

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



INTERNATIONAL BUREAU OF INDUSTRIAL PROPERTY  
11, RUE DE LA HARPE, 67331 STRASBOURG CEDEX 2, FRANCE  
TEL. (33) 3 87 47 40 00 FAX (33) 3 87 47 40 01  
WWW.WIPO.ORG

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
25. Januar 2001 (25.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/05866 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08G 64/00, 64/30
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06379
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
6. Juli 2000 (06.07.2000)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
199 33 132.4 19. Juli 1999 (19.07.1999) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRATSCHMER, Silke [DE/DE]; Augustastr. 19, D-47829 Krefeld (DE). HUCKS, Uwe [DE/DE]; Am Marienstift 30, D-46519 Alpen (DE). BUNZEL, Lothar [DE/DE]; Otto-Hahn-Str. 28, D-47906 Kempen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— Mit internationalem Recherchenbericht.  
— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 01/05866 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING MODIFIED POLYCARBONATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MODIFIZIERTEN POLYCARBONATEN

(57) Abstract: The invention relates to a melting transesterification method for producing polycarbonates.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf ein Schmelzumesterungsverfahren zur Herstellung von Polycarbonaten.

### Verfahren zur Herstellung von modifizierten Polycarbonaten

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Schmelzeumesterungsverfahren zur Herstellung von Polycarbonaten.

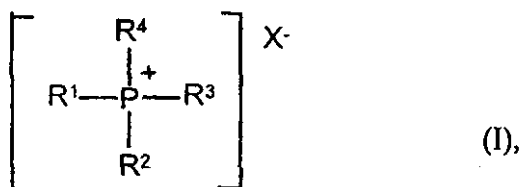
Die Herstellung von aromatischen Polycarbonaten nach dem Schmelzeumesterungsverfahren ist literaturbekannt und beispielsweise in der Encyclopedia of Polymer Science, Vol. 10 (1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer  
10 Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964) sowie ausgehend von der DE 1 031 512 in einigen Patenten beschrieben. Das Patent EP 360 578 zeigt, daß die Endgruppen eines Polycarbonates, das über Schmelzeumesterung hergestellt wurde, durch Zugabe eines Kettenabbrachers ausgetauscht werden können. Es zeigt sich jedoch, daß jeweils nur ein Teil der Menge an eingesetztem Kettenabbracher  
15 wirklich im Polycarbonat als Endgruppe verbleibt. Da die Mechanik, insbesondere Kettenabbracher-reicher PC-Typen, insbesondere niedermolekularer und verzweigter PC-Typen, deutlich von den Endgruppen beeinflusst wird, ist ein möglichst vollständiger Ersatz der Phenol-Endgruppen durch andere geeignetere Phenole wünschenswert. Daneben wird das bei der Polykondensation entstehende Phenol bei der Entfer-  
20 nung aus dem Prozeß durch Destillation mit dem Kettenabbracher verunreinigt, wenn dieser nicht vollständig eingebaut wird. Ein möglichst vollständiger Einbau ist also nicht nur für eine hohe Reaktionsausbeute, sondern auch in Hinsicht auf die Wiederverwendung des abdestillierten Phenols anzustreben.

25 Die Aufgabe bestand also darin, ein Schmelzeumesterungsverfahren zu finden, das die Produktion von Polycarbonaten ermöglicht, deren Endgruppen teilweise aus anderen Phenolen bestehen als Phenol selbst, wobei möglichst viel des eingesetzten Kettenabbrachers eingebaut werden sollte.

30 Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten aus Bisphenolen, bevorzugt aus Bisphenol A, und Kohlensäurediestern, in Gegen-

wart eines als Kettenabbrucher geeigneten Phenols, wobei das als Kettenabbrucher verwendete Phenol in freier Form oder als unter den Synthesebedingungen umestereungsfähige Verbindung eingesetzt werden kann, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Phosphoniumsalze verwendet werden, gegebenenfalls in Kombination mit anderen Katalysatoren, insbesondere Natrium-Ionen.

Phosphoniumsalze im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens sind solche der Formel (I),



10

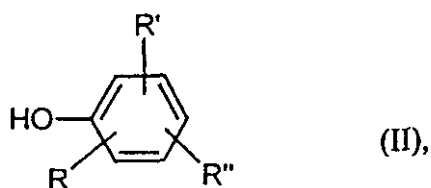
wobei  $R^{1-4}$  dieselben oder verschiedene  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyle,  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryle,  $C_7$ - $C_{12}$ -Aralkyle oder  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkyle sein können, bevorzugt Methyl oder  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryle, besonders bevorzugt Methyl oder Phenyl, und  $X^-$  ein Anion wie Sulfat, Hydrogensulfat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Acetat, Boranat, Hydrogenphosphate, ein Halogenid, bevorzugt Fluorid, Chlorid oder Bromid, ein Alkoholat der Formel OR sein kann, wobei R  $C_6$ - $C_{14}$ -Aryl,  $C_7$ - $C_{12}$ -Aralkyl, bevorzugt Phenyl ist. Bevorzugte Katalysatoren sind

20 Tetraphenylphosphoniumfluorid,  
Tetraphenylphosphoniumtetrphenylboranat,  
besonders bevorzugt Tetraphenylphosphoniumphenolat.

25 Natrium-Ionen-Katalysatoren können Hydroxide, Hydrogencarbonate, Carbonate, Alkoholate, Acetate, Boranate, Hydrogenphosphate und Hydride, bevorzugt Hydroxide und Alkoholate, besonders bevorzugt die Natriumsalze der Phenole und Bisphenole wie sie unter Bisphenolen und Kettenabbruchern erwähnt werden und das

Natriumsalz von Phenol selbst, ganz besonders bevorzugt das Natriumsalz von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan eingesetzt werden.

