischen Säure. Bei verschiedenen Ausführungsformen umfassen die anorganischen Säuren Chlorwasserstoffsäure, Phosphorwasserstoffsäure, phosphorige Säure, Schwefelsäure und Mischungen daraus. Bei verschiedenen Ausführungsformen umfassen organische Säuren organische Sulfonsäuren, Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Sulfonsäure, die mit einem Ionenaustauscherharz funktionalisiert wurde, organische Carbonsäuren, Milchsäure, Maleinsäure, Glycerinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Citronensäure, Weinsäure, Glykolsäure, Thioglykolsäure, Tartronsäure, Essigsäure, halogenierte Essigsäuren, Monochloressigsäure, Dichloressigsäure, Trichloressigsäure, Propionsäure, Gluconsäure, Ascorbinsäure sowie Mischungen daraus. In einigen Ausführungsformen kann Gluconsäure besonders vorteilhaft sein aufgrund ihrer Ionenkomplexierungsfähigkeit und dem Fehlen korrosiver Eigenschaften im Vergleich zu bestimmten anderen Säuren.

[0032] In einer weiteren Ausführungsform kann eine wässrige Lösung mit einem pH von 5 oder weniger vorgesehen werden unter Verwendung eines recycelten Wasserstroms, erhalten durch Waschen einer organischen Lösung umfassend ein Polymer mit einer wässrigen Lösung umfassend eine Säure. In einer spezifischen Ausführungsform wird der recycelte Wasserstrom durch Waschen einer organischen Lösung, umfassend ein Kondensationspolymer und mindestens ein Salz, wie beispielsweise ein Alkalimetallhalogenid, erhalten. In einer weiteren spezifischen Ausführungsform wird der recycelte Wasserstrom durch Waschen einer organischen Lösung umfassend Bisphenol A Polycarbonatpolymer mit einer wässrigen sauren Lösung erhalten. In einer weiteren spezifischen Ausführungsform wird der recycelte Wasserstrom durch Waschen einer organischen Lösung umfassend ein Resorcinolarylat enthaltendes Polymer mit einer wässrigen sauren Lösung erhalten. In einer weiteren spezifischen Ausführungsform wird der recycelte Wasserstrom erhalten durch Waschen einer organischen Lösung umfassend ein Copolyestercarbonat mit einer wässrigen sauren Lösung. In verschiedenen Ausführungsformen können geeignete recycelte Wasserströme mindestens ein Alkalimetallhalogenid, wie beispielsweise, jedoch nicht beschränkt auf, Natriumchlorid, Natriumfluorid, Kaliumchlorid oder Kaliumfluorid umfassen. In anderen Ausführungsformen können geeignete recycelte Wasserströme mindestens ein Aminsalz, wie beispielsweise Trialkylaminhydrochloridsalz enthalten. In einigen Ausführungsformen werden die Aminsalze aus den unten beschriebenen Trialkylaminen erhalten. In verschiedenen Ausführungsformen umfassen geeignete recycelte Wasserströme gleichzeitig mindestens ein Alkalimetallhalogenid und mindestens ein Aminsalz. In spezifischen Ausführungsformen umfassen geeignete recycelte Wasserströme Triethylaminhydrochlorid und Natriumchlorid. In weiteren Ausführungsformen enthalten geeignete recycelte Wasserströme mindestens ein Aminsalz, wobei es sich um quaternäres Ammoniumsalz, quaternäres Phos-

phoniumsalz oder Guanidiniumsalz handelt. In einigen Ausführungsformen handelt es sich bei den geeigneten quaternären Ammoniumsalzen, quaternären Phosphoniumsalzen oder Guanidiniumsalzen um die unten beschriebenen. Eine wässrige Lösung umfassend Resorcinoleinheiten in recyceltem Wasser hat in einer Ausführungsform einen pH von weniger oder gleich etwa 5, in einer weiteren Ausführungsform einen pH von weniger oder gleich etwa 4, in einer weiteren Ausführungsform einen pH von weniger oder gleich etwa 3, in einer weiteren Ausführungsform einen pH in einem Bereich von zwischen etwa 1 und etwa 3, in einer weiteren Ausführungsform einen pH in einem Bereich zwischen etwa 1 und etwa 2 und in einer noch weiteren Ausführungsform einen pH in einem Bereich von zwischen etwa 1 und etwa 1,6.

[0033] In Ausführungsformen, in denen der recycelte Wasserstrom mindestens ein Mitglied umfasst, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminsatz, Trialkylaminhydrochloridsatz, quaternärem Ammoniumsalz, quaternärem Phosphoniumsalz und Guanidiniumsalz kann der recycelte Wasserstrom als Quelle für mindestens einen Teil der Gesamtmenge dieser Spezies dienen, wenn die genannte Spezies oder davon abgeleitete Spezies als Katalysatoren beim Copolyestercarbonat-Syntheseverfahren notwendig sind. In anderen Ausführungsformen kann der recycelte Wasserstrom als Quelle für die Gesamtmenge dieser Spezies dienen, wenn diese Spezies als Katalysatoren benötigt werden. In einer spezifischen Ausführungsform wird der recycelte Wasserstrom auf das Vorliegen der Katalysatorspezies hin analysiert, und falls notwendig, zusätzliche Katalysatorspezies zum recycelten Wasserstrom zugegeben oder es kann der recycelte Wasserstrom mit zusätzlichem Wasser verdünnt werden, um die Konzentration der Katalysatorspezies so einzustellen, dass die Gesamtmenge an zur Reaktionsmischung zugegebener Katalysatormenge aus dem recycelten Wasser erhalten wird, ohne dass zusätzlich Katalysator zugegeben werden muss. In spezifischen Ausführungsformen wird die Analyse und wahlweise Konzentrationseinstellung vor der Verwendung des recycelten Wassers durchgeführt, um eine Lösung umfassend Resorcinoleinheiten herzustellen. Für den Fachmann ist es ersichtlich, dass eine wässrige Zusammensetzung umfassend Resorcinoleinheiten und Bestandteile aus einem recycelten Wasserstrom hergestellt und verwendet werden können bei Polymerisationsreaktionen, obwohl die wässrige Zusammensetzung ohne Resorcinoleinheit nicht verwendet wurde, um eine organische Lösung umfassend ein Polymer zu waschen.

[0034] Wässrige Lösungen umfassend Resorcinoleinheiten und eine Säure oder einen sauren recycelten Wasserstrom können vor Verwendung hergestellt werden und, falls gewünscht, an einen anderen Ort gebracht und/oder für einen gewissen Zeitraum gelagert werden. Die genannten Lösungen können im Wesentlichen bei Raumtemperatur oder einer Temperatur oberhalb Raumtemperatur vorliegen. In einer Ausführungsform können Lösungen bestehend aus einer Wasser umfassenden Resorcinoleinheit bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts der Resorcinoleinheit vorliegen, beispielsweise bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts von unsubstituiertem Resorcinol.

[0035] In einer weiteren Ausführungsform kann ein aromatischer Dihydroxysubstituierter Kohlenwasserstoffrest, wie beispielsweise eine Resorcinoleinheit, zur Reaktionsmischung in geschmolzenem Zustand zugegeben werden. In einer spezifischen Ausführungsform kann eine geschmolzene Resorcinoleinheit Wasser umfassen. In einer spezifischen Ausführungsform kann eine geschmolzene Resorcinoleinheit Wasser umfassen und mindestens eine anorganische Säure oder mindestens eine organische Säure, oder mindestens eine anorganische Säure in Kombination mit mindestens einer organischen Säure. In einer weiteren spezifischen Ausführungsform ist eine geschmolzene Resorcinoleinheit im Wesentlichen frei von Wasser und umfasst mindestens eine anorganische Säure oder mindestens eine organische Säure, oder mindestens eine anorganische Säure in Kombination mit mindestens einer organischen Säure. Beide Arten von Säuren können aus den oben offenbarten ausgewählt werden. In einigen Ausführungsformen können organische Säuren ausgewählt werden aufgrund ihrer geringeren korrosiven Eigenschaften. Im vorliegenden Kontext bedeutet im Wesentlichen frei von Wasser, dass kein freies Wasser absichtlich zugegeben wird und dass das vorliegende Wasser adventiv erhalten wurde, beispielsweise durch Adsorption aus der Umgebung. In einigen Ausführungsformen bedeutet im Wesentlichen frei von Wasser, dass eine geschmolzene Resorcinoleinheit weniger als etwa 0,5 Gew.-% Wasser umfasst. Die Menge an Säure, die vorliegen kann, wenn die Resorcinoleinheit zu einer Reaktionsmischung im geschmolzenen Zustand zugegeben wird, sollte ausreichend sein, um die Farbbildung über einen beliebigen Zeitraum zu verhindern im Vergleich zu einer korrespondierenden Zusammensetzung umfassend eine Resorcinoleinheit ohne zugegebene Säure. In verschiedenen Ausführungsformen kann die Menge an Säure in einem Bereich von zwischen etwa 0,1 ppm und etwa 100.000 ppm, in einer weiteren Ausführungsform in einem Bereich von etwa 1 ppm und etwa 10.000 ppm, in einer weiteren Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 10 ppm und etwa 8.000 ppm, in einer weiteren Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 50 ppm und etwa 4.000 ppm und in einer noch weiteren Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 100 ppm und etwa 3.000 ppm vorliegen.

[0036] Das Verfahren zur Herstellung eines Hydroxy-terminierten Polyesterzwischenprodukts umfasst weiterhin die Kombination mindestens eines Katalysators mit der Reaktionsmischung. Der Katalysator kann gemäß einer Ausführungsform in einer Gesamtmenge in einem Bereich von zwischen etwa 0,1 und etwa 10 Mol-% und in einer weiteren Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 0,2 und etwa 6 Mol-%, basierend auf der Gesamtmolmenge von Säurechloridgruppen vorliegen. Geeignete Katalysatoren umfassen tertiäre Amine, quaternäre Ammoniumsalze, quaternäre Phosphoniumsalze, Guanidiniumsalze und Mischungen daraus. Geeignete tertiäre Amine schließen Triethylamin, Dimethylbutylamin, Diisopropylethylamin, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin und Mischungen daraus ein. Andere denkbare tertiäre Amine schließen N-C₁-C₆-Alkyl-pyrrolidine, wie beispielsweise N-Ethylpyrrolidin, N-C₁-C₆-Piperidine, wie beispielsweise N-Ethylpiperidin, N-Methylpiperidin und N-Isopropylpiperidin, N-C₁-C₆-Morpholine, wie beispielsweise N-Ethylmorpholin und N-Isopropylmorpholin, N-C₁-C₆-Dihydroindole, N-C₁-C₆-Dihydroisoindole, N-C₁-C₆-Tetrahydrochinoline, N-C₁-C₆-Tetrahydroisochinoline, N-C₁-C₆-Benzomorpholine, 1-Azabicyclo-[3.3.0]-octan, Chinuclidin, N-C₁-C₆-Alkyl-2-azabicyclo-[2.2.1]-octane, N-C₁-C₆-Alkyl-2-azabicyclo-[3.3.1]-nonane und N-C₁-C₆-Alkyl-3-azabicyclo-[3.3.1]-nonane, N,N,N',N'-Tetraalkylalkylendiamine eingeschlossen N,N,N',N'-Tetraethyl-1,6-hexandiamin, ein. Bei spezifischen Ausführungsformen handelt es sich bei den tertiären Aminen um Triethylamin und N-Ethylpiperidin.

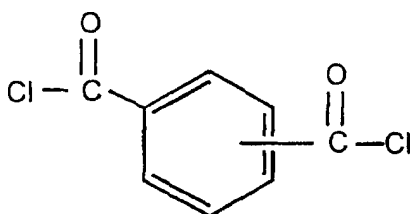
[0037] Falls der Katalysator mindestens ein tertiäres Amin umfasst, kann der Katalysator in einer Gesamtmenge gemäß einer Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 0,1 und etwa 10 Mol-%, in einer weiteren Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 0,2 und etwa 6 Mol-%, in einer weiteren Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 1 und etwa 4 Mol-% und in einer noch weiteren Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 2 und etwa 4 Mol-%, basierend auf der Gesamtmolmenge der Säurechloridgruppen, vorliegen. Gemäß einer weiteren spezifischen Ausführungsform kann ein tertiäres Amin in einer Gesamtmenge in einem Bereich von zwischen etwa 0,5 und etwa 2 Mol-%, basierend auf der Gesamtmolmenge der Säurechloridgruppen, vorliegen. Gemäß einer erfindungsgemäßen Ausführungsform liegt das mindestens eine tertiäre Amin vollständig zu Beginn der Reaktion vor Zugabe des Säurechlorids zur aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffeinheit vor. Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung liegt mindestens ein tertiäres Amin vollständig zu Beginn der Reaktion vor Zugabe des Säurechlorids zu einer Resorcinoleinheit vor. Gemäß einer weiteren Ausführungsform liegt ein Teil eines beliebigen tertiärenamins zu Beginn der Reaktion vor und ein weiterer Teil wird nach oder während der Zugabe des Säurechlorids zur aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffeinheit zugegeben. Gemäß einer noch weiteren Ausführungsform liegt ein Teil eines beliebigen tertiärenamins zu Beginn der Reaktion vor und ein weiterer Teil wird nach oder während der Zugabe des Säurechlorids zur Resorcinoleinheit zugegeben. Bei dieser letzteren Ausführungsform liegt die anfängliche Menge jedes mit der aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffeinheit vorliegenden tertiärenamins in einer Ausführungsform in einem Bereich von etwa 0,005 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-%, in einer weiteren Ausführungsform von etwa 0,01 bis etwa 1 Gew.-% und in einer noch weiteren Ausführungsform von etwa 0,02 bis etwa 0,3 Gew.-%, basierend auf der Gesamtmenge von Amin, vor.

[0038] Geeignete quaternäre Ammoniumsalze und quaternäre Phosphoniumsalze schließen quaternäre Ammonium- und quaternäre Phosphoniumhalogenide ein, erläuternde Beispiele schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf Tetraethylammoniumbromid, Tetraethylammoniumchlorid, Tetrapropylammoniumbromid, Tetrapropylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Tetrabutylammoniumchlorid, Methyltributylammoniumchlorid, Benzyltributylammoniumchlorid, Benzyltriethylammoniumchlorid, Benzyltrimethylammoniumchlorid, Trioctylmethylammoniumchlorid, Cetyltrimethylbenzylammoniumchlorid, Octyltriethylammoniumbromid, Decyltriethylammoniumbromid, Lauryltriethylammoniumbromid, Cetyltrimethylammoniumbromid, Cetyltriethylammoniumbromid, N-Laurylpyridiniumchlorid, N-Laurylpyridiniumbromid, N-Heptylpyridiniumbromid, Tricaprylmethylammoniumchlorid (auch bekannt als ALIQUAT 336), Methyltri-C₈-C₁₀-alkyl-ammoniumchlorid (auch bekannt als ADOGEN 464), N,N,N',N',N'-Pentaalkyl-alpha, omega-Aminammoniumsalze, wie offenbart in dem US-Patent 5,821,322; Tetrabutylphosphoniumbromid, Benzyltriphenylphosphoniumchlorid, Triethyloctadecylphosphoniumbromid, Tetraphenylphosphoniumbromid, Triphenylmethylphosphoniumbromid, Trioctylethylphosphoniumbromid, Cetyltriethylphosphoniumbromid. Geeignete Guanidiniumsalze schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf Hexaalkylguanidiniumsalze und alpha,omega-Bis(pentaalkylguanidinium)alkansalze, umfassend Hexaalkylguanidiniumhalogenide, alpha,omega-Bis(pentaalkylguanidinium)alkanhalogenide, Hexaethylguanidiniumhalogenide und Hexaethylguanidiniumchlorid.

[0039] Organische, im Wesentlichen mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel, die zur Verwendung bei der Synthese von Hydroxy-terminierten Polyesterzwischenprodukten geeignet sind, schließen solche ein, die in einer Ausführungsform weniger als etwa 5 Gew.-% löslich in Wasser und in einer weiteren Ausführungsform weniger als etwa 2 Gew.-% löslich in Wasser unter Reaktionsbedingungen sind. Geeignete organische Lösungsmittel schließen ein, sind jedoch nicht beschränkt auf, Dichlormethan, Trichlorethylen, Tetrachlorethan, Chlo-

roform, 1,2-Dichlorethan, Trichlorethan, Toluol, Xylol, Trimethylbenzol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, die Chlortoluole und Mischungen daraus. Gemäß spezifischen Ausführungsformen handelt es sich bei den mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln um chlorierte aliphatische Verbindungen, wie beispielsweise Dichlormethan.

[0040] Geeignete Säurechloride zur Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren umfassen Dicarbonsäuredichloride, die aromatische Dicarbonsäuredichloride enthalten, umfassend monocyclische Einheiten, eingeschlossen Isophthaloyldichlorid, Terephthaloyldichlorid oder Mischung aus Isophthaloyl und Terephthaloyldichloriden, oder umfassend polycyclische Einheiten, eingeschlossen Diphenyl-dicarbonsäuredichlorid, Diphenylether-dicarbonsäuredichlorid, Diphenylsulfon-dicarbonsäuredichlorid, Diphenylketon-dicarbonsäuredichlorid, Diphenylsulfid-dicarbonsäuredichlorid und Naphthalin-dicarbonsäuredichlorid, beispielsweise Naphthalin-2,5-dicarbonsäuredichlorid; oder umfassend Mischungen aus aromatischen Dicarbonsäuredichloriden umfassend monocyclische Einheiten; oder Mischungen aus aromatischen Dicarbonsäuredichloriden umfassend polycyclische Einheiten; oder Mischungen aus aromatischen Dicarbonsäuredichloriden umfassend gleichzeitig monocyclische und polycyclische Einheiten. In einigen Ausführungsformen umfasst das Dicarbonsäuredichlorid Mischungen enthaltend Isophthaloyl- und/oder Terephthaloyl-dichloride, wie beispielhaft durch die Formel (XI) veranschaulicht.

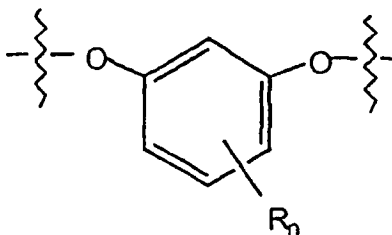


Formel (XI)

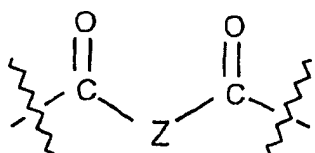
[0041] Dabei können entweder Isophthaloyl- oder Terephthaloyldichloride der beide vorliegen. In verschiedenen Ausführungsformen umfassen die Säurechloride Mischungen aus Isophthaloyl und Terephthaloyldichlorid in einem molaren Verhältnis von Isophthaloyl zu Terephthaloyl in einigen Ausführungsformen von etwa 0,25–4,0:1. Falls das Isophthalat- zu Terephthalat-Verhältnis größer als etwa 4,0:1 ist, können unzulässige Mengen von cyclischem Oligomer gebildet werden. Falls das Isophthalat- zu Terephthalat-Verhältnis weniger als etwa 0,25:1 beträgt, können unzulässige Mengen an unlöslichem Polymer gebildet werden. In einigen Ausführungsformen beträgt das molare Verhältnis von Isophthalat zu Terephthalat etwa 0,4–2,5:1 und in anderen Ausführungsformen etwa 0,67–1,5:1.