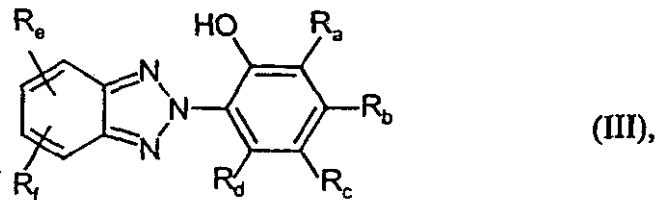
5 Als Kettenabbrecher geeignete Alkylphenole im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens sind solche der Formel (II),



10 wobei R, R' und R'' unabhängig voneinander H, gegebenenfalls verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>34</sub>-Alkyl/Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>34</sub>-Alkaryl oder C<sub>6</sub>-C<sub>34</sub>-Aryl darstellen können, beispielsweise

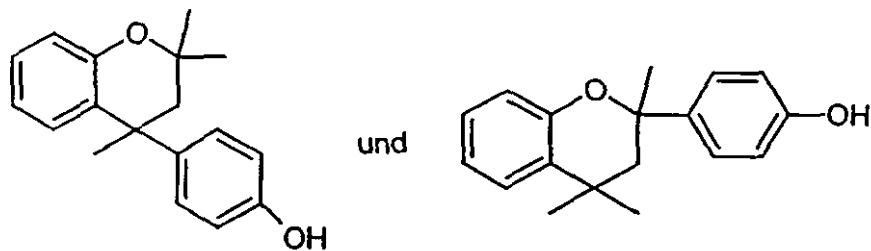
o-n-Butylphenol, m-n-Butylphenol, p-n-Butylphenol,  
 o-Isobutylphenol, m-Isobutylphenol, p-Isobutylphenol,  
 o-tert-Butylphenol, m-tert-Butylphenol, p-tert-Butylphenol,  
 15 o-n-Pentylphenol, m-n-Pentylphenol, p-n-Pentylphenol,  
 o-n-Hexylphenol, m-n-Hexylphenol, p-n-Hexylphenol,  
 o-Cyclohexylphenol, m-Cyclohexylphenol, p-Cyclohexylphenol,  
 o-Phenylphenol, m-Phenylphenol, p-Phenylphenol,  
 o-Isooctylphenol, m-Isooctylphenol, p-Isooctylphenol,  
 20 o-n-Nonylphenol, m-n-Nonylphenol, p-n-Nonylphenol,  
 o-Cumylphenol, m-Cumylphenol, p-Cumylphenol,  
 o-Naphthylphenol, m-Naphthylphenol, p-Naphthylphenol,  
 2,5-Di-tert-Butylphenol, 2,4-Di-tert-Butylphenol, 3,5-Di-tert-Butylphenol,  
 2,5-Dicumylphenol, 3,5-Dicumylphenol,  
 25 4-Phenoxyphenol, 2-Phenoxyphenol, 3-Phenoxyphenol  
 3-Pentadecylphenol, 2-Pentadecylphenol, 4-Pentadecylphenol,  
 2-Phenylphenol, 3-Phenylphenol, 4-Phenylphenol,  
 Tritylphenol, 3-Triphenylmethylphenol, 2-Triphenylmethylphenol,

weiterhin Benzotriazolderivate der allgemeinen Formel (III)



5 mit der obigen Bedeutung von R, R' und R'' für R<sub>a</sub>-R<sub>f</sub>

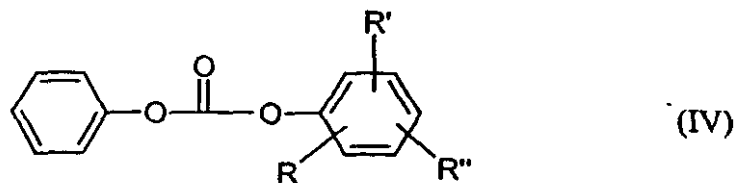
und Chromanverbindungen wie



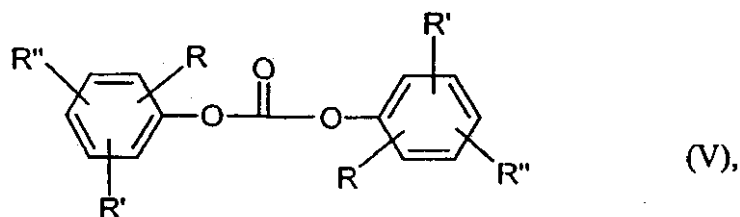
10

bevorzugt schwersiedende Phenole wie Tritylphenol, Cumylphenol, Phenoxyphenol, Pentadecylphenol oder Chromane,

oder auch als unter den Synthesebedingungen umesterungsfähige Verbindungen wie  
 15 z. B. Carbonate, Oxalate, o-Carbonsäureester o. ä., bevorzugt sind die freien Phenole  
 oder die Kohlensäurediester der Formel (IV)



20 und Formel (V),



wobei R,R' und R'' denen der Formel (II) entsprechen. Phenole oder umesterungs-  
 aktive Substanzen können einzeln oder im Gemisch der Synthese zugesetzt werden.  
 5 Bevorzugte Mischungen sind solche mit Diphenylcarbonat. Nach dem erfindungs-  
 gemäßen Verfahren besteht die Möglichkeit, das Phenol oder die phenoltragende  
 Verbindung zu jedem Zeitpunkt der Reaktion zuzugeben, bevorzugt zu Beginn der  
 Reaktion, und die Zugabe kann in mehrere Portionen aufgeteilt werden. Der gesamte  
 Anteil an Kohlensäureester beträgt 100 – 130 mol%, bevorzugt 103 – 120 mol%,  
 10 bezogen auf die Dihydroxyverbindung.

Für die Herstellung von Polycarbonaten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren  
 wird der Kettenabbrecher bevorzugt als Alkylphenol zu 0,4 – 17 mol%, bevorzugt  
 1,3 – 8,6 mol% (bezogen auf die Dihydroxyverbindung) zugegeben. Dabei kann die  
 15 Zugabe sowohl vor der Reaktion als auch ganz oder teilweise während der Reaktion  
 erfolgen.

Dihydroxyverbindungen im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens sind solche  
 der Formel (VI)

20



in denen Z ein aromatischer Rest mit 6 bis 30 C-Atomen ist, der einen oder mehrere  
 aromatische Kerne enthalten kann, substituiert sein kann und aliphatische oder  
 25 cycloaliphatische Reste bzw. Alkylaryle oder Heteroatome als Brückenglieder ent-  
 halten kann.