[0042] Gemäß einer weiteren Ausführungsform schließt die vorliegende Erfindung Hydroxy-terminierte Copolyesterzwischenprodukte umfassend Resorcinolarylatpolyesterkettenglieder in Kombination mit Kettengliedern erhalten aus Dicarbonsäurealkylen oder Diolalkylenkettengliedern (sogenannte "Soft-Block"-Segmente), wobei die genannten Copolyesterzwischenprodukte im Wesentlichen frei sind von Anhydridbindungen in den Polyestersegmenten. Verwandte Soft-Block-Segmente enthaltende Copolyester werden in dem US-Patent Nr. 5,916,997 des gleichen Anmelders offenbart.

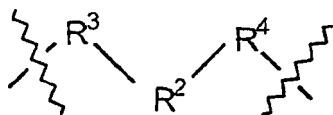
[0043] Der hierin verwendete Begriff Soft-Block bezieht sich darauf, dass einige Segmente dieser spezifischen Polymere aus nichtaromatischen Monomereinheiten gebildet werden. Diese nichtaromatischen Monomereinheiten sind im Allgemeinen aliphatisch und bekanntermaßen verleihen sie den Soft-Block enthaltenden Polymeren Flexibilität. Solche Copolyesterzwischenprodukte schließen solche ein, die Struktureinheiten gemäß Formeln (I), (XII) und (XIII) umfassen:



Formel (I)

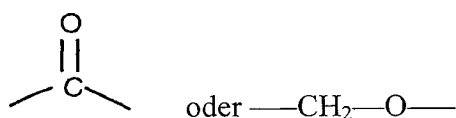


Formel (XII)



Formel (XIII)

worin R mindestens ein C_{1-12} -Alkyl oder Halogen ist, n 0–3 bedeutet, Z ein divalenter aromatischer Rest, R^2 eine geradkettige C_{3-20} -Alkylenkette, verzweigt-kettige C_{3-10} -Alkylenkette oder C_{4-10} -Cyclo- oder -Bicycloalkylen-gruppe darstellt und R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander



bedeuten, worin die Formel (XIII) gemäß einigen Ausführungsformen etwa 1 bis etwa 45 Mol-Prozent der Esterbindungen des Polyesterzwischenprodukts ausmacht. Zusätzliche erfindungsgemäße Ausführungsformen sehen eine Zusammensetzung vor, worin die Formel (XIII) gemäß einigen Ausführungsformen etwa 5 bis etwa 40 Mol-Prozent der Esterbindungen des Polyesterzwischenprodukts und in anderen Ausführungsformen etwa 5 bis etwa 20 Mol-Prozent der Esterbindungen des Polyesterzwischenprodukts ausmacht. Andere Ausführungsformen sehen eine Zusammensetzung vor, worin R^2 ein geradkettiges C_{3-14} -Alkylen oder C_{5-6} -Cycloalkylen darstellt. Darüber hinausgehende Ausführungsformen sehen eine Zusammensetzung vor, worin R^2 geradkettiges C_{3-10} -Alkylen oder C_6 -Cycloalkylen darstellt. Die Formel (XII) stellt einen aromatischen Dicarbonsäurerest dar. Der divalente aromatische Rest Z in Formel (XII) kann erhalten werden aus mindestens einem der geeigneten Dicarbonsäurereste, wie oben definiert, beispielsweise aus mindestens einem 1,3-Phenylen-, 1,4-Phenylen- oder 2,6-Naphthylenrest. In einigen Ausführungsformen umfasst Z mindestens etwa 40 Mol-Prozent 1,3-Phenylen. In verschiedenen Ausführungsformen von Copolyesterzwischenprodukten enthaltend Soft-Block-Kettenglieder bedeutet n in Formel (I) Null.

[0044] In einigen Ausführungsformen handelt es sich bei den Copolyesterzwischenprodukten enthaltend Resorcinolarylatkettenglieder um solche, umfassend etwa 1 bis etwa 45 Mol-% Sebacat oder Cyclohexan-1,4-dicarboxylat-Einheiten. In einer spezifischen Ausführungsform umfassen Copolyesterzwischenprodukte enthaltend Resorcinolarylatkettenglieder Resorcinolisophthalat und Resorcinolsebacat-Einheiten in einem Molverhältnis zwischen 8,5:1,5 und 9,5:0,5. In einem repräsentativen Verfahren wird das genannte Copolyesterzwischenprodukt unter Verwendung von Sebacylchlorid in Kombination mit Isophthaloyldichlorid hergestellt.

[0045] In verschiedenen erfindungsgemäßen Ausführungsformen sieht die vorliegende Erfindung ein Grenzflächenverfahren zur Herstellung von Copolyestercarbonaten vor, die im Wesentlichen frei von Anhydridbindungen sind, wobei das genannte Verfahren die Schritte zur Herstellung einer Mischung umfassend mindestens einen aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffrest, mindestens einen Katalysator und mindestens ein organisches, im Wesentlichen mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel umfasst; und Zugabe mindestens eines Säurechlorids zu der Mischung, wobei der pH-Wert zwischen etwa 3 und etwa 8,5 gehalten wird, wobei die Gesamtstoffmenge der Säurechloridgruppen stöchiometrisch unzureichend ist im Vergleich zur Gesamtstoffmenge der Phenolgruppen. Eine weitere erfindungsgemäße Ausführungsform sieht ein Grenzflächenverfahren zur Herstellung von Copolyestercarbonaten vor, die im Wesentlichen frei von Anhydridbindungen sind, wobei das genannte Verfahren die Schritte der Herstellung einer Mischung umfassend mindestens einen aromatischen Dihydroxysubstituierten Kohlenwasserstoffrest, mindestens einen Katalysator und mindestens ein im Wesentlichen mit Wasser nicht mischbares organisches Lösungsmittel umfasst; und Zugabe mindestens eines Säurechlorids sowie einer Base in einem spezifischen stöchiometrischen Verhältnis von Base zu Säurechlorid zu der Mischung, das mit der Zeit und spezifischen Reaktionsmengen variieren kann oder nicht, und worin die Gesamtstoffmenge der Säurechloridgruppen relativ zur Gesamtstoffmenge der Phenolgruppen stöchiometrisch unzureichend ist.

[0046] Bei dem Verfahren zur Herstellung des Polyesterzwischenprodukts wird gemäß einer Ausführungsform der pH-Wert der Reaktionsmischung während der Zugabe mindestens eines Säurechlorids bei einem Wert zwischen etwa 3 und etwa 8,5, in einer weiteren Ausführungsform zwischen etwa 4 und etwa 8,5, in einer weiteren Ausführungsform zwischen etwa 5 und etwa 8,5, in einer weiteren Ausführungsform zwischen etwa 5 und etwa 8 und in einer noch weiteren Ausführungsform zwischen etwa 5 und etwa 7,5 gehalten durch Zugabe des Großteils von mindestens einem Säurechlorid zu mindestens einer Resorcinoleinheit. Der pH-Wert wird typischerweise gehalten durch die Verwendung mindestens einer Base. Geeignete Base zur Aufrechterhaltung des pH-Werts schließen Alkalimetallhydroxide, Erdalkalimetallhydroxide und Erdalkalioxide ein. Gemäß einigen Ausführungsformen handelt es sich bei den Basen um Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid. Gemäß einer spezifischen Ausführungsform ist die Base Natriumhydroxid. Die zur Aufrechterhaltung des pH-Werts verwendete Base kann in der Reaktionsmischung in beliebiger Form eingeschlossen sein, wie beispielsweise als Feststoff oder Flüssigkeit. Gemäß einer spezifischen Ausführungsform ist die Base in der Reaktionsmischung als wässrige Lösung eingearbeitet. In verschiedenen Ausführungsformen wird die Base und das Säurechlorid getrennt voneinander mit Hilfe bekannter Vorrichtungen zugegeben, eingeschlossen jedoch nicht beschränkt auf, ein oder mehrere individuelle Flüssigkeitszugabegefäße, gravimetrische Beschickungsanlagen, Flüssigkeitsdosierpumpen oder Dosiersysteme, Schmelzzufuhrmittel und andere herkömmlicher Geräte.

[0047] In verschiedenen Ausführungsformen wird mindestens ein Teil der Gesamtmenge der Base als wässrige Lösung gleichzeitig mit der Säurechloridzugabe zur Reaktionsmischung gegeben. In einigen Ausführungsformen wird das stöchiometrische Verhältnis von Base zu Säurechlorid bei einem im Wesentlichen konstanten Wert während des Zugabevorgangs gehalten. Im Wesentlichen konstant bedeutet im vorliegenden Kontext, dass irgendeine Variation des Verhältnisses adventiv ist. Gemäß bestimmten Ausführungsformen wird das Verhältnis von Base zu Säurechlorid während der gleichzeitigen Zugabe auf einem konstanten Wert in einem Bereich von zwischen etwa 80 % und etwa 105 % des stöchiometrischen Werts gehalten. In anderen bestimmten Ausführungsformen wird das Verhältnis von Base zu Säurechlorid während der gleichzeitigen Zugabe bei einem konstanten Wert in einer Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 85 % und etwa 105 % des stöchiometrischen Werts, in einer weiteren Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 90 % und etwa 105 % des stöchiometrischen Werts, in einer weiteren Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 90 % und etwa 100 % des stöchiometrischen Werts und in einer weiteren Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 90 % und etwa 99 % des stöchiometrischen Werts gehalten. Gemäß anderen Ausführungsformen wird das Verhältnis von Base zu Säurechlorid bei gleichzeitiger Zugabe während des Zugabevorgangs variiert, in einigen Ausführungsformen in einem Bereich zwischen etwa 0 % und etwa 1000 % des stöchiometrischen Werts, in anderen Ausführungsformen in einem Bereich von zwischen etwa 0 % und etwa 500 % des stöchiometrischen Werts, in weiteren Ausführungsformen in einem Bereich von zwischen etwa 0 % und etwa 200 % des stöchiometrischen Werts, in weiteren Ausführungsformen in einem Bereich von zwischen etwa 0 % und etwa 125 % des stöchiometrischen Werts, in weiteren Ausführungsformen in einem Bereich von zwischen etwa 0 % und etwa 105 % des stöchiometrischen Werts, in weiteren Ausführungsformen in einem Bereich von zwischen etwa 85 % und etwa 110 % des stöchiometrischen Werts, in anderen Ausführungsformen in einem Bereich von zwischen etwa 90 % und etwa 105 % des stöchiometrischen Werts, in weiteren Ausführungsformen in einem Bereich von zwischen etwa 90 % und etwa 100 % des stöchiometrischen Werts und in noch weiteren Ausführungsformen in einem Bereich von zwischen etwa 90 % und etwa 99 % des stöchiometrischen Werts. Falls besonders hohe Verhältnisse von Base zu Säurechlorid während der gleichzeitigen Zugabe verwendet werden, wird ein solch hohes Verhältnis typischerweise für ein kurzes Intervall angewendet, beispielsweise in einigen Ausführungsformen während etwa 0,1 % bis etwa 5 % der zugegebenen Säurechloridmenge. Ein beliebiges Zugabeverhältnis weit außerhalb der Stöchiometrie wird typischerweise während der restlichen Zugabe des Säurechlorids aufgefangen. Somit liegt das durchschnittliche Zugabeverhältnis von Base zu Säurechlorid in verschiedenen Ausführungsformen während der gesamten Zugabe von Säurechlorid in einigen Ausführungsformen beispielsweise in einem Bereich zwischen etwa 85 % und etwa 105 % des stöchiometrischen Werts, während das unmittelbare Zugabeverhältnis in einem viel breiteren Bereich liegen kann. In einigen Ausführungsformen kann verbleibende Base, die nicht während der Säurechloridzugabe zugegeben wird, nach vollständiger Säurechloridzugabe zugefügt werden. In darüber hinausgehenden Ausführungsformen wird die Säurechloridzugabe vor Beginn der Basenzugabe gestartet, so dass ein anfängliches Verhältnis von Base zu Säurechlorid von 0 % besteht. In spezifischen Ausführungsformen ist die Zeitverzögerung dergestalt, dass der pH-Wert in einer Ausführungsform in dem gewünschten Bereich von zwischen etwa 3 und etwa 8,5 und in einer weiteren Ausführungsform zwischen etwa 5 und etwa 8,5 liegt. In darüber hinausgehenden Ausführungsformen wird die Basenzugabe abgestoppt und anschließend zu einem oder mehreren Zeitpunkten während der Säurechloridzugabe wieder aufgenommen, so dass das stöchiometrische Verhältnis von Base zu Säurechlorid in einem Moment 0 % beträgt. In weiteren besonderen Ausführungsformen werden die Zugabegeschwindigkeiten von Base und Säurechlorid bei im Wesentlichen konstanten Wer-

ten während des Zugabevorgangs gehalten. In anderen spezifischen Ausführungsformen werden die Zugabegeschwindigkeit entweder der Base oder des Säurechlorids oder von Base und Säurechlorid gleichzeitig während des Zugabevorgangs variiert.

[0048] In anderen erfindungsgemäßen Ausführungsformen wird die Base und das Säurechlorid gleichzeitig zu der Reaktionsmischung zugegeben, bei einem im Wesentlichen konstanten Molverhältnis von Base zu Säurechlorid, in einer Ausführungsform über einen Zeitraum von mindestens etwa 60 % der Gesamtsäurechloridzugabe, in einer weiteren Ausführungsform von mindestens etwa 70 % der Gesamtsäurechloridzugabe, in einer weiteren Ausführungsform von mindestens etwa 80 % der Gesamtsäurechloridzugabe, in einer weiteren Ausführungsform von mindestens etwa 90 % der Gesamtsäurechloridzugabe, in einer weiteren Ausführungsform von mindestens etwa 94 % der Gesamtsäurechloridzugabe, in einer weiteren Ausführungsform von mindestens etwa 98 % der Gesamtsäurechloridzugabe, in einer darüber hinausgehenden Ausführungsform um mehr als 98 % der Gesamtsäurechloridzugabe und in einer weiteren Ausführungsform im Wesentlichen 100 % der Gesamtsäurechloridzugabe. In anderen Ausführungsformen kann der Durchsatz von Säurechlorid und Base während der Säurechloridzugabe variiert werden, solange das durchschnittliche molare Durchsatzverhältnis von Base zu Säurechlorid bei einem im Wesentlichen konstanten Wert gehalten wird, in einer Ausführungsform über einen Zeitraum von mindestens etwa 60 % der Gesamtsäurechloridzugabe, in einer weiteren Ausführungsform von mindestens etwa 70 % der Gesamtsäurechloridzugabe, in einer weiteren Ausführungsform von mindestens etwa 80 % der Gesamtsäurechloridzugabe, in einer darüber hinausgehenden Ausführungsform von mindestens etwa 90 % der Gesamtsäurechloridzugabe, in einer weiteren Ausführungsform von mindestens etwa 94 % der Gesamtsäurechloridzugabe, in einer weiteren Ausführungsform von mindestens etwa 98 % der Gesamtsäurechloridzugabe und in einer weiteren Ausführungsform von mehr als 98 % der Gesamtsäurechloridzugabe.

[0049] In einigen bestimmten Ausführungsformen wird die Base und das Säurechlorid ausgehend von einem stöchiometrischen Verhältnis in einem Bereich von zwischen etwa 94 % und 96 % zugegeben, gefolgt von entweder der kontinuierlichen Erhöhung des Verhältnisses oder der Erhöhung in einem Einzelschritt auf einen Wert in einem Bereich von zwischen etwa 96 % und 120 % während des Verlaufs der Zugabe. In einer spezifischen Ausführungsform wird das Verhältnis erhöht, falls der pH-Wert der Reaktionsmischung unterhalb eines Werts im Bereich von zwischen etwa 6 und 7,5 zu sinken beginnt. In anderen spezifischen Ausführungsformen wird der Durchsatz der Base und des Säurechlorids entweder kontinuierlich oder in mehr als einem Schritt oder in einem Einzelschritt während des Verlaufs der Zugabe erhöht. In weiteren spezifischen Ausführungsformen wird der Durchsatz der Base und des Säurechlorids gleichzeitig entweder kontinuierlich oder in mehr als einem Schritt oder in einem Einzelschritt vermindert während des Verlaufs der Zugabe. In anderen spezifischen Ausführungsformen werden die Zugabegeschwindigkeiten der Base und des Säurechlorids unabhängig voneinander variiert. In verschiedenen Ausführungsformen kann die Base sequentiell aus mehr als einem Flüssigkeitszugabegefäß zugegeben werden, worin die Base in unterschiedlichen Konzentrationen vorliegt. In anderen Ausführungsformen kann die Base nacheinander aus mehr als einem Flüssigkeitszugabegefäß bei unterschiedlichen Durchsatzmengen zugegeben werden. In einigen Ausführungsformen, abhängig von Faktoren, jedoch nicht beschränkt auf die Konfiguration des Reaktors, der Geometrie des Rührwerks, der Rührgeschwindigkeit, der Temperatur, dem Gesamtlösungsmittelvolumen, des Volumens des organischen Lösungsmittels, Anhydridkonzentration, pH-Wert, kann die Gesamtzeit der Zugabe der Base und des Säurechlorids weniger als etwa 120 Minuten, in weiteren Ausführungsformen in einem Bereich von zwischen etwa 1 Minute und etwa 60 Minuten, in noch anderen Ausführungsformen in einem Bereich von zwischen etwa 2 Minuten und etwa 30 Minuten und in noch weiteren Ausführungsformen in einem Bereich von zwischen etwa 2 Minuten und etwa 15 Minuten liegen.

[0050] In verschiedenen erfindungsgemäßen Ausführungsformen führt die Zugabe von Base und Säurechlorid in vordefinierten Verhältnissen zu einem pH-Wert der Reaktionsmischung in einer Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 3 und etwa 8,5 und in einer weiteren Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 5 und etwa 8,5. Demzufolge kann der Verlauf der Reaktion durch Überwachung der Menge von zugegebener Base verfolgt werden, zusätzlich zu oder anstelle der Überwachung der Reaktion durch Messung des pH-Werts der Reaktionsmischung. Dies ist von Vorteil, falls der pH-Wert genau und zu jedem Zeitpunkt bei einer viskosen Grenzflächenreaktionsmischung gemessen werden muss, was schwierig auszuführen sein kann.

[0051] Bei der Temperatur der Reaktionsmischung während der Herstellung des Polyesterzwischenprodukts kann es sich um eine beliebige geeignete Temperatur handeln, die eine geeignete Reaktionsgeschwindigkeit sowie ein Polyesterzwischenprodukt vorsieht, das im Wesentlichen frei von Anhydridbindungen ist. Geeignete Temperaturen schließen solche ein von etwa 10°C bis zum Siedepunkt der Chargenkomponente mit dem ge-

ringsten Siedepunkt in der Reaktionsmischung unter Reaktionsbedingungen. Die Reaktion kann unter Druck ablaufen. In verschiedenen Ausführungsformen kann der Reaktionsdruck in einem Bereich von etwa 0 Pfund pro Quadratinch bei geeichter Ablesung (psig) bis etwa 100 psig liegen. In einigen Ausführungsformen kann die Reaktionstemperatur unter Reaktionsbedingungen in einem Bereich von zwischen Raumtemperatur und dem Siedepunkt der Mischung des Wasser-organischen Lösungsmittels liegen. In einer Ausführungsform wird die Reaktion am Siedepunkt des organischen Lösungsmittels in der Mischung aus Wasser-organischem Lösungsmittel durchgeführt. In einer spezifischen Ausführungsform wird die Reaktion am Siedepunkt von Dichlormethan durchgeführt.

[0052] In verschiedenen Ausführungsformen ist die Gesamtstoffmenge der zur Reaktionsmischung zugegebenen Säurechloridgruppen stöchiometrisch ungenügend relativ zur Gesamtstoffmenge der Phenolgruppen. Das genannte stöchiometrische Verhältnis kann wünschenswert sein, da die Hydrolyse der Säurechloridgruppen minimiert wird und so dass Nucleophile, wie beispielsweise phenolische Verbindungen und/oder Phenoxide vorliegen, die noch vorhandene Anhydridbindungen zerstören, sollten diese unter den Reaktionsbedingungen gebildet werden. Die Gesamtmolmenge der Säurechloridgruppen schließt mindestens ein Dicarbonsäuredichlorid und beliebige Monocarbonsäurechlorid-Kettenstopper ein und es können beliebige Tri- oder Tetracarbonsäuretri- oder -tetrachlorid-Verzweigungsmittel verwendet werden. Die Gesamtstoffmenge phenolischer Gruppen schließt aromatische Dihydroxy-substituierte Kohlenwasserstoffreste sowie beliebige monophenolische Kettenstopper ein und es können beliebige tri- oder tetraphenolische Verzweigungsmittel verwendet werden. Das stöchiometrische Verhältnis von gesamtphenolischen Gruppen zu Gesamtsäurechloridgruppen liegt in einer Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 1,9:1 und etwa 1,01:1, in einer weiteren Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 1,5:1 und etwa 1,01:1, in einer weiteren Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 1,25:1 und etwa 1,01:1 und in einer noch weiteren Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 1,10:1 und etwa 1,01:1.

[0053] Das Vorliegen bzw. die Abwesenheit adventiver Anhydridbindungen nach vollständiger Zugabe mindestens eines Säurechlorids zu dem mindestens einen aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffrest hängt üblicherweise von dem exakten stöchiometrischen Verhältnis der Reaktionsteilnehmer und der Menge an vorhandenem Katalysator ab sowie von anderen Variablen. Beispielsweise fehlen häufig Anhydridbindungen, falls ein ausreichend molarer Überschuss der gesamten phenolischen Gruppen vorliegt. In einigen Ausführungsformen kann ein molarer Überschuss von mindestens etwa 1 % und in anderen Ausführungsformen von mindestens etwa 3 % der Gesamtmenge der phenolischen Gruppen in Bezug auf die Gesamtmenge der Säurechloridgruppen ausreichen, um Anhydridbindungen unter Reaktionsbedingungen zu eliminieren. Falls Anhydridbindungen vorliegen, ist es häufig wünschenswert, dass der End-pH-Wert der Reaktionsmischung in einer Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 7 und etwa 12, in einer weiteren Ausführungsform von zwischen etwa 7 und etwa 9, in einer weiteren Ausführungsform von zwischen etwa 7,2 und etwa 8,8, in einer darüber hinausgehenden Ausführungsform von zwischen etwa 7,5 und etwa 8,5 und in einer noch weiteren Ausführungsform von zwischen etwa 7,5 und etwa 8,3 liegt, so dass Nucleophile, wie beispielsweise phenolische Verbindungen, Phenoxide und/oder Hydroxide vorliegen, die zusätzliche Anhydridbindungen zerstören. Demgemäß kann in einigen Ausführungsformen das erfindungsgemäße Verfahren weiterhin den Schritt der Einstellung des pH-Werts der Reaktionsmischung umfassen, in einer Ausführungsform auf einen Wert im Bereich von zwischen etwa 7 und etwa 12, nach vollständiger Zugabe mindestens eines Säurechlorids zu mindestens einer aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffeinheit. Der pH-Wert kann mittels einem beliebigen geeignetem Verfahren eingestellt werden, beispielsweise unter Verwendung einer wässrigen Base, wie beispielsweise wässrigem Natriumhydroxid.

[0054] Unter der Voraussetzung, dass der End-pH-Wert der Reaktionsmischung in einer Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 7 und etwa 12 und in einer weiteren Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 7 und etwa 9 liegt, kann das erfindungsgemäße Verfahren gemäß einer weiteren Ausführungsform den Schritt des Rührens der Reaktionsmischung über einen Zeitraum hinweg, der ausreichend lang genug ist, so daß jegliche adventive Anhydridbindungen zerstört werden, sollten diese vorliegen, umfassen. Die erforderliche Rührdauer hängt von der Reaktorkonfiguration, der Geometrie des Rührwerks, der Rührgeschwindigkeit, der Temperatur, dem Gesamtlösungsmittelvolumen, dem Volumen des organischen Lösungsmittels, der Anhydridkonzentration, dem pH-Wert sowie anderen Faktoren ab. Geeignete Rührgeschwindigkeiten hängen von ähnlichen Faktoren ab, die dem Fachmann bekannt sind, und können leicht bestimmt werden. In einigen Ausführungsformen liegen geeignete Rührgeschwindigkeiten in einem Bereich von zwischen etwa 50 Upm und etwa 600 Upm, in anderen Ausführungsformen in einem Bereich von zwischen etwa 100 Upm und etwa 500 Upm, in darüber hinausgehenden Ausführungsformen in einem Bereich von zwischen etwa 200 Upm und etwa 500 Upm und in noch anderen Ausführungsformen in einem Bereich von zwischen etwa 300 Upm und etwa 400 Upm. In einigen Fällen erfolgt die Durchmischung im Wesentlichen sofort, beispielsweise inner-

halb Sekunden der pH-Einstellung auf einen Wert in einem Bereich von zwischen etwa 7 und etwa 12, unter der Annahme, dass überhaupt adventive Anhydridbindungen vorlagen. Für typische Geräte im Labormaßstab kann eine Rührzeit in einer Ausführungsform von mindestens etwa 1 Minute, in einer weiteren Ausführungsform von mindestens etwa 3 Minuten und in einer weiteren Ausführungsform von mindestens etwa 5 Minuten erforderlich sein. Durch diesen Vorgang erhalten Nucleophile, wie beispielsweise phenolische Verbindungen, Phenoxid und/oder Hydroxid, ausreichend Zeit, um vollständig jegliche adventive Anhydridbindungen, sollten diese vorliegen, zu zerstören.

[0055] Mindestens ein Kettenstopper (im Folgenden manchmal auch als Verkappungsmittel bezeichnet) kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren und den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vorliegen. Ein Zweck der Zugabe mindestens eines Kettenstoppers ist es, das Molekulargewicht des Polymers zu beschränken, wodurch Polymere mit bestimmtem Molekulargewicht vorgesehen werden. In anderen Ausführungsformen wird mindestens ein Kettenstopper zugegeben, falls das Polyesterzwischenprodukt entweder in Lösung oder gewonnen aus Lösung für die nachfolgende Verwendung bei der Copolymerbildung verwendet werden soll, welche die Anwesenheit von reaktiven Endgruppen, typischerweise phenolischen Hydroxygruppen auf den Polyestersegmenten voraussetzt. Bei dem Kettenstopper kann es sich mindestens um monophenolische Verbindungen, um Monocarbonsäurechloride und/oder Monochlorformiate handeln. Die Menge des zugegebenen Kettenstoppers zu einem beliebigen Zeitpunkt während der Reaktion kann dergestalt sein, dass alle oder mindestens ein Teil der Polymerkettenendgruppen verkappert werden. Typischerweise wird ein Kettenstopper, falls vorliegend, in Mengen von 0,05 bis 10 Mol-%, basierend auf dem aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffrest im Fall von monophenolischen Verbindungen vorhanden sein, und basierend auf Sauerchloriden im Fall von Monocarbonsäurechloriden und/oder Monochloroformiaten.

[0056] Geeignete monophenolische Verbindungen schließen monocyclische Phenole, wie beispielsweise unsubstituiertes Phenol, C₁-C₂₂-Alkyl-substituierte Phenole, p-Cumyl-Phenol, p-tert.-Butylphenol, Hydroxydiphenyl; Monoether von Diphenolen, wie beispielsweise p-Methoxyphenol ein. Alkyl-substituierte Phenole schließen solche mit verzweigt-kettigen Alkylsubstituenten mit 8 bis 9 Kohlenstoffatomen ein, in denen in einigen Ausführungsformen etwa 47 bis 89 % der Wasserstoffatome Teil von Methylgruppen sind, wie in dem US-Patent 4,334,053 beschrieben. Für einige Ausführungsformen wird ein monophenolischer UV-Fänger verwendet als Verkappungsmittel. Solche Verbindungen schließen 4-substituierte 2-Hydroxybenzophenone und deren Derivate, Arylsalicylate, Monoester von Diphenolen, wie beispielsweise Resorcinolmonobenzoat, 2-(2-Hydroxyaryl)-benzotriazole und deren Derivate, 2-(2-Hydroxyaryl)-1,3,5-triazine und deren Derivate und ähnliche Verbindungen ein. In verschiedenen Ausführungsformen handelt es sich bei den monophenolischen Kettenstoppere um mindestens einen ausgewählt aus Phenol, p-Cumylphenol oder Resorcinolmonobenzoat.

[0057] Geeignete Monocarbonsäurechloride schließen monocyclische Monocarbonsäurechloride, wie beispielsweise Benzoylchlorid, C₁-C₂₂-Alkyl-substituiertes Benzoylchlorid, Toluoylchlorid, Halogen-substituiertes Benzoylchlorid, Brombenzoylchlorid, Cinnamoylchlorid, 4-Nadimidobenzoylchlorid und Mischung daraus; polycyclische Monocarbonsäurechloride, beispielsweise Trimellitanhydridchlorid, und Naphthoylchlorid; und Mischungen aus monocyclischen und polycyclischen Monocarbonsäurechloriden ein. Die Chloride von aliphatischen Monocarbonsäuren mit bis zu 22 Kohlenstoffatomen sind weiterhin geeignet. Funktionalisierte Chloride aliphatischer Monocarbonsäuren, wie beispielsweise Acryloylchlorid und Methacryloylchlorid, sind ebenfalls geeignet. Geeignete Monochlorformiate schließen monocyclische Monochlorformiate, wie beispielsweise Phenylchlorformiat, Alkyl-substituiertes Phenylchlorformiat, p-Cumylphenylchlorformiat, Toluolchlorformiat und Mischungen daraus ein.

[0058] Kettenstopper können auf herkömmliche Art und Weise zu der Reaktionsmischung zugegeben werden. In einigen Ausführungsformen kann der Kettenstopper mit dem aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffrest kombiniert in Lösung mit dem Säurechlorid zugegeben, getrennt von dem Säurechlorid zugegeben oder kann zur Reaktionsmischung nach Herstellung des Vorkondensats zugegeben werden. In einigen Ausführungsformen liegt mindestens ein Teil des Kettenstoppers vor Zugabe des Säurechlorids in der Reaktionsmischung vor. In anderen Ausführungsformen liegt der gesamte Kettenstopper in der Reaktionsmischung vor Zugabe des Säurechlorids vor. In einigen weiteren Ausführungsformen wird mindestens ein Teil des Kettenstoppers während der Zugabe des Säurechlorids zur Reaktionsmischung zugegeben. In anderen Ausführungsformen wird der gesamte Kettenstopper während oder nach der Zugabe des Säurechlorids zu der Reaktionsmischung zugegeben. In weiteren spezifischen Ausführungsformen wird der Kettenstopper entweder kontinuierlich oder in mehr als einem Schritt oder einem Einzelschritt während der Zugabe des Säurechlorids zu der Reaktionsmischung zugegeben. In einem Beispiel der kontinuierlichen Zugabe von Kettenstopper, entweder in flüssiger oder geschmolzener Form, wird diese entweder kontinuierlich bei einer im Wesentlichen konstanten Geschwindigkeit oder bei einer variablen Geschwindigkeit während der Säurechloridzugabe über-

wacht. Gemäß einem Beispiel einer schrittweisen Zugabe von festem Kettenstopper wird dieser portionsweise oder in einer Einzelportion zu der Reaktionsmischung während des Verlaufs der Säurechloridzugabe zugegeben. Falls Monocarbonsäurechloride und/oder Monochlorformiate als Kettenstopper verwendet werden, werden diese in einigen Ausführungsformen als Beimischung mit Dicarbonsäuredichloriden eingebracht. Diese Kettenstopper können weiterhin zur Reaktionsmischung in dem Moment zugegeben werden, in dem die Dicarbonsäuredichloride im Wesentlichen oder vollständig reagiert haben. Falls phenolische Verbindungen als Kettenstopper verwendet werden, können diese in einer Ausführungsform während der Reaktion, oder in einer anderen Ausführungsform vor Beginn der Reaktion zwischen der aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffeinheit und der Säurechlorideinheit zur Reaktionsmischung zugegeben werden. Falls im Wesentlichen Hydroxy-terminierte Arylat enthaltende Vorkondensate oder Oligomere gewünscht werden, kann der Kettenstopper für die Kontrolle des Oligomermolekulargewichts fehlen oder in nur geringen Mengen vorliegen.

[0059] Gemäß einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann dieses den Einschluss mindestens eines Verzweigungsmittels, wie beispielsweise eines trifunktionellen oder höherfunktionellen Carbonsäurechlorids und/oder trifunktionellen oder höherfunktionellen Phenols umfassen. Solche Verzweigungsmittel, falls eingeschlossen, können in verschiedenen Ausführungsformen in Mengen von 0,005 bis 1 Mol-%, basierend auf den verwendeten Säurechloriden oder dem aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffreste, respektive. Geeignete Verzweigungsmittel schließen beispielsweise trifunktionelle oder höherfunktionelle Carbonsäurechloride, wie beispielsweise Trimesinsäure-trichlorid, Cyanursäure-trichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäure-tetrachlorid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure-tetrachlorid oder Pyromellitsäure-tetrachlorid sowie trifunktionelle oder höherfunktionelle Phenole, wie beispielsweise Phloroglucinol, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-2-hepten, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-tri-(4-Hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenylisopropyl)-Phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis-(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenylisopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis-[(4,4-dihydroxytriphenyl)-methyl]-benzol. In verschiedenen Ausführungsformen können die phenolischen Verzweigungsmittel zuerst zusammen mit den aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffreste zugegeben werden oder während des Verlaufs der Säurechloridzugabe, wobei Säurechloridverzweigungsmittel zusammen mit den Säuredichloriden zugegeben werden können.

[0060] Falls gewünscht, kann das erfindungsgemäße Polyesterzwischenprodukt hergestellt werden durch das Verfahren weiterhin umfassend die Zugabe eines Reduktionsmittels. Geeignete Reduktionsmittel schließen beispielsweise Natriumsulfat, oder ein Borhydrid, wie beispielsweise Natriumborhydrid ein. Falls vorliegend, liegt das Reduktionsmittel typischerweise in Mengen von 0,25 bis 2 Mol-% vor, basierend auf den Molen der aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffreste. Die Reaktionsmischung kann weiterhin einen Metallchelatabbildner, wie beispielsweise Natriumgluconat, enthalten.

[0061] In einigen Ausführungsformen kann das Polyesterzwischenprodukt aus der Reaktionsmischung vor der Copolyestercarbonatsynthese zurückgewonnen werden. Rückgewinnungsverfahren sind dem Fachmann bekannt und schließen einen oder mehrere Schritte der Ansäuerung der Mischung ein, beispielsweise mit mindestens einer anorganischen Säure oder einer organischen Säure, wie oben beschrieben; Aussetzen der Mischung einer Flüssig-Flüssig-Phasentrennung; Waschen der organischen Phase mit Wasser und/oder einer verdünnten Säure, wie beispielsweise mindestens einer der weiter oben beschriebenen anorganischen oder organischen Säuren; Präzipitation mittels herkömmlicher Verfahren, wie beispielsweise mittels Behandlung mit Wasser oder Antilösungspräzipitation mit beispielsweise einem Alkohol, wie beispielsweise Methanol, Ethanol und/oder Isopropanol; Isolierung der sich ergebenden Präzipitate; und Trocknung zur Entfernung von Restlösungsmitteln. Es wird jedoch weiterhin in Betracht gezogen, den nachfolgenden Prozess ohne Ansäuerung oder Phasentrennung durchzuführen, wobei dies häufig ohne Einschränkung der Ausbeute oder Reinheit des Hydroxyterminierten Polyesterzwischenprodukts durchgeführt werden kann.

[0062] In einer weiteren Ausführungsform verbleibt das Polyesterzwischenprodukt für die darauf folgenden Verfahrensschritte in Lösung. In einer spezifischen Ausführungsform wird die gesamte Grenzflächenreaktionsmischung umfassend das Polyesterzwischenprodukt, Wasser, ein wasserunlösliches organisches Lösungsmittel in sich anschließenden Verfahrensschritten weiter behandelt, wie beispielsweise der Phosgenierung zur Erzeugung von Block-Copolyestercarbonat.

[0063] In einer anderen erfindungsgemäßen Ausführungsform wird ein Polyesterzwischenprodukt hergestellt mittels Umesterungsreaktion der Schmelze durch Kombination mindestens eines aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffrests mit mindestens einem Diester einer Dicarbonsäure. Gemäß einer

spezifischen erfindungsgemäßen Ausführungsform wird ein Resorcinolarylat enthaltendes Polyesterzwischen-Produkt hergestellt mittels Umesterungsreaktion in der Schmelze durch Kombination mindestens einer 1,3-Dihydroxybenzoleinheit mit mindestens einem Diester einer Dicarbonsäure. Geeignete Dicarbonsäurediester schließen solche ein mit Strukturen korrespondierend zu Dicarbonsäuren, wobei es sich bei diesen um formale Vorläufer der weiter oben beschriebenen Dicarbonsäuredichloride handelt. In einer Ausführungsform handelt es sich bei den Dicarbonsäurediestern um Diarylester abgeleitet aus einer Dicarbonsäure und einer aromatischen Monohydroxyverbindung, worin aromatische Einheiten monocyclische oder polycyclische aromatische Einheiten sind. In einer spezifischen Ausführungsform können veranschaulichende Beispiele von Dicarbonsäurediarylester monocyclische aromatische Dicarbonsäurediarylester umfassen, wie beispielsweise Diarylisophthalat, Diarylterephthalat oder deren Halogen- oder Chlor-substituierten Derivate; oder polycyclische aromatische Dicarbonsäurediarylester, wie beispielsweise kondensierte polycyclische aromatische Dicarbonsäurediarylester enthaltend Naphthalindiarylester; verknüpfte polycyclische aromatische Einheiten eingeschlossen Biaryldiarylester oder Biphenyldiarylester, oder Einheiten der Formel $\text{Ar}'\text{O}-\text{Ar}-\text{Y}^1-\text{Ar}-\text{OAr}'$, worin Ar und Ar' unabhängig voneinander aromatische Einheiten wie hierin definiert sind und Y^1 C_{1-10} -Alkylen, Haloalkylen, -O-, -S-, -SO-, $-\text{SO}_2$ -, -CO-, $-(\text{R}^{13})\text{P}(=\text{O})$ - oder $-(\text{R}^{13})\text{N}$ - bedeutet, worin R^{13} Alkyl, Haloalkyl, Aryl, Haloaryl, Alkaryl, Haloalkaryl, Aralkyl, Haloaralkyl, Cycloalkyl oder Halocycloalkyl umfasst. In einigen spezifischen Ausführungsformen umfassen die polycyclischen aromatischen Dicarbonsäurediarylester Biphenyl-4,4'-diaryldicarboxylat, Diphenylether-4,4'-diaryldicarboxylat, Diphenylsulfon-4,4'-diaryldicarboxylat, Diphenylketon-4,4'-diaryldicarboxylat, Diphenylsulfid-4,4'-diaryldicarboxylat, Diphenylmethan-4,4'-diaryldicarboxylat, Diphenyldichlormethan-4,4'-diaryldicarboxylat oder Naphthalindiaryldicarboxylat, wie beispielsweise Naphthalin-2,6-diaryldicarboxylat und Naphthalin-2,7-diaryldicarboxylat; oder Halogen oder Chlor-substituierte Derivate der genannten polycyclischen aromatischen Dicarbonsäurediarylester. In anderen Ausführungsformen umfassen die Dicarbonsäurediester Alkylendicarbonsäurediester und in einer spezifischen Ausführungsform Alkylendicarbonsäurediarylester, worin Alkylengruppen in verschiedenen Ausführungsformen eine C_{3-20} geradkettige Alkylen-, C_{3-20} verzweigt-kettige Alkylen- oder C_{4-20} -Cyclo- oder -Bicycloalkylengruppe umfassen. In einigen spezifischen Ausführungsformen wird der aliphatische Dicarbonsäurediester ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diphenylsebacat und Diphenylcyclohexan-1,4-dicarboxylat.