Beispiele für Dihydroxyverbindungen der Formel (VI) sind

- Hydrochinon,  
Resorcin,  
Dihydroxydiphenyle,  
5 Bis-(hydroxyphenyl)-alkane,  
Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane,  
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide,  
Bis-(hydroxyphenyl)-ether,  
Bis-(hydroxyphenyl)-ketone,  
10 Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone,  
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide,  
 $\alpha,\alpha'$ - Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole  
sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen.
- 15 Diese und weitere geeignete andere Diphenole sind z. B. in den US-PS 3 028 365, 3  
148 172, 3 275 601, 2 991 273, 3 271 367, 3 062 781, 2 970 131 und 2 999 846, in  
den deutschen Offenlegungsschriften 1 570 703, 2 063 050, 2 063 052, 2 211 0956,  
der französischen Patentschrift 1 561 518 und in der Monographie "H. Schnell,  
20 Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964"  
beschrieben.

Bevorzugte Diphenole sind beispielsweise:

- 4,4'-Dihydroxydiphenyl,  
25 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan,  
2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,  
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)cyclohexan,  
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-4-methylcyclohexan,  
 $\alpha,\alpha'$ - Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,  
30  $\alpha,\alpha'$ - Bis-(4-hydroxyphenyl)-m-diisopropylbenzol,  
Bis-(4-hydroxyphenyl)sulfon,

- Bis-(4-hydroxyphenyl)methan,  
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan,  
2,2-Bis-(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propan,  
2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)hexafluorpropan,  
5 1,1-(4-Hydroxyphenyl)-1-phenylethan,  
Bis-(4-Hydroxyphenyl)diphenylmethan,  
Dihydroxydiphenylether,  
4,4'-Thiobisphenol,  
1,1-Bis-(4-Hydroxyphenyl)-1-(1-naphthyl)ethan,  
10 1,1-Bis-(4-Hydroxyphenyl)-1-(2-naphthyl)ethan,  
2,3-Dihydroxy-3-(4-hydroxyphenyl)-1,1,3-trimethyl-1*H*-inden-5-ol,  
2,3-Dihydroxy-1-(4-hydroxyphenyl)-1,3,3-trimethyl-1*H*-inden-5-ol,  
2,2',3,3'-Tetrahydro-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-Spirobi[1*H*-inden]-5,5'-diol.  
Besonders bevorzugt sind  
15 Resorcin,  
1,1-Bis-(4-Hydroxyphenyl)-1-(1-naphthyl)ethan,  
1,1-Bis-(4-Hydroxyphenyl)-1-(2-naphthyl)ethan,  
2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan,  
 $\alpha,\alpha'$ - Bis-(4-hydroxyphenyl)-*p*-diisopropylbenzol,  
20  $\alpha,\alpha'$ - Bis-(4-hydroxyphenyl)-*m*-diisopropylbenzol,  
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)cyclohexan,  
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan,  
Bis-(4-Hydroxyphenyl)diphenylmethan,  
4,4'-Dihydroxydiphenyl.

25

Es können sowohl ein Diphenol der Formel (VI) unter Bildung von Homopolycarbonaten als auch mehrere Diphenole der Formel (VI) unter Bildung von Copolycarbonaten verwendet werden.

30

Daneben können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch Verzweiger zu 0,02 bis 3,6 mol% (bezogen auf die Dihydroxyverbindung) zugesetzt werden. Geeignete

Verzweiger sind die für die Polycarbonatherstellung geeigneten Verbindungen mit drei und mehr funktionellen Gruppen, vorzugsweise solche mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen. Beispiele für geeignete Verzweiger sind

- 5 Phloroglucin,  
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,
- 10 2,2-Bis-[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexyl]propan,  
2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)phenol,  
2,6-Bis-(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenol,  
2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)propan,  
Hexa-[4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)phenyl]orthoterephthalsäureester,
- 15 Tetra-(4-hydroxyphenyl)methan,  
Tetra-[4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)phenoxy]methan,  
1,4-Bis-[4',4''-dihydroxytriphenyl)methyl]benzol,  
 $\alpha,\alpha',\alpha''$ -Tris-(4-hydroxyphenyl)-1,3,4-triisopropenylbenzol,  
Isatinbiskresol,
- 20 Pentaerythrit,  
2,4-Dihydroxybenzoesäure,  
Trimesinsäure,  
Cyanursäure.
- 25 Besonders bevorzugt sind 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan und Isatinbiskresol.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird allgemein bei Temperaturen zwischen 75°C bis 325°C und Drücken von 1 bar bis 0,01 mbar ausgeführt.

- 30 Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt beispielsweise derart, daß in der ersten Stufe das Aufschmelzen der Diphenole, der Kohlensäurediester, des

Katalysators und gegebenenfalls der Alkylphenole und Verzweiger bei Temperaturen von 75°C bis 225°C, vorzugsweise von 105°C bis 235°C, besonders bevorzugt von 120°C bis 190°C, unter normalem Druck in 0,1 bis 5 Stunden, bevorzugt in 0,25 bis 3 Stunden erfolgt. Dann wird durch Anlegen von Vakuum und Erhöhung der Temperatur durch Abdestillieren des Monophenols das Oligocarbonat hergestellt. Im letzten Schritt wird bei der Polykondensation durch weiteres Erhöhen der Temperatur auf 240°C bis 325°C und bei einem Druck von  $\leq$  2 mbar das Polycarbonat hergestellt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden, und zwar beispielsweise in Rührkesseln, Dünnschichtverdampfern, Rührkesselkaskaden, Extrudern, Knetern, einfachen Scheibenreaktoren oder Hochviskosreaktoren.

Die Isolierung der erfindungsgemäß erhältlichen Polycarbonate erfolgt beispielsweise durch Austragen, Abspinnen und Granulierung.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polycarbonate können Gewichtsmittelmolekulargewichte  $M_w$  zwischen etwa 2 000 und 150 000, vorzugsweise zwischen etwa 4 500 und 55 000 haben, wobei  $M_w$  über die relative Lösungsviskosität in Dichlormethan oder in Mischungen gleicher Gewichtsmengen Phenol/o-Dichlorbenzol ermittelt wird, wobei die Eichung durch Lichtstreuung erfolgt.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Polycarbonate weisen die üblichen literaturbekannten OH-Endgruppengehalte auf, die photometrisch mit Titantrichlorid ermittelt werden können.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polycarbonate zeigen gute mechanische Eigenschaften, hohe Transparenz und sind frei von Lösungsmitteln.