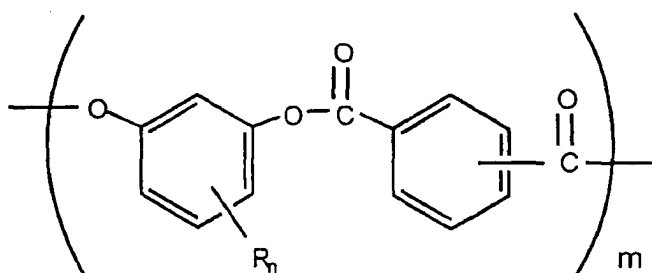
[0064] In einigen Ausführungsformen umfassen die Dicarbonsäurediester Mischungen aus einer beliebigen Kombination der obigen Alkylen-, monocyclischen oder polycyclischen aromatischen Dicarbonsäurediarylester in solchen Mengen, dass Struktureinheitenanteile in dem Polyesterzwischenprodukt wie oben beschrieben vorgesehen werden. In verschiedenen Ausführungsformen umfassen die Diarylester Diphenylester und werden aus Phenol abgeleitet. In anderen Ausführungsformen umfassen die Diarylester solche abgeleitet aus aromatischen Monohydroxyverbindungen, umfassend mindestens eine elektronenziehende Gruppe ortho-, meta- oder para- zu dem Sauerstoffsubstituenten der Monohydroxyeinheit. In einer weiteren Ausführungsform umfassen die Diarylester solche abgeleitet aus aromatischen Monohydroxyverbindungen, umfassend mindestens eine elektronenziehende Gruppe ortho oder para zu dem Sauerstoffsubstituenten der Monohydroxyeinheit. In einer weiteren Ausführungsform umfassen die Diarylester solche abgeleitet aus aromatischen Monohydroxyverbindungen umfassend mindestens eine elektronenziehende Gruppe ortho oder para zu dem Sauerstoffsubstituenten der Monohydroxyeinheit ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboalkoxy, Carboaryloxy, Carboaryl, Halo, Cyano und Nitro sowie Mischungen daraus. In einer weiteren Ausführungsform umfassen die Diarylester solche abgeleitet aus aromatischen Monohydroxyverbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus o-Carbomethoxyphenol, o-Carbomethoxymethylphenol, o-Carboethoxyphenol, o-Carbopropoxyphenol, o-Chlorphenol, o-Carbophenylphenol, o-Carbophenoxyphenol, o-Carbobenzoxyphenol und o-Nitrophenol.

[0065] In einigen Ausführungsformen umfassen die aromatischen Dicarbonsäurediarylester Diphenylisophthalat, Diphenylterephthalat oder Mischungen daraus. Es können entweder nur eine oder beide Isophthalat- und Terephthalateinheiten vorliegen. Häufig liegen beide in einem Molverhältnis von Isophthalat zu Terephthalat in dem Bereich von etwa 0,2–5,0:1 vor. In einer weiteren Ausführungsform beträgt das Molverhältnis von Isophthalat zu Terephthalat etwa 0,4–2,5:1 und in einer noch weiteren Ausführungsform etwa 0,67–1,5:1.

[0066] In einer Ausführungsform beträgt das Molverhältnis von verwendeter aromatischer Dihydroxy-substituierter Kohlenwasserstoffeinheit zu verwendeter Dicarbonsäurediesterereinheit mehr als 1:1; in einer anderen Ausführungsform in dem Bereich von zwischen etwa 1,01:1 und etwa 1,90:1; in einer weiteren Ausführungsform in dem Bereich von zwischen etwa 1,01:1 und etwa 1,25:1 und in einer noch weiteren Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 1,1:1 und etwa 1,2:1.

[0067] Die durch die vorliegenden Verfahren hergestellten Polyesterzwischenprodukte sind im Wesentlichen frei von Anhydridbindungen, die mindestens zwei Mere der Polyesterkette verbinden. In einer spezifischen

Ausführungsform umfassen die Polyester Dicarbonsäurereste abgeleitet aus einer Mischung von Iso- und Terephthalsäuren und aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffresten abgeleitet von mindestens einer Resorcinoleinheit wie in Formel (XIII) gezeigt:

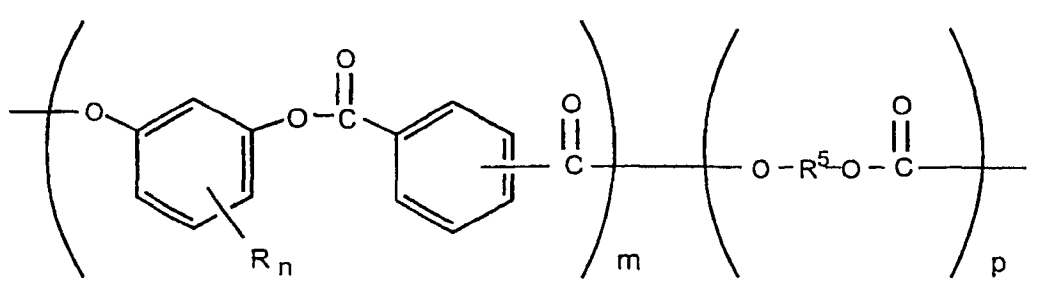


Formel (XIII)

worin R mindestens ein C₁₋₁₂-Alkyl oder Halogen ist, n 0–3 ist und m mindestens etwa 8 ist. In verschiedenen Ausführungsformen stellt n Null dar und m zwischen etwa 4 und etwa 300. Das molare Verhältnis von Isophthalat zu Terephthalat liegt in einer Ausführungsform in einem Bereich von etwa 0,25–4,0:1, in einer weiteren Ausführungsform in einem Bereich von etwa 0,4–2,5:1 und in einer noch weiteren Ausführungsform in einem Bereich von etwa 0,67–1,5:1.

[0068] In einer weiteren Ausführungsform umfasst die vorliegende Erfindung die thermisch stabilen Block-Copolyestercarbonate umfassend Polyesterblocksegmente in Kombination mit organischen Carbonatblocksegmenten. In einer spezifischen Ausführungsform umfassen die Polyesterblocksegmente Resorcinolarylat enthaltende Kettenglieder. Die Segmente umfassend Polyesterkettenglieder in solchen Copolymeren sind im Wesentlichen frei von Anhydridbindungen. Im Wesentlichen frei von Anhydridbindungen bedeutet, dass die Copolyestercarbonate eine Abnahme des Molekulargewichts in einer Ausführungsform von weniger als 10 % und in einer weiteren Ausführungsform von weniger als 5 % nach Erhitzen des Copolyestercarbonats auf eine Temperatur von etwa 280–290°C über fünf Minuten aufweisen.

[0069] Die Block-Copolyestercarbonate schließen solche ein umfassend abwechselnd Arylat und organische Carbonatblöcke, wie in Formel (XIV) dargestellt für eine spezifische Ausführungsform, worin Dicarbonsäurereste abgeleitet sind aus einer Mischung von Iso- und Terephthalsäuren und aromatische Dihydroxy-substituierte Kohlenwasserstoffreste abgeleitet sind aus mindestens einer Resorcinoleinheit, worin R mindestens ein C₁₋₁₂-Alkyl oder Halogen ist, n 0–3 bedeutet und R⁵ mindestens einen divalenten organischen Rest darstellt:



Formel (XIV)

[0070] In verschiedenen Ausführungsformen besitzen die Arylatblöcke einen Polymerisationsgrad (DP), repräsentiert durch m, in einer Ausführungsform von mindestens etwa 4, in einer weiteren Ausführungsform von mindestens etwa 10, in einer anderen Ausführungsform von mindestens etwa 20 und in einer noch weiteren Ausführungsform von etwa 30–150. In einigen Ausführungsformen beträgt m mindestens etwa 3, in anderen Ausführungsformen mindestens etwa 10 und in noch anderen Ausführungsformen etwa 20–300. In anderen Ausführungsformen beträgt m zwischen etwa 20 und etwa 50. Der DP der organischen Carbonatblöcke, repräsentiert durch p, beträgt in einer Ausführungsform mindestens etwa 1, in einer weiteren Ausführungsform mindestens etwa 3, in einer anderen Ausführungsform mindestens etwa 10 und in einer noch anderen Ausführungsform etwa 20–200. In weiteren Ausführungsformen besitzt p einen Wert in einem Bereich von zwischen etwa 20 und etwa 50. Innerhalb des Umfangs der Erfindung bedeutet "alternierende Carbonat- und Arylatblöcke", dass die Copolyestercarbonate mindesten einen Carbonatblock umfassen und mindestens einen Arylatblock. In einer spezifischen Ausführungsform umfassen die Block-Copolyestercarbonate mindestens einen

Arylatblock und mindestens zwei Carbonatblöcke. In einer weiteren spezifischen Ausführungsform umfassen die Block-Copolyestercarbonate eine A-B-A-Struktur mit mindestens einem Arylatblock ("B") und mindestens zwei Carbonatblöcken ("A"). In einer weiteren spezifischen Ausführungsform umfassen die Block-Copolyestercarbonate eine B-A-B-Struktur mit mindestens zwei Arylatblöcken ("B") und mindestens einem Carbonatblock ("A"). Mischungen von Block-Copolyestercarbonaten mit unterschiedlichen Strukturen liegen weiterhin innerhalb des Umfangs der Erfindung.

[0071] In den erfindungsgemäßen Copolyestercarbonaten kann die Verteilung der Blöcke dergestalt sein, dass ein Copolymer vorgesehen wird mit einem gewünschten Gewichtsverhältnis von Arylatblöcken in Relation zu Carbonatblöcken. Verschiedene Anwendungen benötigen unterschiedlicher Gewichtsverhältnisse von Arylatblöcken in Bezug auf Carbonatblöcke. In einigen Ausführungsformen können einige Injektionsformgebungsanwendungen 5 bis 60 Gew.-% Arylatblöcke erfordern. In anderen Ausführungsformen können einige Folienanwendungen 60 bis 95 Gew.-% Arylatblöcke voraussetzen. Die Copolyestercarbonate enthalten gemäß einer Ausführungsform etwa 10 % bis etwa 99 Gew.-% Arylatblöcke; in einer anderen Ausführungsform etwa 40 % bis etwa 99 Gew.-% Arylatblöcke; in einer weiteren Ausführungsform etwa 60 % bis etwa 98 Gew.-% Arylatblöcke; in einer weiteren Ausführungsform etwa 80 % bis etwa 96 Gew.-% Arylatblöcke; und in einer noch weiteren Ausführungsform etwa 85 % bis etwa 95 Gew.-% Arylatblöcke.

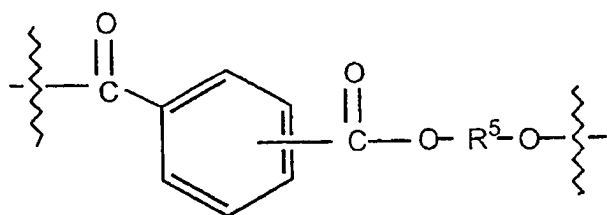
[0072] Obwohl eine Mischung aus Iso- und Terephthalat in der Formel (XIV) gezeigt ist, können die Dicarbonsäurereste in den Arylatblöcken abgeleitet werden von einem geeigneten Dicarbonsäurerest, wie oben definiert, oder einer Mischung aus geeigneten Dicarbonsäureresten, eingeschlossen solche abgeleitet aus aliphatischen Disäuredichloriden (sogenannten "Soft-Block"-Segmenten). In einigen Ausführungsformen beträgt n gleich Null und die Arylatblöcke umfassen Dicarbonsäurereste abgeleitet aus einer Mischung von Iso- und Terephthalsäureresten, worin das molare Verhältnis von Isophthalat zu Terephthalat in einer Ausführungsform in einem Bereich von etwa 0,25–4,0:1, in einer weiteren Ausführungsform in einem Bereich von etwa 0,4–2,5:1 und in einer noch weiteren Ausführungsform in einem Bereich von etwa 0,67–1,5:1 liegt.

[0073] In den organischen Carbonatblöcken kann jedes R^5 in der Formel (XIV) unabhängig voneinander einen divalenten organischen Rest darstellen. In verschiedenen Ausführungsformen ist der genannte Rest abgeleitet aus mindestens einem aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoff und mindestens etwa 60 Prozent der Gesamtzahl der Gruppen R^5 in dem Polymer sind aromatische organische Reste und der Rest sind aliphatische, alicyclische oder aromatische Reste. Geeignete aromatische Dihydroxy-substituierte Kohlenwasserstoffe zur Verwendung bei der Synthese von Hydroxy-terminierten Polyesterzwischenprodukten schließen alle oben beschriebenen ein.

[0074] In Abhängigkeit davon, ob in der Reaktionsmischung nicht abreagierter aromatischer Dihydroxy-substituierter Kohlenwasserstoff vorliegt oder nicht, nach der Synthese des Hydroxy-terminierten Polyesterzwischenprodukts oder zur Reaktionsmischung nachfolgend zugegeben wird, kann R^5 in den Carbonatblöcken gemäß Formel (XIV) aus einem Radikal bestehen oder zumindest teilweise ein Radikal enthalten abgeleitet aus mindestens einem aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoff, wie zur Synthese des Hydroxy-terminierten Polyesterzwischenprodukts verwendet. In einer spezifischen Ausführungsform kann R^5 in den Carbonatblöcken gemäß Formel (XIV) aus einem Rest bestehen abgeleitet aus einer 1,3-Dihydroxybenzoleinheit oder diese zumindest teilweise umfassen, abhängig davon ob noch nicht abreagierte 1,3-Dihydroxybenzolreste in der Reaktionsmischung vorliegen oder nicht oder zur Reaktionsmischung im Nachfolgenden zugegeben werden. Demgemäß umfasst das Copolyestercarbonat in einer spezifischen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung Carbonatblöcke mit R^5 -Resten abgeleitet aus einer aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffeinheit identisch mit mindestens einer 1,3-Dihydroxybenzoleinheit in den Polyarylatblöcken. In einer weiteren Ausführungsform umfasst das Copolyestercarbonat Carbonatblöcke mit R^5 -Resten abgeleitet aus einer aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffeinheit abweichend von jeglicher aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffeinheit in den Polyarylatblöcken. In einer weiteren spezifischen Ausführungsform umfasst das Copolyestercarbonat Carbonatblöcke mit R^5 -Resten abgeleitet aus einer aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffeinheit abweichend von einer beliebigen 1,3-Dihydroxybenzoleinheit in den Polyarylatblöcken. In einer noch anderen Ausführungsform umfasst das Copolyestercarbonat Carbonatblöcke enthaltend eine Mischung aus R^5 -Resten abgeleitet aus aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffen, wobei mindestens einer identisch ist mit einem aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoff in den Polyarylatblöcken und mindestens einer von diesen abweicht. In einer noch weiteren Ausführungsform umfasst das Copolyestercarbonat Carbonatblöcke enthaltend eine Mischung aus R^5 -Resten abgeleitet aus aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffen, wobei mindestens einer davon identisch ist mit einer beliebigen 1,3-Dihydroxybenzoleinheit in den Polyarylatblöcken und mindestens einer davon abweicht. Falls eine Mischung aus R^5 -Resten vorliegt, abgeleitet aus aromatischen

Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffen, beträgt das molare Verhältnis von Dihydroxyverbindungen identisch mit denen aus Polyarylatblöcken zu den Dihydroxyverbindungen abweichend von denen, die in den Polyarylatblöcken vorliegen, typischerweise etwa 1:999 bis 999:1. In einigen spezifischen Ausführungsformen umfassen die Copolyestercarbonate Carbonatblöcke enthaltend eine Mischung aus R^5 -Resten abgeleitet aus mindestens einem unsubstituierten Resorcinol, einem substituierten Resorcinol und Bisphenol A. In anderen spezifischen Ausführungsformen umfassen die Copolyestercarbonate Carbonatblöcke enthaltend eine Mischung aus R^5 -Resten abgeleitet aus mindestens zwei aus der Gruppe aus unsubstituiertem Resorcinol, substituiertem Resorcinol und Bisphenol A.

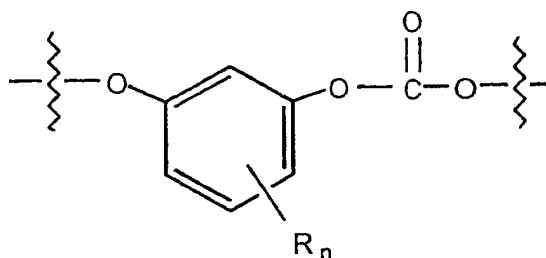
[0075] Diblock-, Triblock- und Multiblock-Copolyestercarbonate sind in der vorliegenden Erfindung eingeschlossen. Die chemischen Bindungen zwischen Blöcken umfassend Arylatkettenglieder und Blöcken umfassend organische Carbonatkettenglieder (wie veranschaulicht für Copolyestercarbonate umfassend Kettenglieder abgeleitet aus einer Mischung von Iso- und Terephthalsäuren und aromatischen Dihydroxysubstituierten Kohlenwasserstoffresten abgeleitet aus mindestens einer Resorcinoleinheit) können mindestens einschließen (a) eine Esterbindung zwischen einem geeigneten Dicarbonsäurerest einer Arylateinheit und einer $-O-R^5-O-$ Einheit einer organischen Carbonateinheit, wie beispielsweise durch die Formel (XV) dargestellt, worin R^5 die bezüglich der Formel (XIV) gegebene Definition besitzt:



Formel (XV)

und

(b) eine Carbonatbindung zwischen einem Diphenolrest einer Resorcinolarylateinheit und einer $-(C=O)-O-$ Einheit einer organischen Carbonateinheit, wie in Formel (XVI) gezeigt, worin R und n die oben angegebenen Bedeutungen besitzen:

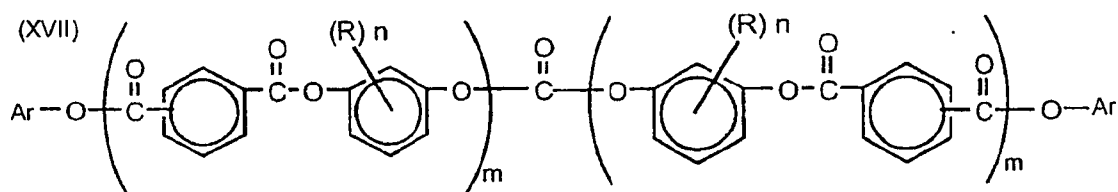


Formel (XVI)

[0076] Das Vorliegen eines signifikanten Anteils der Esterbindungen gemäß Typ (a) kann zu einer unerwünschten Farbgebung der Copolyestercarbonate führen. Obwohl die Erfindung nicht auf die Theorie beschränkt ist, wird angenommen, dass die Farbe sich daraus ergibt, dass beispielsweise R^5 in der Formel (XIV) ein Bisphenol A ist und die Einheit aus Formel (XIV) während der nachfolgenden Bearbeitung und/oder Lichtexposition einer Friessche-Umlagerung unterliegt. Gemäß einer spezifischen Ausführungsform umfasst das Copolyestercarbonat im Wesentlichen ein Diblock-Copolymer mit einer Carbonatbindung zwischen einem Arylatblock und einem organischen Carbonatblock. In einer weiteren spezifischen Ausführungsform umfasst das Copolyestercarbonat im Wesentlichen ein A-B-A-Triblockcarbonat-Ester-Carbonat-Copolymer mit Carbonatbindungen zwischen einem Arylatblock und den organischen Carbonat-Endblöcken. In einer weiteren spezifischen Ausführungsform umfasst das Block-Copolyestercarbonat im Wesentlichen ein B-A-B-Triblockester-Carbonat-Estercopolymer mit Carbonatbindungen zwischen dem organischen Carbonatblock und den Arylatendblöcken. Mischungen von Block-Copolyestercarbonaten mit unterschiedlichen Strukturen verknüpft durch Carbonatbindungen oder Esterbindungen, oder Mischungen aus Carbonat und Esterbindungen liegen weiterhin innerhalb des Umfangs der Erfindung.

[0077] In einer weiteren Ausführungsform umfasst das Copolyestercarbonat Arylatblöcke verknüpft durch Carbonatbindungen, wie beispielsweise gezeigt in der repräsentativen Struktur gemäß Formel (XVII) (wie für

Copolyestercarbonate umfassend Kettenglieder abgeleitet aus einer Mischung von Iso- und Terephthalsäuren und aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffresten abgeleitet aus mindestens einer Resorcinoleinheit veranschaulicht):



worin R mindestens ein C_{1-12} -Alkyl oder Halogen ist, n 0–3 ist, Ar eine aromatische Einheit ist und jedes m unabhängig voneinander in einer Ausführungsform mindestens etwa 4, in einer weiteren Ausführungsform mindestens etwa 10, in einer anderen Ausführungsform mindestens etwa 20 und in einer noch weiteren Ausführungsform etwa 30–150 ist, und die Arylatstruktureinheiten wie für die obige Formel (X) beschrieben sind. In einigen Ausführungsformen umfasst Ar einen Hydroxyphenolrest abgeleitet aus einer aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffeinheit (wie beispielsweise einer 1,3-Dihydroxybenzoleinheit) oder einem Aryloxycarboxyphenylrest abgeleitet aus einem aromatischen Dicarbonsäurediarylester. In weiteren Ausführungsformen können die Arylatblöcke gemäß Formel (XVII) terminiert sein, beispielsweise mit einer monophenolischen Einheit, wie z. B. einem monophenolischen Kettenstopper. Copolyestercarbonate umfassend Formel (XVII) können durch die Reaktion von Hydroxy-terminiertem Polyesterzwischenprodukt mit einem Carbonatvorläufer im Wesentlichen in Abwesenheit jeglicher Dihydroxyverbindung, die verschieden ist vom Hydroxy-terminierten Polyesterzwischenprodukt, abgeleitet sein. In anderen Ausführungsformen kann das Copolyestercarbonat eine Mischung von Copolyestercarbonaten umfassen mit unterschiedlichen Struktureinheiten und unterschiedlichen Strukturen, wie beispielsweise hierin beschrieben.

[0078] Erfindungsgemäße Copolyestercarbonate werden gemäß einer Ausführungsform aus Polyesterzwischenprodukten mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt und enthalten mindestens einige Hydroxy-terminale Stellen an den Ketten. In einigen Ausführungsformen enthalten die genannten Zwischenprodukte mindestens eine und häufig zwei Hydroxy-terminale Stellen am Großteil der Ketten. In verschiedenen Ausführungsformen können die Zwischenprodukte mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt werden, worin das Molekulargewicht und die Carbonsäure-Endgruppenkonzentration des Zwischenprodukts minimiert sind und die Konzentration der phenolischen Hydroxyendgruppe maximiert ist. Die genannten Zwischenprodukte besitzen gewichtsmittlere Molekulargewichte (im Vergleich zu Polystyrolstandards) gemäß einer Ausführungsform von mindestens etwa 900, in einer weiteren Ausführungsform von mindestens etwa 2000 und in einer noch weiteren Ausführungsform von mindestens etwa 4000. In spezifischen Ausführungsformen besitzen die Polyesterzwischenprodukte gewichtsmittlere Molekulargewichte in einer Ausführungsform von etwa 4.000 bis etwa 40.000, in einer weiteren Ausführungsform von etwa 10.000 bis etwa 30.000, in einer anderen Ausführungsform von etwa 16.000 bis etwa 25.000 und in einer anderen Ausführungsform von etwa 18.000 bis etwa 22.000. In einigen Ausführungsformen besitzen die genannten Zwischenprodukte etwa 300–1500 ppm Carbonsäureendgruppen. In anderen Ausführungsformen besitzen die Zwischenprodukte etwa 2–37.000 ppm phenolische Hydroxyendgruppen und in noch anderen Ausführungsformen etwa 2400–9700 ppm phenolische Hydroxyendgruppen. Die Polyesterzwischenprodukte besitzen in vielen Ausführungsformen eine höhere Konzentration an phenolischen Endgruppen im Vergleich zu Carbonsäureendgruppen. Carbonsäureendgruppen können beispielsweise mittels Hydrolyse von Säurechloridgruppen unter Reaktionsbedingungen entstehen oder als adventive Säuregruppen vorliegen, die aus dem Dicarbonsäuredichlorid-Ausgangsmaterial stammen.

[0079] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung können thermisch stabile Copolyestercarbonate hergestellt werden mittels Reaktion der genannten Hydroxy-terminierten Polyesterzwischenprodukte mit einem Carbonatvorläufer, oftmals in Gegenwart eines Katalysators. Gemäß einer weiteren Ausführungsform können thermisch stabile Copolyestercarbonate hergestellt werden mittels Reaktion von Hydroxy-terminierten Polyesterzwischenprodukten mit einem Carbonatvorläufer und mindestens einem aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoff, häufig in Gegenwart eines Katalysators. Gemäß einer spezifischen Ausführungsform können thermisch stabile Copolyestercarbonate hergestellt werden mittels Reaktion einem Resorcinolarylat enthaltenden Polyesterzwischenprodukt mit einem Carbonatvorläufer und mindestens einem aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoff, häufig in Gegenwart eines Katalysators. Wahlweise kann ein Verzweigungsmittel und/oder ein Kettenstopper, wie oben beschrieben, in der Reaktionsmischung vorliegen.

[0080] In verschiedenen Ausführungsformen handelt es sich bei dem Carbonatvorläufer um Phosgen. Falls

Phosgen verwendet wird, kann der Syntheseschritt gemäß bekannter Grenzflächenverfahren (d. h. also in einem Zweiphasensystem) durchgeführt werden unter Verwendung eines geeigneten Grenzflächenpolymerisationskatalysators und einer Base. Der Grenzflächenreaktionsvorgang kann Wasser umfassen und mindestens ein im Wesentlichen mit Wasser nicht mischbares organisches Lösungsmittel. Geeignete Lösungsmittel, die nicht mit Wasser mischbar sind, schließen solche wie oben beschrieben bei der Herstellung von Hydroxy-terminierten Polyesterzwischenprodukten ein. In einer Ausführungsform handelt es sich bei dem nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmittel um Dichlormethan. Geeignete Basen schließen die oben beschriebenen ein. In einer Ausführungsform handelt es sich bei der geeigneten Base um wässriges Natriumhydroxid. Bei dem Katalysator kann es sich um die bei der Herstellung von Hydroxyterminierten Polyesterzwischenprodukten beschriebenen Typen und Arten handeln. In verschiedenen Ausführungsformen kann ein geeigneter Katalysator ein tertiäres Amin, typischerweise ein Trialkylamin, wie beispielsweise Triethylamin, oder ein hochnucleophiles heterocyclisches Amin, wie beispielsweise 4-Dimethylaminomorpholin, oder einen Phasentransferkatalysator, am häufigsten ein quaternäres Ammoniumsalz, wie beispielsweise Tetrabutylammoniumchlorid oder Bromid oder Tetrabutylphosphoniumchlorid oder Bromid enthalten. Mischungen solcher Katalysatoren, insbesondere Mischungen von Trialkylaminen und Tetralkylammoniumsalzen können auch verwendet werden.

[0081] In verschiedenen erfindungsgemäßen Ausführungsformen kann zusätzlich in der Reaktionsmischung mindestens ein von dem Hydroxy-terminierten Polyesterzwischenprodukt abweichender aromatischer Dihydroxy-substituierter Kohlenwasserstoff vorliegen. Falls dieser vorliegt, kann mindestens ein aromatischer Dihydroxy-substituierter Kohlenwasserstoff abweichend von dem Hydroxy-terminierten Polyesterzwischenprodukt in die Reaktionsmischung für die Copolyestercarbonatsynthese mittels herkömmlicher Verfahren eingebracht werden. Gemäß einer Ausführungsform kann mindestens ein aromatischer Dihydroxy-substituierter Kohlenwasserstoff als nicht umgesetzter aromatischer Dihydroxy-substituierter Kohlenwasserstoff aus der Polyestersynthese vorliegen. In einer spezifischen Ausführungsform kann mindestens ein aromatischer Dihydroxy-substituierter Kohlenwasserstoff als nicht umgesetzte 1,3-Dihydroxybenzoleinheit aus der Resorcinolarylat enthaltenden Polyestersynthese vorliegen. In einer anderen Ausführungsform kann mindestens ein aromatischer Dihydroxy-substituierter Kohlenwasserstoff nach der Polyestersynthese zugegeben werden, vor oder während der Reaktion mit einem Carbonatvorläufer bei der Copolyestercarbonatsynthese. In einer spezifischen Ausführungsform liegt mindestens ein aromatischer Dihydroxy-substituierter Kohlenwasserstoff als nicht umgesetzte 1,3-Dihydroxybenzoleinheit aus der Resorcinolarylat enthaltenden Polyestersynthese vor und mindestens ein aromatischer Dihydroxy-substituierter Kohlenwasserstoff wird nach der Polyestersynthese zugegeben, vor oder während der Reaktion des Carbonatvorläufers in der Copolyestercarbonatsynthese. Bei der vor oder während der Reaktion mit dem Carbonatvorläufer in der Copolyestercarbonatsynthese zugesetzten Verbindung nach der Polyestersynthese kann es sich um die selbe aromatische Dihydroxysubstituierte Kohlenwasserstoffeinheit handeln, die initial in der Polyesterzwischenproduktsynthese vorlag oder um eine davon abweichende. In einer anderen spezifischen Ausführungsform umfasst der aromatische Dihydroxy-substituierte Kohlenwasserstoff mindestens ein unsubstituiertes Resorcinol oder substituiertes Resorcinol aus der Polyestersynthese und mindestens einen aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoff zugegeben nach der Polyestersynthese abweichend von unsubstituiertem Resorcinol oder substituiertem Resorcinol. In einer weiteren Ausführungsform wird ein molarer Überschuss des aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffs (relativ zur Gesamtmolmenge der vorliegenden Säurechloridspezies) bei der Polyestersynthese verwendet, wobei in diesem Fall teilweise nicht umgesetzter aromatischer Dihydroxysubstituierter Kohlenwasserstoff zurückbleibt und ein zweiter aromatischer Dihydroxysubstituierter Kohlenwasserstoff vor oder während der Reaktion mit dem Carbonatvorläufer bei der Copolyestercarbonatsynthese zugegeben wird. In einer anderen spezifischen Ausführungsform wird ein molarer Überschuss von 1,3-Dihydroxybenzol (relativ bezogen auf die Gesamtmolmenge von vorhandenen Säurechloridspezies) bei der Polyestersynthese verwendet, wobei in diesem Fall ein Teil von nicht umgesetztem 1,3-Dihydroxybenzol verbleibt und Bisphenol A vor oder während der Reaktion mit dem Carbonatvorläufer bei der Copolyestercarbonatsynthese zugegeben wird. Die Menge einer beliebigen aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffeinheit (wie beispielsweise 1,3-Dihydroxybenzoleinheit), die nicht umgesetzt aus der Polyestersynthese verbleibt, beträgt in einer Ausführungsform weniger als etwa 98 Mol-%, in einer anderen Ausführungsform weniger als etwa 96 Mol-%, in einer weiteren Ausführungsform weniger als etwa 80 Mol-%, in einer anderen Ausführungsform weniger als etwa 60 Mol-%, in einer weiteren Ausführungsform weniger als etwa 40 Mol-%, in einer anderen Ausführungsform weniger als etwa 30 Mol-%, in einer weiteren Ausführungsform weniger als etwa 15 Mol-%, in einer anderen Ausführungsform weniger als etwa 10 Mol-% und in einer noch anderen Ausführungsform weniger als etwa 5 Mol-% der ursprünglich bei der Polyestersynthese vorliegenden aromatischen Dihydroxysubstituierten Kohlenwasserstoffeinheit. In einer weiteren spezifischen Ausführungsform beträgt die Menge der nicht umgesetzten aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffeinheit (wie beispielsweise 1,3-Dihydroxybenzoleinheit) aus der Polyestersynthese weniger als etwa 2 Mol-% der ursprünglich in die Polyestersynthese eingesetzte aromatische Dihydroxy-substituierte Kohlenwasserstoffeinheit. In einer anderen spezifischen Aus-

führungsform liegt die Menge an nicht umgesetzter aromatischer Dihydroxy-substituierter Kohlenwasserstoffeinheit aus der Polyestersynthese in einem Bereich von zwischen etwa 2 Mol-% und etwa 10 Mol-% der ursprünglichen aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffeinheit der Polyestersynthese.

[0082] Wenn Phosgen als Carbonatvorläufer verwendet wird, kann in verschiedenen Ausführungsformen der Reaktions-pH-Wert wahlweise vor der Phosgenierung auf einen gewünschten Wert eingestellt werden, beispielsweise auf einen Wert in einem Bereich von zwischen etwa 5 und etwa 11. In verschiedenen Ausführungsformen kann Phosgen zu der Reaktionsmischung in einer Menge von etwa 0,005 Mol Phosgen pro Mol Hydroxygruppe pro Minute bis etwa 0,2 Mol Phosgen pro Mol Hydroxygruppe pro Minute eingebracht werden. Typischerweise wird ein Zielwert der zur Reaktionsmischung zugegebenen Gesamtmenge an Phosgen in einer Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 100 % und etwa 300 %, in einer weiteren Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 110 % und etwa 200 %, in einer weiteren Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 110 % und etwa 170 % und in einer anderen Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 120 % und etwa 150 % des stöchiometrischen Werts basierend auf Gesamthydroxygruppen liegen. Unter Hydroxygruppen versteht man Hydroxy enthaltenden Verbindungen, welche Hydroxyterminiertes Polyesterzwischenprodukt und beliebigen aromatischen Dihydroxysubstituierten oder Monohydroxy-substituierten Kohlenwasserstoff enthalten abweichend von dem in der Mischung vorliegenden Hydroxy-terminierten Polyesterzwischenprodukt umfassen. Die Phosgenzugabemenge kann im Wesentlichen konstant oder variabel sein.

[0083] In verschiedenen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Base in die Reaktionsmischung gleichzeitig mit der Phosgenzugabe eingebracht. Bei bestimmten Ausführungsformen wird die Base und das Phosgen gleichzeitig in die Reaktionsmischung bei einem im Wesentlichen konstanten molaren Verhältnis von Base zu Phosgen eingebracht. Dieses molare Verhältnis kann gemäß einer Ausführungsform in dem Bereich von zwischen etwa 1,8 und etwa 2,5 Mol Base pro Mol Phosgen, in einer anderen Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 1,9 und etwa 2,4 Mol Base pro Mol Phosgen und in einer noch anderen Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 1,95 und etwa 2,2 Mol Base pro Mol Phosgen liegen. Jedes Verhältnis stellt das durchschnittliche molare Durchsatzmengenverhältnis im Verlauf der Phosgenierung dar, worin das molare Durchsatzmengenverhältnis den molaren Durchsatz der Basezugabe geteilt durch den molare Durchsatz der Phosgenzugabe darstellt. In weiteren Ausführungsformen kann der Durchsatz des Phosgens und der Base während der Phosgenierung verändert werden, solange das durchschnittliche molare Durchsatzmengenverhältnis von Base zu Phosgen innerhalb des gewünschten Bereichs verbleibt. Das durchschnittliche molare Durchsatzmengenverhältnis entspricht in einer Ausführungsform dem Durchschnitt der festgesetzten Werte der molaren Durchsatzmengenverhältnisse während der Phosgenzugabe. In spezifischen Ausführungsformen kann das durchschnittliche molare Durchsatzmengenverhältnis molare Durchsatzmengenverhältnisse mit einschließen, die unabsichtliche und momentane Abweichung außerhalb des gewünschten Bereichs darstellen unter der Voraussetzung, dass die durchschnittlichen molaren Durchsatzmengenverhältnisse in dem gewünschten Bereich liegen. Somit wird das Verhältnis von erfindungsgemäß eingesetzter Base nicht, wie im Stand der Technik primär berechnet, um einen festgesetzten pH-Wert aufrechtzuerhalten, sondern um ein festgesetztes Molverhältnis in Bezug auf Phosgen aufrechtzuerhalten. Es hat sich herausgestellt, dass dies automatisch zu einem pH-Wert während der Reaktion innerhalb des Bereichs von etwa 5,5 bis etwa 11 führt.

[0084] In verschiedenen Ausführungsformen kann das Verhältnis von Base zu Phosgen vorteilhaft variiert werden innerhalb spezifischer Grenzen, die leicht experimentell festgelegt werden können. In einigen spezifischen Ausführungsformen wird die Zugabemenge der Base und des Phosgens gleichzeitig entweder kontinuierlich oder in mehr als einem Schritt oder einem Einzelschritt während des Verlaufs der Zugabe erhöht. In anderen spezifischen Ausführungsformen wird die Zugabemenge von Base und Phosgen gleichzeitig entweder kontinuierlich oder in mehr als einem Schritt oder in einem Einzelschritt im Verlauf der Zugabe vermindert. Nachdem die Gesamtphosgenmenge zugegeben wurde, kann der Phosgenzustrom abgeschaltet werden und falls notwendig Base in einer Menge zugesetzt werden, die ausreicht, um einen End-pH-Wert zu erzielen, der in mehreren Ausführungsformen in dem Bereich von etwa 5,5 bis etwa 11,5 und in einigen Ausführungsformen zwischen etwa 7 und etwa 11 liegt.