Der Einbau der eingesetzten Alkylphenole wurde bei Cumylphenol durch  $^{13}\text{C}$ -, bei den anderen Alkylphenolen durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie ermittelt. Daraus wurde

errechnet, wieviel Prozent des eingesetzten Kettenabbruchers im Polycarbonat als Endgruppe vorlag.

5 Zur Verbesserung der Eigenschaften können den erfindungsgemäß hergestellten Polycarbonaten Hilfs- und Verstärkungsstoffe zugemischt werden. Als solche sind u. a. in Betracht zu ziehen: Stabilisatoren, Fließhilfsmittel, Entformungsmittel, Brandschutzmittel, Pigmente, fein zerteilte Mineralien, Faserstoffe, Thermostabilisatoren wie z. B. Alkyl- und Arylphosphite, -phosphate, -phosphane, niedermolekulare Carbonsäureester, Halogenverbindungen, Salze, Kreide, Quarzmehl, Glas- und Kohlenstoffasern, Pigmente und deren Kombinationen.

10

Weiterhin können den erfindungsmäßen Polycarbonaten auch andere Polymere zugemischt werden, z. B. Polyolefine, Polyurethane, Polyester und Polystyrol.

15 Der Zusatz dieser Stoffe erfolgt vorzugsweise auf herkömmlichen Aggregaten zum fertigen Polycarbonat, kann jedoch, je nach den Erfordernissen, auf einer anderen Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgen.

20 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polycarbonate können auf üblichen Maschinen, beispielsweise auf Extrudern oder Spritzgußmaschinen zu beliebigen Formkörpern, beispielsweise zu Folien oder Platten in üblicher Weise verarbeitet werden.

25 Der technische Einsatz dieser Polycarbonatformkörper kann beispielsweise in der Optik und in der Elektrotechnik erfolgen.

## Beispiele

### Vergleichsbeispiel 1

5 In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Vigreuxkolonne (30 cm, verspiegelt) mit Brücke werden 45,60 g (0,2 mol) Bisphenol A, 47,08 g (110 mol% bezogen auf Bisphenol A) Diphenylcarbonat, 3,7 mg (0,03 mol% bezogen auf Bisphenol A) Borsäure und 2,12 g (5 mol% bezogen auf Bisphenol A) 4-Cumylphenol eingewogen. Die Apparatur wird durch Anlegen von Vakuum und Spülen mit  
10 Stickstoff (dreimal) vom Luftsauerstoff befreit und das Gemisch bei 180°C aufgeschmolzen und 30 Minuten gerührt. Anschließend werden 36,5 mg (0,03 mol% bezogen auf Bisphenol A) einer 15%igen Ammoniumhydroxid-Lösung und 0,5 mg (0,003 mol% bezogen auf Bisphenol A) Natriumhydrogencarbonat zugegeben und weitere 30 Minuten gerührt. Die Temperatur wird auf 210°C und das Vakuum auf  
15 200 mbar erhöht und das entstehende Phenol abdestilliert. Nach 1 Stunde wird die Temperatur auf 240°C erhöht und nach 20 Minuten das Vakuum auf 150 mbar verbessert. Nach weiteren 20 Minuten wird der Druck auf 100 mbar erniedrigt und 20 Minuten gehalten. Anschließend wird für 30 Minuten der Druck auf 15 mbar reduziert. Nun wird die Temperatur auf 270°C erhöht, das Vakuum auf 0,5 mbar verbessert und nochmals 2 Stunden gerührt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.  
20

### Vergleichsbeispiel 2

25 Wie Vergleichsbeispiel 1, nur werden 22 mg (0,03 mol% bezogen auf Bisphenol A) einer 25%igen Ammoniumhydroxid-Lösung und 5 mg (0,0003 mol% bezogen auf Bisphenol A) einer 1%igen Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Vergleichsbeispiel 3

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Vigreuxkolonne (30 cm, verspiegelt) mit Brücke werden 45,66 g (0,2 mol) Bisphenol A, 47,13 g (110 mol% bezogen auf Bisphenol A) Diphenylcarbonat, 22 mg (0,03 mol% bezogen auf Bisphenol A) einer 25%igen Ammoniumhydroxid-Lösung, 5 mg (0,0003 mol% bezogen auf Bisphenol A) einer 1%igen Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 2,12 g (5 mol% bezogen auf Bisphenol A) 4-Cumylphenol eingewogen. Die Apparatur wird durch Anlegen von Vakuum und Spülen mit Stickstoff (dreimal) vom Luft-sauerstoff befreit und das Gemisch bei 150°C aufgeschmolzen. Die Temperatur wird auf 190°C und das Vakuum auf 100 mbar erhöht und das entstehende Phenol abdestilliert. Nach 20 Minuten wird die Temperatur auf 235°C erhöht und das Vakuum auf 60 mbar verbessert. Nach 15 Minuten wird die Temperatur auf 250°C und nach weiteren 15 Minuten das Vakuum auf 5 mbar erhöht. Anschließend wird auf 280°C aufgeheizt und der Druck nach 15 Minuten auf 0,5 mbar reduziert. Nach wiederum 15 Minuten wird bei 300°C nochmals 30 Minuten gerührt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

**Tabelle 1**

Vergleichsbeispiel	Lösungsviskosität	eingesetztes Alkylphenol [mol%]	gefundenes Alkylphenol [mol%]	Einbau des Alkylphenols [%]
1	1,142	5	3,7	74
2	1,167	5	3,5	75
3	1,146	5	3,8	76

Beispiel 1

Wie Vergleichsbeispiel 2, nur werden statt Tetramethylammoniumhydroxid 4,9 mg (0,004 mol% bezogen auf Bisphenol A) Tetraphenylphosphoniumphenolat (wird als Mischkristall mit 30 Gew.% Phenol bezogen auf den Mischkristall zudosiert) zugegeben. Auf die Zugabe von Natriumhydrogencarbonat wird verzichtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

10 Beispiel 2

Wie Beispiel 1, es wird jedoch auf die Zugabe von Borsäure verzichtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Beispiel 3

15

Wie Vergleichsbeispiel 3, nur werden 45,66 g (0,2 mol) Bisphenol A, 46,21 g (108 mol% bezogen auf Bisphenol A) Diphenylcarbonat, 4,9 mg (0,004 mol% bezogen auf Bisphenol A) Tetraphenylphosphoniumphenolat (wird als Mischkristall mit 30 Gew.% Phenol bezogen auf den Mischkristall zudosiert) und 1,49 g (4 mol% bezogen auf Bisphenol A) 4-Phenoxyphenol eingewogen.