[0085] Es liegt weiterhin im Umfang der Erfindung, den pH-Wert der Reaktion zu überwachen und das molare Durchsatzmengenverhältnis von Base zu Phosgen während des Verlaufs der Phosgenzugabe einzustellen, um extreme Abweichungen im Sinne eines niedrigen pH-Werts zu vermeiden (beispielsweise eines pH-Werts unterhalb etwa 5 bis 6). Dies kann aus Sicherheitsgründen erfolgen. Falls gewünscht, kann das molare Zugabeverhältnis von Base zu Phosgen in einigen Ausführungsformen kurzfristig auf einen Wert in einen Bereich von zwischen etwa 2,5 und etwa 4 erhöht werden, um den pH-Wert der Reaktion in den gewünschten Bereich

zu bringen. Dies ist manchmal notwendig, beispielsweise in einer spezifischen Ausführungsform, nachdem mindestens ein Mol Phosgen pro Mol Bisphenol äquivalent zur Reaktionsmischung zugegeben wurde. Demgegenüber kann das Basenverhältnis kurzfristig auf einen Wert in einem Bereich von 0 bis etwa 2,0 verringert werden, falls der pH-Wert einen hohen Zielwert überschreitet (beispielsweise einen pH-Wert oberhalb etwa 9,5 für die Copolyestercarbonatphosgenierung). Mit geringem Versuchsaufwand kann ein geeigneter Bereich der Base-zu-Phosgen-Verhältnisse herausgefunden werden, so dass es häufig nicht notwendig ist, von einem konstanten Base-zu-Phosgen-Verhältnis abzuweichen. Es wird weiterhin festgestellt, dass es häufig von Vorzug sein kann zur Kontrolle der Basenzugabe Durchsatzmessungen anstelle von pH-Messungen durchzuführen, da das Betriebseigenschaften der pH-Elektrode bei Grenzflächenbedingungen häufig schlecht ist. Jedoch kann es in einigen Ausführungsformen von Vorteil sein, ein vereinfachtes Schema anzuwenden, worin der pH-Wert überwacht wird und das Basen-zu-Phosgen-Verhältnis eingestellt wird basierend auf dem gemessenen pH-Wert. Beispielsweise liegt es innerhalb des Umfangs dieser Erfindung, ein System vorzusehen, worin das molare Durchsatzverhältnis von Base zu Phosgen während der Phosgenierung in dem Bereich von etwa 1,9 bis 2,4 für einen gemessenen pH-Wert in dem Bereich von 7,5–9,0 und in dem Bereich von etwa 2,4–4 für einen gemessenen pH-Wert von unterhalb 7,5 und in einem Bereich von etwa 0–1,9 für einen gemessenen pH-Wert von oberhalb 9,0 liegt. Die genauen Verhältnisse und pH-Bereiche können leicht experimentell bestimmt werden.

[0086] Es ist manchmal wünschenswert, einen Phosgenierungsschritt nach Ablauf der Reaktion nachdem der initiale Phosgenierungsprozess vollständig abgelaufen ist, durchzuführen. Ein solcher Schritt kann beispielsweise durchgeführt werden, wenn angenommen wird, dass die Ausgangsphosgenierungsreaktion basierend auf einer qualitativen oder quantitativen Analyse einer Probe des Produkts nicht vollständig abgelaufen ist. Beispielsweise kann das Produkt nichtabreagierte phenolische Hydroxygruppen aufweisen. Geeignete analytische Methoden, wie solche zur Bestimmung von nichtabreagierten Hydroxygruppen sind dem Fachmann gut bekannt. Phosgenierungen nach Ablauf der Reaktion können durchgeführt werden unter herkömmlicher pH-Steuerung oder einem kontrollierten Basendurchsatz. Falls der kontrollierte Hasendurchsatz angewendet wird, kann das Molverhältnis in verschiedenen Ausführungsformen im Bereich von zwischen etwa 1,8 und etwa 4,0 Mol Base pro Mol Phosgen liegen. Die Menge an zugegebenem Phosgen in einer beliebigen wahlweisen Phosgenierung nach Abschluss der Reaktion liegt in einer Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 1 % und etwa 25 %, in einer anderen Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 2 % und etwa 20 % und in einer anderen Ausführungsform in einem Bereich von zwischen etwa 5 % und etwa 15 % der stöchiometrischen Menge basierend auf den Hydroxylgruppen, welche initial vor der ursprünglichen Phosgenierung vorlagen. In einigen Ausführungsformen wird eine beliebige Menge von Phosgen nach Ablauf der Reaktion zugegeben, wobei die notwendige Menge zur Reaktion mit nichtumgesetzten Hydroxygruppen leicht experimentell bestimmt werden kann.

[0087] In anderen erfindungsgemäßen Ausführungsformen wird die Base und das Phosgen gleichzeitig in die Reaktionsmischung eingebracht bei im Wesentlichen konstantem Molverhältnis von Base zu Phosgen über einen Zeitraum in einer Ausführungsform von mindestens etwa 60 % der Gesamtphosgenzugabe, in einer weiteren Ausführungsform von mindestens etwa 70 % der Gesamtphosgenzugabe, in einer anderen Ausführungsform von mindestens etwa 80 % der Gesamtphosgenzugabe, in einer noch anderen Ausführungsform von mindestens etwa 90 % der Gesamtphosgenzugabe, in einer anderen Ausführungsform von mindestens etwa 94 % der Gesamtphosgenzugabe, in einer weiteren Ausführungsform von mindestens etwa 98 % der Gesamtphosgenzugabe, in einer weiteren Ausführungsform von mehr als 98 % der Gesamtphosgenzugabe und in einer weiteren Ausführungsform von im Wesentlichen 100 % der Gesamtphosgenzugabe. In anderen Ausführungsformen kann die Durchsatzmenge von Phosgen und Base während der Phosgenierung variiert werden, solange das durchschnittliche molare Durchsatzmengenverhältnis von Base zu Phosgen auf einem im Wesentlichen konstanten Wert über einen Zeitraum gehalten wird, in einer Ausführungsform von mindestens etwa 60 % der Gesamtphosgenzugabe, in einer anderen Ausführungsform von mindestens etwa 70 % der Gesamtphosgenzugabe, in einer weiteren Ausführungsform von mindestens etwa 80 % der Gesamtphosgenzugabe, in einer anderen Ausführungsform von mindestens etwa 90 % der Gesamtphosgenzugabe, in einer weiteren Ausführungsform von mindestens etwa 94 % der Gesamtphosgenzugabe, in einer weiteren Ausführungsform von mindestens etwa 98 % der Gesamtphosgenzugabe und in einer noch weiteren Ausführungsform von größer als 98 % der Gesamtphosgenzugabe.

[0088] Das Block-Copolyestercarbonat kann in Lösung verwendet werden oder kann durch jegliches geeignete Verfahren in ein anderes Lösungsmittel zur Verwendung überführt werden. In einigen Ausführungsformen wird das Copolyestercarbonat aus einer Lösung mittels herkömmlicher Verfahren wiedergewonnen und isoliert. Diese können beispielsweise einschließen mindestens einen Schritt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Anti-Lösungsmittelpräzipitation, Waschen, Trocknen und Entgasung-Pelletierung oder Folienbildung

mittels Extrusion.

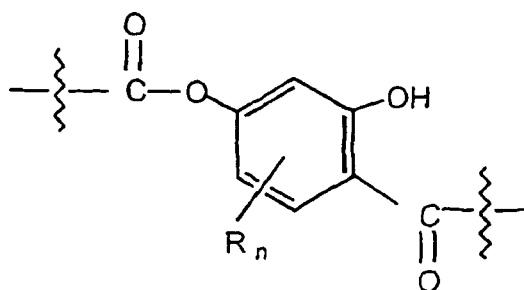
[0089] Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfabrens hergestellten Block-Copolyestercarbonate besitzen gemäß einer Ausführungsform weniger als etwa 100 ppm, gemäß einer weiteren Ausführungsform weniger als etwa 50 ppm und gemäß einer noch weiteren Ausführungsform weniger als etwa 20 ppm phenolische Endgruppen. Die genannten Copolymere enthalten gemäß einer Ausführungsform weniger als etwa 50 ppm und gemäß einer anderen Ausführungsform weniger als etwa 25 ppm freie 1,3-Dihydroxybenzoleinheiten. Die Copolymere besitzen in einer Ausführungsform weniger als etwa 2000 ppm, in einer weiteren Ausführungsform weniger als etwa 500 ppm, in einer anderen Ausführungsform weniger als etwa 200 ppm, in einer weiteren Ausführungsform weniger als etwa 100 ppm und in einer noch weiteren Ausführungsform weniger als etwa 50 ppm Carbonsäureendgruppen. In einigen Ausführungsformen besitzen die Copolyestercarbonate eine Carbonsäure-Endgruppenkonzentration in einem Bereich von etwa 0 ppm und etwa 100 ppm. Die Konzentration der Carbonsäureendgruppen in den Copolyestercarbonaten beträgt typischerweise kleiner als die im Hydroxy-terminierten Polyesterzwischenprodukt. Carbonsäureendgruppen in den genannten Polyesterzwischenprodukten können mit dem Carbonatvorläufer während des Copolyestercarbonat-Syntheseschritts reagieren. Beispielsweise können die Carbonsäuregruppen, falls Phosgen den Carbonatvorläufer darstellt, reagieren, um Carbonsäurechloride zu bilden, welche anschließend mit beliebigen phenolischen Gruppen reagieren können, die vorliegen, beispielsweise phenolische Endgruppen auf dem Polyesterzwischenprodukt sowie beliebige freie aromatische Dihydroxy-substituierte Kohlenwasserstoffeinheit, beispielsweise solche, die aus der Synthese des Hydroxy-terminierten Polyesters verbleiben oder solche, die anschließend zugegeben werden.

[0090] Bei den erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Copolyestercarbonaten kann nach Phosgenierung ein Teil des Polyesterzwischenprodukts vorliegen, der nicht kovalent an eine Carbonateinheit gebunden ist. Beispielsweise kann in der Phosgenierungsreaktionsmischung mindestens ein Teil des Polyesterzwischenprodukts vorliegen, der Endgruppen aufweist, die nicht mit dem Carbonatvorläufer reagieren. Beispiele solcher Endgruppen schließen Carbonsäure oder Carbonsäurechloride oder Endkappenspezies ohne jegliche funktionelle Gruppe ein. Daher umfasst die vorliegende Erfindung in einer weiteren Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolyestercarbonate in Kombination mit einem Polyarylat enthaltend Struktureinheiten umfassend solche Polyarylatblöcke im Copolyestercarbonat, wobei das Polyarylat im gleichen Prozess wie das genannte Copolyestercarbonat gebildet wird. Falls im Wesentlichen reines Copolyestercarbonat isoliert werden soll, beträgt die Menge an genanntem Polyarylat, das im Copolyestercarbonat vorliegt, in einer Ausführungsform weniger als etwa 20 Gew.-%, in einer anderen Ausführungsform weniger als etwa 10 Gew.-% und in einer noch anderen Ausführungsform weniger als etwa 4 Gew.-% des Copolyestercarbonats. In spezifischen Ausführungsformen beträgt die Menge des genannten Polyarylats weniger als etwa 1 Gew.-% des im Wesentlichen in Reinform isolierten Copolyestercarbonats. Falls eine Mischung aus einem Copolyestercarbonat mit Polyarylat gemäß den hierin beschriebenen Verfahren hergestellt werden soll, betragen die Verhältnisse der Copolyestercarbonate in solchen Mischungen typischerweise bis zu 80 Gew.-% der Zusammensetzung, wobei es sich bei dem Rest um Polyarylat handelt.

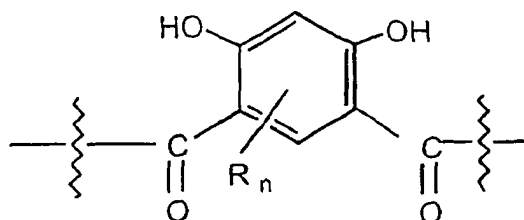
[0091] Falls die Copolyestercarbonatsynthese in Gegenwart mindestens einer aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffeinheit abweichend von der Hydroxy-terminierten Polyesterzwischenstufe stattfindet, kann ein Polycarbonat gebildet werden, welches nicht kovalent an das Polyesterzwischenprodukt gebunden ist. In einer Ausführungsform, worin mindestens zwei unterschiedliche aromatische Dihydroxysubstituierte Kohlenwasserstoffeinheiten vorliegen, abweichend vom Hydroxyterminierten Polyester, kann ein Polycarbonatcopolymer gebildet werden. Gemäß einer spezifischen Ausführungsform, in der eine 1,3-Dihydroxybenzoleinheit zusammen mit einer zweiten aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffeinheit vorliegt, kann ein Polycarbonatcopolymer gebildet werden mit Struktureinheiten abgeleitet aus gleichzeitig der 1,3-Dihydroxybenzoleinheit und der zweiten aromatischen Dihydroxysubstituierten Kohlenwasserstoffeinheit. Demgemäß umfasst eine weitere erfindungsgemäße Ausführungsform die genannten Copolyestercarbonate in Kombination mit mindestens einem Polycarbonat, wobei das genannte Polycarbonat während des Carbonatblock-Bildungsschritts der Copolyestercarbonatsynthese erzeugt wird. Gemäß einer spezifischen Ausführungsform wird ein Polycarbonat gebildet enthaltend Struktureinheiten umfassend solche aus den Polycarbonatblöcken des Copolyestercarbonats. In einer weiteren spezifischen Ausführungsform wird ein Polycarbonat gebildet, enthaltend Struktureinheiten umfassend solche aus den Polycarbonatblöcken in dem Copolyestercarbonat und solche abgeleitet von einer beliebigen zweiten aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffeinheit, die in der Reaktionsmischung vorliegt. In einer weiteren spezifischen Ausführungsform wird ein Polycarbonat gebildet, umfassend Struktureinheiten abgeleitet aus einer 1,3-Dihydroxybenzoleinheit. In einer noch weiteren spezifischen Ausführungsform wird ein Polycarbonat gebildet, umfassend Struktureinheiten abgeleitet aus einer 1,3-Dihydroxybenzoleinheit und Bisphenol A. Falls ein im Wesentlichen reines Copolyestercarbonat isoliert werden soll, beträgt die Menge an im Copolyestercarbonat vorliegendem Polycarbonat in

einigen Ausführungsformen weniger als etwa 20 Gew.-%, in anderen Ausführungsformen weniger als etwa 10 Gew.-% und in noch anderen Ausführungsformen weniger als etwa 4 Gew.-% des Copolyestercarbonats. In weiteren spezifischen Ausführungsformen beträgt die Menge des genannten Polycarbonats weniger als etwa 2 Gew.-% des Copolyestercarbonats, das im Wesentlichen in Reinform isoliert wird. Falls eine Mischung aus Copolyestercarbonat mit mindestens einem Polycarbonat durch Synthese mit Hilfe von erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden soll, kann mindestens ein Polycarbonat in den Mischungen im Wesentlichen gleichzeitig mit der Carbonatblockbildung bei der Copolyestercarbonatsynthese hergestellt werden. Alternativ dazu kann mindestens ein Polycarbonat in den Mischungen hergestellt werden, nachdem die Block-Copolyestercarbonatbildung zumindest teilweise oder im Wesentlichen vollständig erfolgt ist, beispielsweise bei einer Alternative durch Zugabe zusätzlicher Komponenten umfassend eine aromatische Dihydroxy-substituierte Kohlenwasserstoffeinheit, Carbonatvorläufer und wahlweise einen Kettenstopper. Die Anteile der Copolyestercarbonate in solchen Mischungen werden hauptsächlich durch die sich ergebenden Anteile der Arylatblöcke bestimmt, welche die aktiven, die Witterungsbeständigkeit verbessernden Einheiten umfassen, wobei solche Anteile typischerweise Anteile von etwa 10–50 Gew.-% der Arylatblöcke in der Mischung ergeben. Typische Mischungen von Copolyestercarbonaten mit bis zu etwa 95 Gew.-% Polycarbonat können durch Synthese mittels erfindungsgemäßer Verfahren hergestellt werden. In einer spezifischen Ausführungsform können Mischungen aus Copolyestercarbonat umfassend Bisphenol A-Carbonatblöcke hergestellt werden zusammen mit Bisphenol A umfassendem Polycarbonat durch Synthese mittels erfindungsgemäßer Verfahren in Gegenwart von Phosgen.

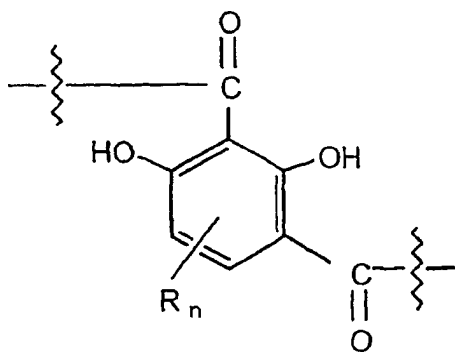
[0092] Es wird angenommen, dass die Witterungsbeständigkeit und spezifische andere vorteilhafte Eigenschaften der erfindungsgemäßen Copolyestercarbonate zumindest teilweise dem Auftreten einer thermisch oder photochemisch induzierten Fries-Umlagerung der Arylatblöcke zugeschrieben werden kann, um so o-Hydroxybenzophenoneinheiten oder Analoga davon zu erhalten, die als UV-Strahlungstabilisatoren dienen. Genauer kann mindestens ein Teil der Arylatkettenglieder umgelagert werden, um Kettenglieder vorzusehen mit mindestens einer Hydroxygruppe ortho zu mindestens einer Ketogruppe. Bei solchen umgelagerten Kettengliedern handelt es sich typischerweise um Kettenglieder vom o-Hydroxybenzophenon-Typ, oftmals umfassend eine oder mehrere der folgenden Struktureinheiten (veranschaulicht für Copolyestercarbonate umfassend Kettenglieder abgeleitet aus einer Mischung von Iso- und Terephthalsäuren und aromatischen Dihydroxy-substituierten Kohlenwasserstoffresten abgeleitet aus mindestens einer Resorcinoleinheit):



Formel (XVIII)



Formel (XIX)



Formel (XX)

worin R und n die bezüglich der Formel (XIV) angegebenen Bedeutungen besitzen. Weiterhin wird in Betracht gezogen, Einheiten gemäß den Formeln (XVIII), (XIX) und (XX) über Synthese und Polymerisation geeigneter Monomere in die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Copolyestercarbonate einzuarbeiten. In verschiedenen spezifischen Ausführungsformen sieht die vorliegende Erfindung thermisch stabile Copolyestercarbonate vor, umfassend Struktureinheiten repräsentiert durch Formeln (III) und (XVIII), worin das molare Verhältnis der Struktureinheiten repräsentiert durch Formel (III) zu den Struktureinheiten repräsentiert durch Formel (XVIII) in einem Bereich in einer Ausführungsform von etwa 99:1 bis etwa 1:1 liegt und in einer weiteren Ausführungsform von etwa 99:1 bis etwa 80:20.