20

Beispiel 4

Wie Beispiel 3, nur werden 45,84 g (107 mol% bezogen auf Bisphenol A) Diphenylcarbonat und 1,22 g (2 mol% bezogen auf Bisphenol A) 3-Pentadecylphenol statt 4-Phenoxyphenol eingewogen.

25

Beispiel 5

Wie Beispiel 3, nur werden 45,41 g (106 mol% bezogen auf Bisphenol A) Diphenylcarbonat und statt 4-Phenoxyphenol 3,32 g (5 mol% bezogen auf Bisphenol A)

30

Cumylphenylphenylcarbonat eingewogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

5

Beispiel	Lösungsviskosität	eingesetztes Alkylphenol [mol%]	gefundenes Alkylphenol [mol%]	Einbau des Alkylphenols [%]
1	1,134	5	4,0	80
2	1,160	5	4,2	84
3	1,158	4	3,2	80
4	1,161	2	2,0	100
5	1,113	5	4,2	84

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten aus Bisphenolen, bevorzugt aus Bisphenol A, und Kohlensäurediestern, in Gegenwart eines als Kettenabbrecher geeigneten mit Alkylgruppen substituierten Phenols, wobei das als Kettenabbrecher verwendete Phenol in freier Form oder als unter den Synthesebedingungen umesterungsfähige Verbindung eingesetzt werden kann, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Phosphoniumsalze verwendet werden.  
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Phosphonium-Katalysator in Konzentrationen von  $10^{-2}$  mol bis  $10^{-6}$  mol, bezogen auf 1 mol Diphenol, eingesetzt wird.  
10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der verwendete Katalysator Tetraphenylphosphoniumphenolat ist.  
15
4. Verfahren nach einem der oben genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Natrium-Ionen in Konzentrationen von 0 bis 500 ppb zugesetzt werden.  
20
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Natriumsalz Natriumphenolat ist.
6. Verfahren nach einem der oben genannten Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das als Kettenabbrecher verwendete Phenol in Mengen von 0,4 – 17 mol%, bevorzugt 1,3 – 8,6 mol% bezogen auf Bisphenol, eingesetzt wird.  
25
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Kettenabbrecher Tritylphenol, Cumylphenol, Phenoxyphenol oder Pentadecylphenol ist.  
30

8. Formteile hergestellt aus Materialien wie in den Ansprüchen 1-7 definiert, insbesondere für optische Speichermedien, Platten oder Folien.
9. Polycarbonat erhältlich nach dem Verfahren wie in den obigen Ansprüchen definiert.
10. Verwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 7 erhältlichen Polycarbonate zur Herstellung von Formteilen.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06379

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 C08G64/00 C08G64/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 908 484 A (IDEMITSU KOSAN CO) 14. April 1999 (1999-04-14) Seite 7, Zeile 7 - Zeile 17 Seite 16, Zeile 5 - Zeile 10 Seite 20, Absatz 1 ---	1-4,6-10
X	DE 196 46 401 A (BAYER AG) 14. Mai 1998 (1998-05-14) Seite 2, Zeile 59 - Zeile 60 Seite 3, Zeile 48 - Zeile 49 ---	1-4,6-10
X	EP 0 703 261 A (BAYER AG) 27. März 1996 (1996-03-27) Seite 4, Zeile 21 - Zeile 48 ---	1,2,4-6, 8-10
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. November 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/11/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Andriollo, G

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06379

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 726 285 A (BAYER AG) 14. August 1996 (1996-08-14) Seite 4, Zeile 20 - Zeile 25 Seite 4, Zeile 55 - Zeile 59 Seite 5, Zeile 22 - Zeile 23 -----	1,2,4-6, 8-10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern: aies Aktenzeichen

PCT/EP 00/06379

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0908484 A	14-04-1999	JP 10007784 A	13-01-1998
		JP 10045894 A	17-02-1998
		JP 10045895 A	17-02-1998
		JP 10045893 A	17-02-1998
		WO 9749752 A	31-12-1997
DE 19646401 A	14-05-1998	BE 1011383 A	03-08-1999
		NL 1007516 C	25-11-1998
		NL 1007516 A	14-05-1998
EP 0703261 A	27-03-1996	DE 4434316 A	28-03-1996
		CN 1125234 A	26-06-1996
		DE 59505263 D	15-04-1999
		ES 2128625 T	16-05-1999
		JP 8109251 A	30-04-1996
EP 0726285 A	14-08-1996	DE 19504622 A	14-08-1996
		CN 1136571 A	27-11-1996
		JP 8239464 A	17-09-1996
		US 5652313 A	29-07-1997

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C08G 64/00

C08G 64/30

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00810522.7

[43]公开日 2002年7月31日

[11]公开号 CN 1361802A

[22]申请日 2000.7.6 [21]申请号 00810522.7

[30]优先权

[32]1999.7.19 [33]DE [31]19933132.4

[86]国际申请 PCT/EP00/06379 2000.7.6

[87]国际公布 WO01/05866 德 2001.1.25

[85]进入国家阶段日期 2002.1.17

[71]申请人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72]发明人 S·克拉特施默 U·胡克斯

L·邦策尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 邵红

权利要求书1页 说明书9页 附图页数0页

[54]发明名称 改性聚碳酸酯的生产方法

[57]摘要

本发明涉及生产聚碳酸酯的熔融酯交换方法。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

1. 在适合作为链终止剂的烷基取代的苯酚存在下，从双酚类，优选双酚A，和碳酸二酯生产聚碳酸酯的方法，其中用作链终止剂的苯酚可以以游离形式或作为在合成条件下可以发生酯交换的化合物被加入，该方法的特征在于磷盐用作催化剂。  
5
2. 根据权利要求1的方法，特征在于该磷盐催化剂是以相对于1mol的二酚 $10^{-2}$ mol到 $10^{-6}$ mol的浓度使用。
3. 根据权利要求1或2的方法，特征在于所用催化剂是四苯基磷酚盐。
- 10 4. 根据前述权利要求中任何一项的方法，特征在于钠离子是以0-500ppb的浓度添加。  
5. 根据权利要求4的方法，特征在于该钠盐是苯酚钠。
6. 根据以上所述权利要求中任何一项的方法，特征在于用作链终止剂的苯酚是以0.4-17mol%，优选1.3-8.6mol%的量添加，该量是相  
15 对于双酚而言的。  
7. 根据权利要求1的方法，特征在于该链终止剂是三苯甲基苯酚，枯基苯酚，苯氧基苯酚或十五烷基苯酚。
8. 从根据权利要求1-7中任何一项中所定义的材料生产的模制品，特别用于光存储介质，片材或膜。
- 20 9. 可根据以上权利要求中所定义的方法获得的聚碳酸酯。  
10. 可根据权利要求1-7中任何一项的方法获得的聚碳酸酯用于生产模制品的用途。