[0093] Artikel, welche mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Copolyestercarbonate umfassen, stellen eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar. In verschiedenen Ausführungsformen können die Copolyestercarbonate umfassende Artikel, beispielsweise in einer Beimischung mit bekannten Zusatzmitteln, wie beispielsweise herkömmlichen UV-Filtern bei Anwendungen wie beispielsweise dem Spritzgießverfahren, Thermoformung, der IMD-Technik und ähnlichen Anwendungen verwendet werden. In anderen Ausführungsformen handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Artikeln um Multischichtprodukte umfassend zwei oder mehrere Schichten, typischerweise in angrenzendem überlagerndem Kontakt miteinander. In verschiedenen Ausführungsformen umfassen die Multischichtprodukte eine Substratschicht umfassend mindestens ein thermoplastisches Polymer, Thermosetpolymer, Cellulosederivatmaterial, Glas, Keramik oder Metall und mindestens eine Deckschicht darauf, wobei die Deckschicht ein mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestelltes Copolyestercarbonat umfasst. Wahlweise können die Multischichtprodukte weiterhin eine Zwischenschicht umfassen, beispielsweise eine adhäsive Zwischenschicht (oder Bindungsschicht) zwischen einer beliebigen Substratschicht und einer Deckschicht oder Folie umfassend ein mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestelltes Copolyestercarbonat. Erfindungsgemäße Multischichtprodukte schließen solche ein, die eine Substratschicht umfassen sowie eine Deckschicht umfassend ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Copolyestercarbonat; solche umfassend eine Substratschicht mit einer Deckschicht umfassend genanntes Copolyestercarbonat auf einer Seite der Substratschicht; und solche, die eine Substratschicht umfassen und mindestens eine Deckschicht umfassend ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Copolyestercarbonat mit mindestens einer Zwischenschicht zwischen der Substratschicht und der Deckschicht, sind jedoch nicht auf diese beschränkt. Jede Zwischenschicht kann transparent sein und/oder ein Zusatzmittel enthalten, beispielsweise einen Farbstoff oder ein dekoratives Material, wie beispielsweise Metallflocken. Falls gewünscht, kann eine Overlay-Schicht oberhalb der Deckschicht eingeschlossen sein, umfassend ein mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestelltes Copolyestercarbonat, zum Beispiel um einen Widerstand gegen Abrasion oder Verkratzen vorzusehen. In einer Ausführungsform stehen die Substratschicht, Deckschicht umfassend ein gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Copolyestercarbonat und jegliche Zwischenschichten oder Deckschichten in angrenzendem übereinander angeordnetem Kontakt miteinander. In einer beliebigen Ausführungsform kann eine Copolyestercarbonatschicht bekannte Zusatzmittel enthalten zur Verwendung mit herkömmlichen Copolyestercarbonaten oder Polycarbonaten, eingeschlossen herkömmliche UV-Filter, Hitzestabilisatoren, Fließaktivatoren, Gleitmittel, Farbstoffe, Pigmente und dergleichen.

[0094] Repräsentative Multischichtartikel können hergestellt werden umfassend erfindungsgemäße Zusammensetzungen, umfassen Flugzeuge, Fahrzeuge, Lkw, Militärfahrzeuge (eingeschlossen Fahrzeuge, Flugzeuge und Wasserfahrzeuge) sowie Außen- und Innenteile von Motorrädern, eingeschlossen Abdeckungen, Kotflügel, Schweller, Zierleisten, Stoßstangen, Türen, Heckklappen, Kofferraumdeckel, Motorhauben, Kühlerhauben, Autodächer, Stoßfänger, Armaturenbretter, Gitter, Spiegelgehäuse, Fensterholmabdeckungen, Verkleidungen, Seitenwandverkleidungen, Reifenabdeckungen, Radkappen, Türgriffe, Spoiler, Fensterrahmen,

Scheinwerferblenden, Scheinwerfer, Rücklichter, Rücklichtgehäuse, Rücklichteinfassungen, Kennzeicheneinfassungen, Dachgepäckträger und Trittbretter; Einfassungen, Gehäuse, Paneele sowie Teile für Freilandfahrzeuge und Geräte; Gehäuse für elektrische Geräte und Telekommunikationsgeräte; Außenmöbel; Boote und Seeausrüstungen, eingeschlossen Kleidung, Abdeckungen und Gehäuse; Außenbordmotorgehäuse; Echolotgehäuse, private Wasserfahrzeuge; Jet-Ski; Schwimmbäder; Bäder; Badewannen; Stufen; Stufenabdeckungen; Gebäude- und Bauapplikationen, wie beispielsweise Verglasung, Dächer, Fenster, Fußböden, Fensterdekorationen oder -behandlungen; behandelte Glasoberflächen für Bilder, Gemälde, Poster und ähnliche Anzeigartikel; optische Linsen; Augenlinsen; Sehlinsen; implantierbare Sehlinsen; Wandpaneelle und Türen; geschützte Graphiken; Außen- und Innenschilder; Einfassungen, Gehäuse, Paneele und Teile für Bankautomaten (ATM); Einfassungen, Gehäuse, Paneele und Teile für Rasen- und Gartentraktoren, Rasenmäher und Geräte, eingeschlossen Grünflächen- und Gartengeräte; Fenster- und Türverzierungen; Sportgeräte und Spielzeuge; Einfassungen, Gehäuse, Abdeckungen und Teile für Schneemobile; Abdeckungen und Bestandteile von Freizeitfahrzeugen; Spielplatzgeräte; Gegenstände hergestellt aus Kunststoff-Holz-Kombinationen; Markierungen für Golfplätze; Versorgungsschachtabdeckungen; Computergehäuse; Desktop-Computergehäuse; Gehäuse für tragbare Computer; Laptop-Computergehäuse; Gehäuse für handgehaltene Computer; Monitorgehäuse; Druckergehäuse; Tastaturen; Gehäuse für FAX-Geräte; Gehäuse für Kopiergeräte; Telefongehäuse; Gehäuse für Mobiltelefone; Gehäuse für Funksender; Gehäuse für Rundfunkempfänger; Beleuchtungskörper; Beleuchtungsgeräte; Gehäuse für Netzwerkgeräte; Transformatorenhäuser; Gehäuse für Klimaanlage; Verkleidungen oder Sitzflächen für öffentliche Verkehrsmittel; Verkleidungen oder Sitzflächen für Züge, U-Bahnen oder Busse; Messgerätegehäuse; Antennengehäuse; Verkleidungen für Satellitenschüsseln; beschichtete Helme oder Personenschutz-ausrüstungen; beschichtete synthetische oder natürliche Textilien; beschichtete fotografische Filme und fotografische Abzüge; beschichtete lackierte Gegenstände; beschichtete gefärbte Gegenstände; beschichtete fluoreszierende Gegenstände; beschichtete Schaumprodukte; und ähnliche Anwendungen. Die Erfindung umfasst weiterhin zusätzliche Herstellungsverfahren der genannten Artikel, wie beispielsweise, nicht jedoch beschränkt darauf, Formgebung, IMD-Technik, Wärmebehandlung in einem Farbofen, Laminierung und/oder Thermoformen.

[0095] Ohne weitere Erklärungen wird davon ausgegangen, dass der Fachmann unter Verwendung der Beschreibung die vorliegende Erfindung vollständig ausschöpfen kann. Die folgenden Beispiele sehen eine zusätzliche Anleitung für den Fachmann vor, der die beanspruchte Erfindung ausführt. Bei den angegebenen Beispielen handelt es sich um rein illustrative Beispiele der Arbeit, die der vorliegenden Anmeldung zugrunde liegt. Demgemäß beschränken die Beispiele nicht den Umfang der Erfindung, wie diese durch die angehängten Ansprüche definiert wird.

BEISPIEL 1 UND VERGLEICHSBEISPIEL 1

[0096] Ein 1100 Liter-Chargenreaktor wurde mit einem Rührwerk, Rückflusskondensator, Vorrichtungen zur Einleitung von Phosgen und wässriger Ätzlösung, pH-Elektrode sowie einer Rückführschleife ausgestattet. Dieser Reaktor wurde zur Synthetisierung der Copolyestercarbonatchargen aus Resorcinol, Isophthalsäuredichlorid und Terephthalsäuredichlorid, Phenol, Bisphenol A und Phosgen verwendet. Die Synthesereaktion umfasste zwei grundsätzliche Schritte. Der erste Schritt umfasste das Beladen des Reaktors mit einer Wasserlösung aus Resorcinol, Dichlormethan, Phenol und Triethylaminkatalysator. Die Formulierungen für diese Reaktionen sind in Tabelle 1 gegeben. Eine 50:50-Mischung von Isophthalsäuredichlorid und Terephthalsäuredichlorid (66 kg; geschmolzen) wurde über 15 Minuten zugegeben bei gleichzeitiger Zugabe von 49,3 kg 50 gew.-%iger NaOH-Lösung. Am Ende der Säurechloridzugabe wurde der pH-Wert auf etwa 7,5–8,5 für etwa 3–10 Minuten gehalten. Dafür wurden weitere 2,58 kg 50 gew.-%ige NaOH-Lösung benötigt. Dieser erste Schritt war bei dem erfindungsgemäßen Beispiel und Vergleichsbeispiel identisch.

[0097] Im zweiten Schritt wurden 9,52 kg Bisphenol A und 148 Liter Wasser zu dem Reaktor gegeben. Phosgen wurde bei einer konstanten Geschwindigkeit zugegeben und wässrige Ätzlösung entweder unter gleichzeitiger pH-Bestimmung (Vergleichsbeispiel) oder bei konstanten molaren Verhältnissen von Base zu Phosgen (erfindungsgemäßes Beispiel) zugegeben. Das konstante molare Verhältnis von Base zu Phosgen lag im Bereich von 2,18 bis 2,19. Das Produkt wurde auf das Vorliegen von Rest-Carbonsäureendgruppen (ppm COOH) und phenolische Endgruppen (ppm OH) untersucht. Die Ergebnisse dieser zwei Reaktionsreihen sind in Tabelle 2 gezeigt.

TABELLE 1

Bestandteil	Vergleichsbeispiel	Beispiel 1
Resorcinol	39,4 kg	39,4 kg
Wasser	48,5 kg	48,5 kg
Dichlormethan	352 Liter	352 Liter
Phenol	1,38 kg	1,38 kg
Triethylamin	0,66 kg	0,66 kg

TABELLE 2

Parameter	Vergleichsbeispiel 1	Beispiel	Beispiel 2
Ätzmittelzugabe modus	pH-Kontrolle	Zugabeverhältnis	Zugabeverhältnis
Anzahl der Chargen	28	61	1
ppm COOH	340 ± 300	66 ± 85	< 10
ppm OH	508 ± 253	38 ± 37	34
Benötigtes Phosgen (% Überschuss)	200 ± 60	94 ± 17	83

[0098] Tabelle 2 zeigt, dass bei Verwendung des Verhältnisses der Ätzmittelzugabe für den Phosgenierungsschritt in Beispiel 1 sich eine signifikante Verminderung der verbleibenden Säure und der verbleibenden phenolischen Endgruppenmengen ergibt sowie eine Variabilität dieser Werte. Darüber hinaus war die Menge an überschüssigem benötigtem Phosgen im Verhältnis zur Ätzmittelzugabe in Beispiel 1 signifikant geringer als die benötigte Menge bei der pH-kontrollierten Ätzmittelzugabe im Vergleichsbeispiel 1.

BEISPIEL 2

[0099] Es wurde ein Copolyestercarbonat in einer Reaktionsmischung umfassend Resorcinol, Isophthalsäuredichlorid und Terephthalsäuredichlorid, Phenol, Bisphenol A und Phosgen synthetisiert, auf die gleiche Art und Weise wie beschrieben in Beispiel 1. Im zweiten Schritt wurden 9,52 kg Bisphenol A und 148 Liter Wasser zu dem Reaktor zugegeben. Das Phosgen wurde in einem konstanten Verhältnis zugegeben und die wässrige Ätzmittellösung bei konstanten molaren Verhältnissen von Base zu Phosgen zugegeben, wobei das Verhältnis eingestellt wurde, sobald der pH-Wert der Reaktion 9,9 überschritt oder unter 7,5 fiel (erfindungsgemäßes Beispiel). Das konstante molare Verhältnis von Base zu Phosgen lag in einem Bereich von 2,18 bis 2,19. Falls der pH-Wert 9,0 überschritt, wurde die Durchsatzmenge des Ätzmittels bzw. des Phosgens so eingestellt, dass sich ein Verhältnis von 1,63 bis 1,64 ergab, und falls der pH-Wert unterhalb von 7,5 fiel, wurde die Phosgen- bzw. Ätzmitteldurchsatzmenge so eingestellt, dass sich ein Verhältnis von 2,73 bis 2,74 ergab. Diese Verhältnisse wurden aufrechterhalten, bis die pH-Messung zwischen 7,5 und 9,0 lag, wobei zu diesem Zeitpunkt der Phosgen- bzw. Ätzmitteldurchsatz so eingestellt wurde, dass sich ein Verhältnis im Bereich von 2,18 bis 2,19 ergab. Das Produkt wurde auf überschüssige Carbonsäureendgruppen (ppm COOH) und phenolische Endgruppen (ppm OH) analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt. Tabelle 2 zeigt, dass bei Anwendung des Ätzmittelzugabeverhältnisses der Phosgenierungsschritt signifikant die Mengen der überschüssigen Säure und überschüssigen phenolischen Endgruppen reduzierte. Darüber hinaus war die Menge an überschüssigem Phosgen, das beim Ätzmittelzugabeverhältniswert benötigt wurde, signifikant geringer als benötigt bei der pH-kontrollierten Ätzmittelzugabe in Vergleichsbeispiel 1.

BEISPIEL 3

[0100] Es wurde ein Copolyestercarbonat in einer Reaktionsmischung umfassend Resorcinol, Isophthalsäuredichlorid und Terephthalsäuredichlorid, Phenol, Bisphenol A und Phosgen auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 beschrieben synthetisiert. Phosgen und wässrige Ätzmittellösung wurden bei einem konstanten molaren Verhältnis von Base zu Phosgen von 1,89 zugegeben. Das Copolyestercarbonat hatte weniger als 25

ppm phenolische OH-Endgruppen und weniger als 25 ppm Carbonsäureendgruppen.

BEISPIEL 4

[0101] Es wurde ein Copolyestercarbonat in einer Reaktionsmischung umfassend Resorcinol, Isophthalsäuredichlorid und Terephthalsäuredichlorid, Phenol, Bisphenol A und Phosgen auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 beschrieben synthetisiert. Phosgen und wässrige Ätzmittellösung wurden bei einem konstanten molaren Verhältnis von Base zu Phosgen von 1,93 zugegeben. Das Copolyestercarbonat hatte weniger als 25 ppm phenolische OH-Endgruppen und weniger als 25 ppm Carbonsäureendgruppen.

BEISPIEL 5

[0102] Es wurde ein Copolyestercarbonat in einer Reaktionsmischung umfassend Resorcinol, Isophthalsäuredichlorid und Terephthalsäuredichlorid, Phenol, Bisphenol A und Phosgen auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 beschrieben synthetisiert. Phosgen und wässrige Ätzmittellösung wurden bei einem konstanten molare Verhältnis von Base zu Phosgen von 2,0 zugegeben. Das Copolyestercarbonat hatte weniger als 25 ppm phenolische OH-Endgruppen und weniger als 25 ppm Carbonsäureendgruppen.

BEISPIEL 6

[0103] Es wurde ein Copolyestercarbonat in einer Reaktionsmischung umfassend Resorcinol, Isophthalsäuredichlorid und Terephthalsäuredichlorid, Phenol, Bisphenol A und Phosgen auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 beschrieben synthetisiert. Phosgen und wässrige Ätzmittellösung wurden bei einem konstanten molaren Verhältnis von Base zu Phosgen von 2,07 zugegeben. Das Copolyestercarbonat hatte weniger als 25 ppm phenolische OH-Endgruppen und weniger als 25 ppm Carbonsäureendgruppen.

VERGLEICHSBEISPIEL 6

[0104] Es wurde ein Copolyestercarbonat in einer Reaktionsmischung umfassend Resorcinol, Isophthalsäuredichlorid und Terephthalsäuredichlorid, Phenol, Bisphenol A und Phosgen auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 beschrieben synthetisiert. Phosgen wurde in einem konstanten Verhältnis zugegeben und wässrige Base als Ant-Wort auf die pH-Messung. [Fig. 1](#) zeigt einen Graph des gemessenen pH-Werts gegen die Zeit für diese Phosgenierungsreaktion. Das Verhältnis von verwendeten Molen Phosgen zu für die Stöchiometrie benötigten Molen Phosgen betrug in dieser Reaktion 3,10.

BEISPIEL 7

[0105] Es wurde ein Copolyestercarbonat in einer Reaktionsmischung umfassend Resorcinol, Isophthalsäuredichlorid und Terephthalsäuredichlorid, Phenol, Bisphenol A und Phosgen auf die gleiche Art und Weise wie in Beispiel 1 beschrieben synthetisiert. Phosgen und die wässrige Ätzmittellösung wurden bei einem konstanten molaren Verhältnis von Base zu Phosgen zugegeben. Tabelle 3 zeigt Details dieses Phosgenadditionsprotokolls.

TABELLE 3

Charge #	Initial zugegebene kg Phosgen	Base/Phosgen Molverhältnis für initial zugegebenes Phosgen	Mole Phosgen zugegeben pro Mol Bisphenol A Äquivalent	kg zugegebenes Phosgen nach initialer Addition	Base/Phosgen Molverhältnis für Phosgen zugegeben nach initialer Addition	kg Phosgen zugegeben nach Reaktion	Gesamt kg zugegebenes Phosgen	Gesamtmol zugegebenes Phosgen pro Mol Bisphenol Äquivalent
796	12,3	2,18	1,57	1,22	3,03	1,77	15,3	1,95
798	12,9	2,18	1,64	0,39	3,32	2,04	15,3	1,95
799	13,6	2,19	1,73	--	--	--	13,6	1,73
840	15,9	2,19	2,03	--	--	--	15,9	2,03

[0106] In Charge 796 der Tabelle war das Stoffmengenverhältnis von Base zu Phosgen konstant bei 2,18 für den ursprünglichen Reaktionszeitraum, korrespondierend zu 1,57 Molen zugegebenem Phosgen pro Mol Bisphenol A Äquivalent, worin Bisphenol A Äquivalent die Gesamtheit aromatischer Hydroxygruppen in der Reaktionsmischung geteilt durch Zwei umfasst. Nach dieser initialen Phosgenzugabe wurde das molare Durchsatzmengenverhältnis von Base zu Phosgen auf 3,03 für die letzten 1,22 Kilogramm Phosgen erhöht. Schließlich wurden zusätzlich 1,77 Kilogramm Phosgen in einem Schritt nach Reaktion zugegeben. In Charge 798 der Tabelle lag das molare Durchsatzmengenverhältnis von Base zu Phosgen konstant bei 2,18 über eine initiale

Reaktionsdauer hinweg, korrespondierend zu 1,64 Molen zugegebenem Phosgen pro Mol Bisphenol A Äquivalent. Nach dieser initialen Phosgenzugabe wurde das molare Durchsatzmengenverhältnis von Base zu Phosgen auf 3,32 erhöht, für die letzten 0,39 Kilogramm Phosgen. Am Ende wurden zusätzlich 2,04 Kilogramm Phosgen in einem Schritt nach Reaktion zugegeben. In den Chargen 799 und 840 der Tabelle lag das molare Durchsatzmengenverhältnis von Base zu Phosgen konstant bei 2,19 für den gesamten Reaktionszeitraum und es wurde kein Phosgen in einem Schritt nach Reaktion zugegeben.

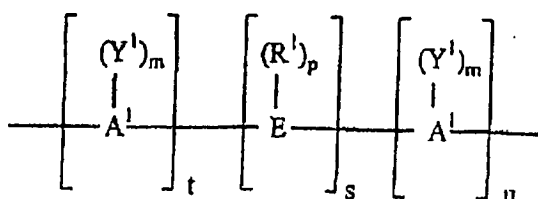
[0107] Fig. 2 zeigt einen Graphen des gemessenen pH-Werts gegen die Zeit für die vier Phosgenierungsreaktionen aus Tabelle 3, in denen wässrige Base bei konstanten Molverhältnissen von Phosgen während der Reaktion zugegeben wurden. Es ist ersichtlich, dass die Fluktuationen des pH-Werts über der Zeit sich innerhalb eines schmalen Bereichs bewegen im Vergleich dazu, wenn die Base als Antwort auf eine pH-Messung zugegeben wird, im Vergleich zu Fig. 1. Das Verhältnis von Molen verwendeten Phosgens zu den stöchiometrisch benötigten Molen Phosgen lag für die vier Phosgenierungsreaktionen der Tabelle 3 in einem Bereich von 1,68 bis 2,01. Verwendet man die kontrollierte stöchiometrische Zugabe anstelle der Basenzugabe als Antwort auf die pH-Messung, so ergibt sich eine effiziente Verwendung von Phosgen in der Phosgenierungsreaktion.