## 说明书

改性聚碳酸酯的生产方法

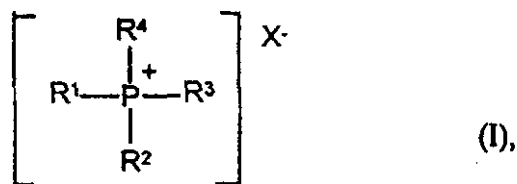
本发明提供一种生产聚碳酸酯类的熔融酯交换方法。

5 使用熔融酯交换方法生产芳族聚碳酸酯的方法是文献中已知的并描述在例如高分子科学大全 (Encyclopedia of Polymer Science), 10卷 (1969), 聚碳酸酯类的化学与物理, 聚合物概述 (Chemistry & Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews), H. Schnell, 9卷, John Wiley & Sons Inc. (1964)和, 基于DE 1 031 512, 描述在各专利中。专利EP 360 578阐述了通过熔融酯交换方法生产的聚碳酸酯的端基可通过添加链终止剂来交换。然而, 已经发现在所引入量的链终止剂中仅仅一部分实际上作为端基保留在聚碳酸酯中。由于端基对于机械性能, 尤其具有升高的链终止剂含量的PC各等级产物, 特别是PC  
10 的各种低分子量和支化等级产物的机械性能具有显著的影响, 所以希望确保苯酚端基尽可能完全地被其它更合适的酚类所置换。而且, 当通过蒸馏方法从该方法中除去在缩聚反应中产生的苯酚时, 如果链终止剂没有完全引入其中时, 则会被该链终止剂污染。所以, 不仅对于升高的反应产率, 而且对于通过蒸馏所分出的苯酚的再利用来说, 都希望确保最大限度地完全的引入。

20 因此, 目的在于提供熔融酯交换方法, 它允许生产出聚碳酸酯类, 它的一些端基由不是苯酚的其它酚类组成, 其中所加入的链终止剂应该尽可能多地被引入。

这一目的可通过在适合作为链终止剂的酚存在下, 从双酚类(优选双酚A)和碳酸二酯生产聚碳酸酯的方法来实现, 其中用作链终止剂的酚能够以游离形式或作为在合成条件下可以发生酯交换的化合物被加入, 该方法的特征在于磷盐, 任选与其它催化剂、尤其钠离子相结合, 用作该催化剂。  
25

对于本发明的目的, 磷盐是具有以下通式(I)的那些,



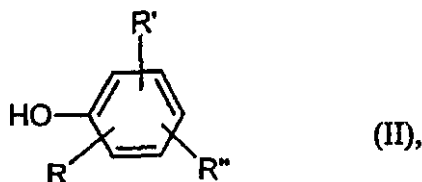
其中 $R^{1-4}$ 可以是相同的或不同的 $C_1-C_{18}$ 烷基,  $C_6-C_{14}$ 芳基,  $C_7-C_{12}$ 芳烷基或 $C_5-C_6$ 环烷基, 优选甲基或 $C_6-C_{14}$ 芳基, 特别优选甲基或苯基, 和 $X^-$ 可以是阴离子如硫酸根, 硫酸氢根, 碳酸氢根, 碳酸根, 乙酸根, 氢硼酸根, 磷酸氢根, 卤素离子, 优选氟离子, 氯离子或溴离子, 通式OR的醇盐, 其中R是 $C_6-C_{14}$ 芳基,  $C_7-C_{12}$ 芳烷基, 优选苯基. 优选的催化剂是

氟化四苯基磷

四苯基氢硼酸四苯基磷盐,  
特别优选四苯基磷酚盐.

可以使用的钠离子催化剂是氢氧化物, 碳酸氢盐, 碳酸盐, 醇盐, 乙酸盐, 氢硼酸盐, 磷酸氢盐和氢化物, 优选氢氧化物和醇盐, 特别优选酚类和关于双酚类和链终止剂所提及的双酚的钠盐, 和苯酚本身的钠盐, 更特别优选是2,2-双-(4-羟苯基)丙烷的钠盐.

对于本发明方法的目的, 适合作为链终止剂的烷基酚是具有以下通式(II)的那些,

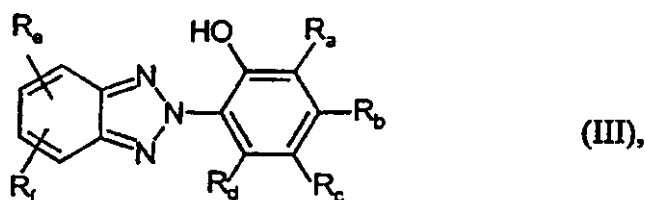


其中R, R'和R''可以相互独立地表示H, 任选支化的 $C_1-C_{34}$ 烷基/环烷基,  $C_7-C_{34}$ 烷芳基, 或 $C_6-C_{34}$ 芳基, 例如

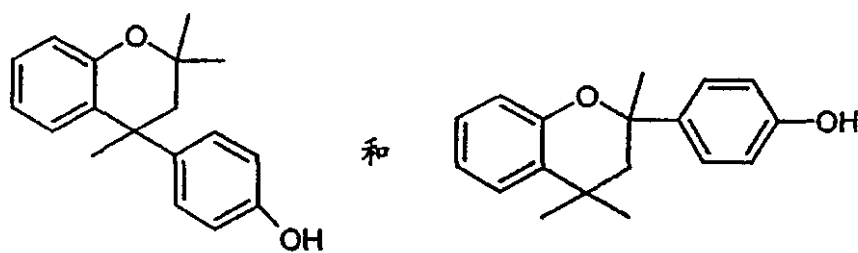
邻-正丁基苯酚, 间-正丁基苯酚, 对-正丁基苯酚, 邻-异丁基苯酚, 间-异丁基苯酚, 对-异丁基苯酚, 邻-叔丁基苯酚, 间-叔丁基苯酚, 对-叔丁基苯酚, 邻-正戊基苯酚, 间-正戊基苯酚, 对-正戊基苯酚

- 酚, 邻-正己基苯酚, 间-正己基苯酚, 对-正己基苯酚, 邻-环己基苯酚, 间-环己基苯酚, 对-环己基苯酚, 邻-萘基苯酚, 间-萘基苯酚, 对-萘基苯酚, 邻-苯基苯酚, 间-苯基苯酚, 对-苯基苯酚, 邻-异辛基苯酚, 间-异辛基苯酚, 对-异辛基苯酚, 邻-正壬基苯酚, 间-正壬基苯酚, 对-正壬基苯酚, 邻-枯基苯酚, 间-枯基苯酚, 对-枯基苯酚, 邻-萘基苯酚, 间-萘基苯酚, 对-萘基苯酚, 2,5-二-叔丁基苯酚, 2,4-二-叔丁基苯酚, 3,5-二-叔丁基苯酚, 2,5-二枯基苯酚, 3,5-二枯基苯酚, 4-苯氧基苯酚, 2-苯氧基苯酚, 3-苯氧基苯酚, 3-十五烷基苯酚, 2-十五烷基苯酚, 4-十五烷基苯酚, 2-苯基苯酚, 3-苯基苯酚, 4-苯基苯酚, 三苯甲基苯酚, 3-三苯基甲基苯酚, 2-三苯基甲基苯酚,

以及具有通式(III)的苯并三唑衍生物:

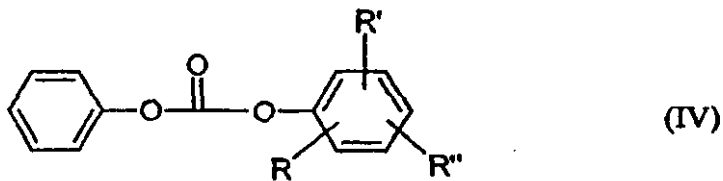


- 其中 $R_a-R_f$ 具有以上所述的R, R'和R''的意义  
和苯并二氢吡喃化合物, 如

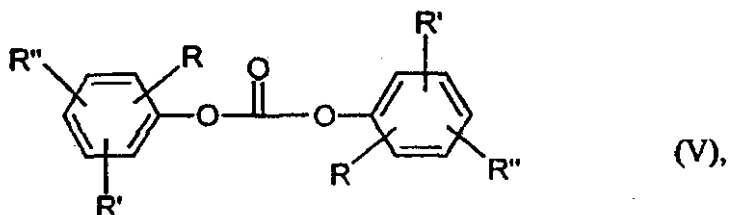


优选低沸点的酚类如三苯甲基苯酚, 枯基苯酚, 苯氧基苯酚, 十五烷基苯酚或苯并二氢吡喃,

- 或在合成条件下可以发生酯交换的化合物, 如碳酸酯, 草酸酯, 邻-羧酸酯类等等, 其中优选的化合物是游离酚类或以下通式(IV):



和通式 (V) 的碳酸二酯类,



5

其中R, R'和R''对应通式(II)的那些。酚类或可以酯交换的物质可以单独或作为混合物加入到合成中。优选的混合物是包括碳酸二苯酯的那些。使用根据本发明的方法,有可能在反应过程中的任何时刻添加苯酚或含苯酚的化合物,优选在反应开始,并且添加可以分成两个或多个部分。碳酸酯的全部比例是100-130 mol%,优选103-120 mol%,相对于二羟基化合物而言。

当使用根据本发明的方法生产聚碳酸酯时,该链终止剂优选作为烷基酚以0.4-17 mol%,优选1.3-8.6mol%(相对于二羟基化合物)的比例添加。这一添加不仅可以在反应之前进行,而且可以在反应过程中全部或部分地进行。

15

对于本发明方法的目的,二羟基化合物是具有以下通式(VI)的那些,



20

其中Z是具有6到30个碳原子的芳族残基,该残基可含有一个或多个芳族环,可以被取代和可以含有脂肪族或环脂族残基或作为连接基团的烷基芳基或杂原子。

具有通式(VI)的二羟基化合物的例子是

氢醌, 间苯二酚, 二羟基联苯, 双-(羟苯基)烷烃, 双-(羟苯基)环烷烃, 双-(羟苯基)硫醚, 双-(羟苯基)醚, 双-(羟苯基)酮, 双-(羟苯基)砜类, 双-(羟苯基)亚砜,  $\alpha, \alpha'$ -双-(羟苯基)二异丙基苯

5 以及它的环上烷基化的和环上卤化的化合物。

这些和另外合适的其它二酚描述在例如US专利3 028 365, 3 148 172, 3 275 601, 2 991 273, 3 271 367, 3 062 781, 2 970 131和 2 999 846中, 在DE-OS 1 570 703, DE-OS 2 063 050, DE-OS 2 063 052, DE-OS 2 211 0956, 法国专利1 561 518中和在H. Schnell的专题论文  
10 中, Chemistry & Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, 纽约1964.

优选的二酚是, 例如:

4, 4'-二羟基联苯, 2, 2-双-(4-羟苯基)丙烷, 2, 4-双-(4-羟苯基)-2-甲基丁烷, 1, 1-双-(4-羟苯基)环己烷, 1, 1-双-(4-羟苯基)-4-  
15 甲基环己烷,  $\alpha, \alpha'$ -双-(4-羟苯基)-对-二异丙苯,  $\alpha, \alpha'$ -双-(4-羟苯基)-间-二异丙苯, 双-(4-羟苯基)砜, 双-(4-羟苯基)甲烷, 1, 1-  
双-(4-羟苯基)-3, 3, 5-三甲基环己烷, 2, 2-双-(2, 6-二甲基-4-羟苯基)丙烷, 2, 2-双-(4-羟苯基)六氟丙烷, 1, 1-(4-羟苯基)-1-苯基乙烷,  
20 双-(4-羟基苯基)二苯甲烷, 二羟基联苯醚, 4, 4'-硫代双酚, 1, 1-双-(4-羟苯基)-1-(1-萘基)乙烷, 1, 1-双-(4-羟苯基)-1-(2-萘基)乙烷,  
2, 3-二羟基-3-(4-羟苯基)-1, 1, 3-三甲基-1H-茚-5-酚, 2, 3-二羟基-1-(4-羟苯基)-1, 3, 3-三甲基-1H-茚-5-酚, 2, 2', 3, 3'-四氢-  
3, 3, 3', 3'-四甲基-1, 1'-螺二[1H-茚]-5, 5'-二酚。