[0108] Obwohl die Erfindung in typischen Ausführungsformen illustriert und beschrieben wurde, ist diese nicht auf die gezeigten Details beschränkt, da vielfältige Modifikationen und Substitutionen durchgeführt werden können, ohne dass vom ursprünglichen Umfang der Erfindung abgewichen wird. So kann sich der Fachmann durch einfache Routineexperimente weitere Modifikationen und Äquivalente der hierin beschriebenen Erfindung erschließen, wobei sämtliche Modifikationen und Äquivalente innerhalb des Umfangs der Erfindung wie beschrieben durch die nachfolgenden Ansprüche liegen.

Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Herstellung eines Blockcopolyestercarbonats umfassend Kettenglieder abgeleitet von wenigstens einem aromatischen Dihydroxy substituierten Kohlenwasserstoffrest und wenigstens einem aromatischen Carbonsäurerest, wobei das Polymer im Wesentlichen frei von Anhydridbindungen ist, die wenigstens zwei Mere der Polyesterkettensegmente verbinden, welches Verfahren die Schritte aufweist, dass man: (a) ein Hydroxy terminiertes Polyesterzwischenprodukt herstellt, das strukturelle Einheiten umfasst, abgeleitet von wenigstens einem aromatischen Dihydroxy substituierten Kohlenwasserstoffrest und wenigstens einem aromatischen Dicarbonsäurerest; und (b) eine Umsetzung des Polyesterzwischenprodukts mit Phosgen in einer Reaktionsmischung durchführt, welche Wasser, ein im Wesentlichen mit Wasser nicht-mischbares organisches Lösungsmittel, und eine Base aufweist, wobei Base und Phosgen gleichzeitig zu der Reaktionsmischung zugefügt werden in einem im Wesentlichen konstanten molaren Verhältnis von Base zu Phosgen bis wenigstens etwa 60 % der Gesamtmenge an Phosgen zugefügt worden ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein aromatischer Dihydroxy substituiertes Kohlenwasserstoffrest die Struktur HO-D-OH hat, wobei D ein divalenter aromatischer Rest mit der Struktur der Formel ist:



worin A eine aromatische Gruppe ist; E wenigstens eine Alkylen, Alkyliden oder cycloaliphatische Gruppe ist; eine Schwefel enthaltende Bindung; eine Phosphor enthaltende Bindung; eine Etherbindung; eine Carbonylgruppe; eine tertiäre Stickstoffgruppe; oder eine Silizium enthaltende Bindung; R¹ ein Wasserstoff oder eine monovalente Kohlenwasserstoffgruppe ist; Y¹ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, einer monovalenten Kohlenwasserstoffgruppe, Alkenyl, Allyl, Halogen, Brom, Chlor; Nitro; und OR, worin R eine monovalente Kohlenwasserstoffgruppe ist; „m“ eine ganze Zahl bedeutet von und einschließlich 0 bis hin zur Anzahl der Positionen an A¹, die für eine Substitution verfügbar sind; „p“ eine ganze Zahl darstellt von und einschließlich 0 bis hin zur Zahl der Positionen an E, die für eine Substitution verfügbar sind; „t“ eine ganze Zahl darstellt gleich wenigstens 1; „s“ entweder 0 oder 1 ist; und „u“ jede ganze Zahl einschließlich 0 bedeutet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der aromatische Dihydroxy substituierte Kohlenwasserstoffrest wenigstens ein Element ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 3-(4-Hydroxy-

phenyl)-1,1,3-trimethylindan-5-ol; 1-(4-Hydroxyphenyl)-1,3,3-trimethylindan-5-ol; 6,6'-Dihydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobiindan; 4,4'-(3,3,5-Trimethylcyclohexylidene)diphenol; 4,4'-bis(3,5-Dimethyl)diphenol, 1,1-bis(4-Hydroxy-3-methylphenyl)cyclohexan; 4,4-bis(4-Hydroxyphenyl)heptan; 2,4'-Dihydroxydiphenylmethan; bis(2-Hydroxyphenyl)methan; bis(4-Hydroxyphenyl)methan; bis(4-Hydroxy-5-nitrophenyl)methan; bis(4-Hydroxy-2,6-dimethyl-3-methoxyphenyl)methan; 1,1-bis(4-Hydroxyphenyl)ethan; 1,1-bis(4-Hydroxy-2-chlorophenyl)ethan; 2,2-bis(4-Hydroxyphenyl)propan; 2,2-bis(3-phenyl-4-Hydroxyphenyl)propan; 2,2-bis(4-Hydroxy-3-methylphenyl)propan; 2,2-bis(4-Hydroxy-3-ethylphenyl)propan; 2,2-bis(4-hydroxy-3-isopropylphenyl)propan; 2,2-bis(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)propan; 3,5,3',5'-Tetrachlor-4,4'-dihydroxyphenyl)propan; bis(4-Hydroxyphenyl)cyclohexylmethan; 2,2-bis(4-Hydroxyphenyl)-1-phenylpropan; 2,4'-Dihydroxyphenylsulfon; 2,6-Dihydroxynaphthalin; Hydrochinon; Resorcin; und C₁₋₃ Alkyl substituierte Resorcine.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der aromatische Dicarbonsäurerest ein aromatisches Dicarbonsäuredichlorid oder einen aromatischen Dicarbonsäurediester umfasst.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der aromatische Dicarbonsäurerest ein aromatisches Dicarbonsäuredichlorid ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Isophthaloyldichlorid, Terephthaloyldichlorid, Naphthalin-2,6-dicarbonsäuredichlorid, und Mischungen davon; oder der aromatische Dicarbonsäurerest ein aromatischer Dicarbonsäurediester ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Diphenylisophthalat, Diphenylterephthalat, Diphenylnaphthalin-2,6-dicarboxylat, und Mischungen davon.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung des Polyesterzwischenprodukts mit Phosgen weiterhin wenigstens einen Katalysator umfasst, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus tertiären Aminen, quaternären Ammoniumsalzen, quaternären Phosphoniumsalzen, Hexaalkylguanidiniumsalzen und Mischungen davon.

7. Verfahren zur Herstellung eines Blockcopolyestercarbonats aufweisend Kettenelemente, die von wenigstens einem 1,3-Dihydroxybenzolrest und wenigstens einem aromatischen Dicarbonsäurerest abgeleitet sind, wobei das Polymer im Wesentlichen frei von Anhydridbindungen ist, welche wenigstens zwei Mereinheiten der Polyesterkettensegmente verbinden, welches Verfahren die Schritte aufweist, dass man:

(a) ein Hydroxy terminiertes Polyesterzwischenprodukt herstellt, das Struktureinheiten aufweist, die von wenigstens einem 1,3-Dihydroxybenzolrest und wenigstens einem aromatischen Dicarbonsäurerest abgeleitet sind;

(b) eine Umsetzung des Polyesterzwischenprodukts mit Phosgen in einer Reaktionsmischung durchführt, die Wasser, ein im Wesentlichen mit Wasser nicht-mischbares organisches Lösungsmittel, und eine Base umfasst, wobei Base und Phosgen simultan zu der Reaktionsmischung hinzugefügt werden bei einem im Wesentlichen konstanten molaren Verhältnis von Base zu Phosgen bis wenigstens etwa 60 % der Gesamtmenge an Phosgen zugefügt worden ist.

8. Ein Grenzflächenverfahren zur Herstellung eines Blockcopolyestercarbonats aufweisend Polyesterblocksegmente mit Kettenelementen abgeleitet von einer Mischung von Terephthaloyldichlorid und Isophthaloyldichlorid in einem molaren Verhältnis in einem Bereich von etwa 0,4–2,5:1 und nicht substituiertem Resorcin, und Polycarbonatsegmenten mit Kettenelementen abgeleitet von nicht substituiertem Resorcin und/oder Bisphenol A;

wobei das Copolyestercarbonat im Wesentlichen frei von Anhydridbrückenbindungen ist, die wenigstens zwei Mereinheiten des Polyesterblocks verbinden, welches Verfahren die Schritte umfasst, dass man:

(a) ein Hydroxy terminiertes Polyesterzwischenprodukt herstellt, das einen Polymerisationsgrad von wenigstens 4 hat; und

(b) eine Umsetzung des Polyesterzwischenprodukts mit Phosgen in einer Umsetzungsmischung bewirkt, die Wasser, Dichlormethan, wenigstens einen Katalysator und eine Base aufweist, wobei Base und Phosgen gleichzeitig zu der Reaktionsmischung zugefügt werden in einem im Wesentlichen konstanten molaren Verhältnis von Base zu Phosgen bis wenigstens etwa 60 % der Gesamtmenge an Phosgen zugefügt worden ist.

9. Ein Grenzflächenverfahren zur Herstellung eines Blockcopolyestercarbonats aufweisend Polyesterblocksegmente mit Kettenelementen abgeleitet von einer Mischung von Terephthaloyldichlorid und Isophthaloyldichlorid in einem molaren Verhältnis im Bereich von etwa 0,4–2,5:1 und nicht substituiertem Resorcin, und Polycarbonatsegmenten mit Kettenelementen abgeleitet von nicht substituiertem Resorcin und/oder Bisphenol A;

wobei das Copolyestercarbonat im Wesentlichen frei von Anhydridbrückenbindungen ist, die wenigstens zwei Mereinheiten des Polyesterblocks verbinden, welches Verfahren die Schritte umfasst, dass man:

(a) wenigstens einen 1,3-Dihydroxybenzolrest und wenigstens einen Katalysator in einer Mischung aus Was-

ser und wenigstens einem organischen Lösungsmittel, das im Wesentlichen mit Wasser nicht mischbar ist, kombiniert;

(b) zu der Mischung aus (a) in einem kontrollierten stöchiometrischen Verhältnis wenigstens ein Säurechlorid und wenigstens eine Base hinzufügt während man den pH-Wert zwischen etwa 5 und etwa 8,5 hält, und

(c) den pH der Reaktionsmischung auf einen Wert in einem Bereich von etwa 7 bis etwa 9 einstellt folgend der vollständigen Zugabe des Säurechlorids, und die Reaktionsmischung für eine Zeit rührt, die ausreicht jegliche Anhydridbrückenbindungen in der Polymerkette zu zerstören, so dass ein Polyesterzwischenprodukt hergestellt wird; und

(d) eine Umsetzung des Polyesterzwischenprodukts mit Phosgen in einer Reaktionsmischung durchführt, die Wasser, Dichlormethan, wenigstens einen Katalysator und eine Base aufweist, wobei Base und Phosgen gleichzeitig zu der Reaktionsmischung zugefügt werden bei einem im Wesentlichen konstanten molaren Verhältnis von Base zu Phosgen im Bereich von zwischen etwa 1,8 und etwa 2,5 Mol Base pro Mol Phosgen während des Zugabeprozesses.

10. Verfahren zur Herstellung eines Blockcopolyestercarbonats, das im Wesentlichen frei von Anhydridbrückenbindungen ist, die wenigstens zwei Mere der Polymerkette verbinden, welches Verfahren die Schritte umfasst, dass man:

(a) ein Hydroxy terminiertes Polyesterzwischenprodukt in einer geschmolzenen Reaktionsmischung herstellt, welche wenigstens einen 1,3-Dihydroxybenzolrest und wenigstens einen aromatischen Dicarbonsäurediarylester unter Umesterungsbedingungen enthält, wobei das Polyesterzwischenprodukt einen Polymerisationsgrad von wenigstens 4 hat; das Copolyestercarbonat aus der Reaktionsmischung gewinnt; und

(b) eine Umsetzung des Polyesterzwischenprodukts mit Phosgen in einer Reaktionsmischung durchführt, die Wasser, Dichlormethan, wenigstens einen Katalysator und eine Base aufweist, wobei Base und Phosgen gleichzeitig zu der Reaktionsmischung zugefügt werden in einem im Wesentlichen konstanten molaren Verhältnis von Base zu Phosgen.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

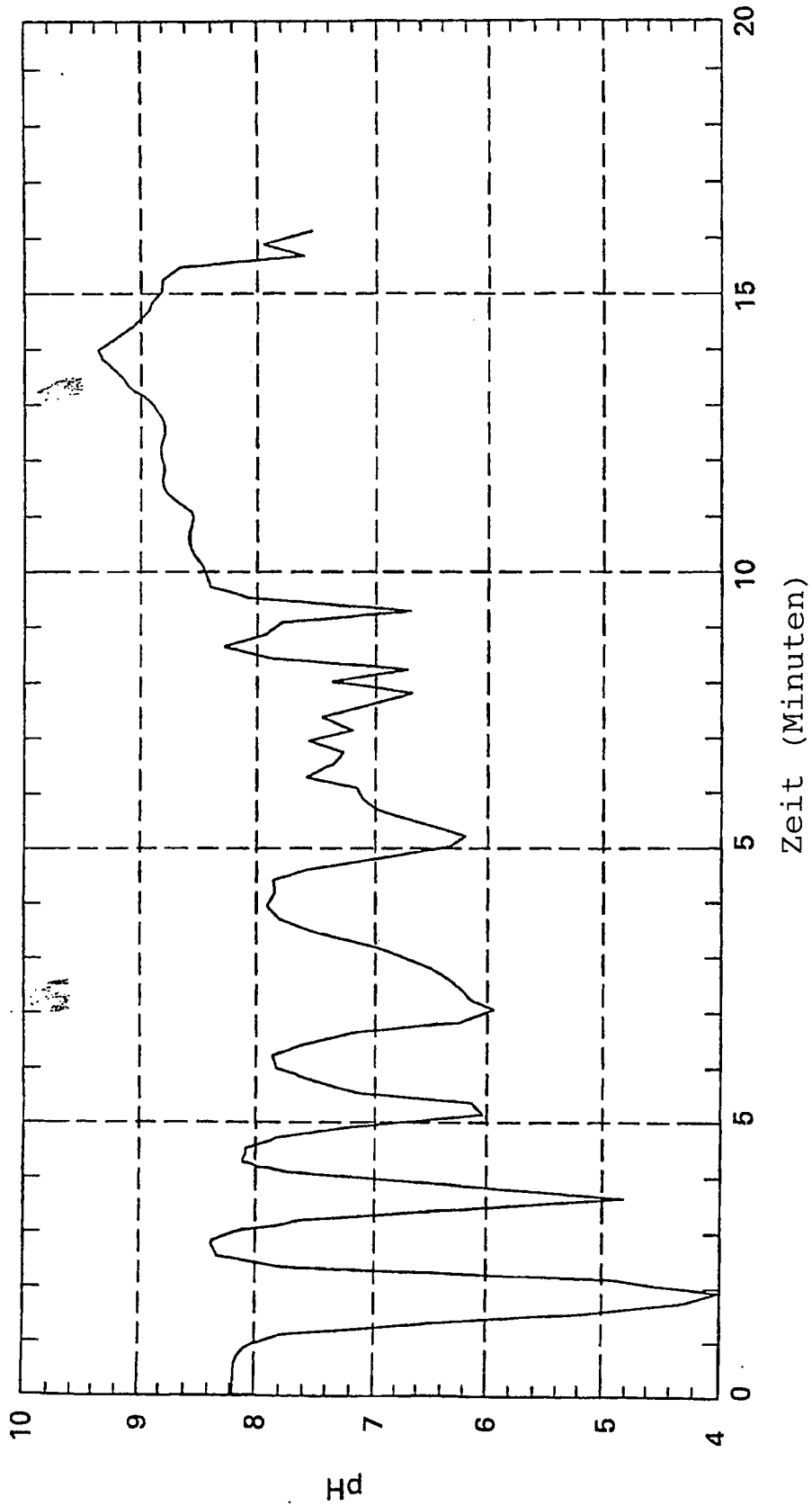


Fig. 1

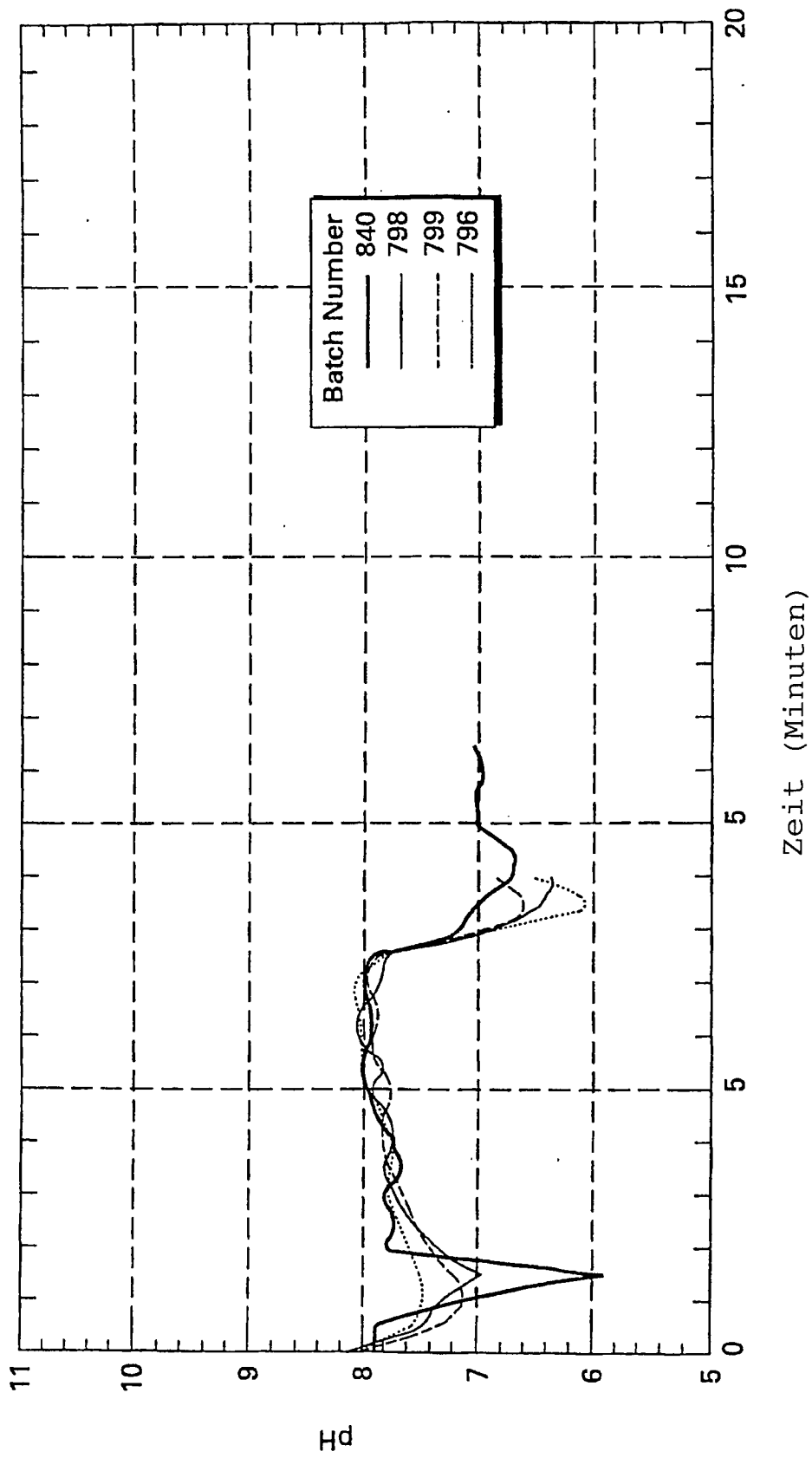


Fig. 2