特别优选的化合物是间苯二酚, 1, 1-双-(4-羟苯基)-1-(1-萘基)乙烷, 1, 1-双-(4-羟苯基)-1-(2-萘基)乙烷, 2, 2-双-(4-羟苯基)丙烷,  
25  $\alpha, \alpha'$ -双-(4-羟苯基)-对-二异丙苯,  $\alpha, \alpha'$ -双-(4-羟苯基)-间-二异丙苯, 1, 1-双-(4-羟苯基)环己烷, 1, 1-双-(4-羟苯基)-3, 3, 5-三  
甲基环己烷, 双-(4-羟苯基)二苯甲烷, 4, 4'-二羟基联苯。

有可能使用通式(VI)的一种二酚, 导致形成均聚碳酸酯, 和使用  
30 通式(VI)的两种或多种二酚, 导致形成共聚碳酸酯。

在根据本发明的方法中, 有可能进一步以0.02-3.6 mol%(相对于二羟基化合物)的比例添加支化剂。合适的支化剂是具有三个和三个以

上官能团的适合于聚碳酸酯生产的化合物，优选具有三个或三个以上酚式羟基的那些化合物。合适支化剂的例子是

间苯三酚，4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟苯基)庚烷，1,3,5-三-(4-羟苯基)苯，1,1,1-三-(4-羟苯基)乙烷，三-(4-羟苯基)苯基甲烷，2,2-双-[4,4-双(4-羟苯基)环己基]丙烷，2,4-双-(4-羟基苯基异丙基)苯酚，2,6-双-(2-羟基-5-甲基苄基)-4-甲基苯酚，2-(4-羟苯基)-2-(2,4-二羟苯基)丙烷，六-[4-(4-羟基苯基异丙基)苯基]邻对苯二甲酸酯(orthoterephthalsäureester)，四(4-羟苯基)甲烷，四[4-(4-羟基苯基异丙基)苯氧基]甲烷，1,4-双-[4',4"-二羟基三苯基)甲基]苯， $\alpha$ ， $\alpha'$ ， $\alpha''$ -三-(4-羟苯基)-1,3,4-三异丙烯基苯，靛红双甲苯酚，季戊四醇，2,4-羟基苯甲酸，1,3,5-苯三酸，三聚氰酸。

1,1,1-三-(4-羟苯基)乙烷和靛红双甲苯酚是特别优选的。

根据本发明的方法通常是在75℃和325℃之间的温度和1巴到0.01毫巴之间的压力下进行的。

根据本发明的方法例如通过如下来进行：在第一阶段中，在75-225℃、优选105℃-235℃、特别优选120-190℃之间的温度和标准压力下将二酚类，碳酸二酯类和催化剂和任选的烷基酚类和支化剂经过0.1到5小时，优选0.25到3小时来熔化。然后通过施加真空和提高温度，蒸馏出单酚，来生产低聚碳酸酯。在最后的步骤中，通过在<2毫巴的压力下，进一步将温度提高至240-325℃进行缩聚反应，生产聚碳酸酯。

根据本发明的方法可以，具体地说，例如，在搅拌釜、薄膜蒸发器、串联的搅拌釜、挤出机、捏合机、简单圆盘反应器或高粘度反应器中按连续和非连续方式进行。

根据本发明可获得的聚碳酸酯被分离出来，例如，通过排出、纺丝和造粒。

使用根据本发明的方法可获得的聚碳酸酯可具有在大约2000和150000之间，优选在大约4500和55000之间的重均分子量Mw，其中Mw是从该聚合物在二氯甲烷中或在等量的苯酚/邻-二氯苯的混合物中的溶液的相对溶液粘度测定的，其中校准是通过光散射法进行的。

根据本发明可获得的聚碳酸酯具有从文献中已知的常规OH端基含量，它可以用四氯化钛以光学计量(photometrically)方法测定。

使用根据本发明的方法生产的聚碳酸酯显示出良好的机械性能，提高的透明度和不包含溶剂。

所添加的烷基酚的引入(率)，对于枯基苯酚来说通过<sup>13</sup>C-NMR谱分析法测定，对于其它烷基酚来说通过<sup>1</sup>H NMR谱分析法测定。根据这些数据，计算所添加链终止剂作为端基存在于聚碳酸酯中的百分数。

根据本发明生产的聚碳酸酯类的性质可通过添加辅助物质和增强物质来改进。尤其需要考虑的此类物质和材料是：稳定剂，流动助剂，脱模剂，阻燃剂，颜料，细碎的矿物，纤维状材料，热稳定剂，例如烷基和芳基的亚磷酸酯，磷酸酯，膦烷(phosphanes)，低分子量羧酸酯，卤素化合物，盐，白垩，石英粉，玻璃和碳纤维，颜料和它们的混合物。

其它聚合物，例如聚烯烃类，聚氨酯类，聚酯和聚苯乙烯，也可混入根据本发明的聚碳酸酯类中。

这些物质优选被加入在普通装置内的成品聚碳酸酯中，但是，如果需要的话，可以在根据本发明的方法的另一个阶段中添加。

使用根据本发明的方法可获得的聚碳酸酯类可以在普通机械中，例如在挤出机或注塑机中，通过使用普通方法来加工，形成任何所需的模制品，例如形成膜或片材。

这些聚碳酸酯模制品可以在工业上用于例如光学和电器工程应用中。

## 实施例

### 对比实施例1

称取45.60g(0.2mol)的双酚A，47.08g(相对于双酚A而言110mol%)的碳酸二苯酯，3.7mg(相对于双酚A而言0.03mol%)的硼酸和2.12g(相对于双酚A而言5mol%)的4-枯基苯酚，加入到装有搅拌器、内置温度计和带桥连管的维格罗分馏柱(30cm，镜面)的500ml三颈烧瓶中。通过施加真空和用氮气吹扫(3次)从装置中除去大气氧，混合物在180℃下熔化和搅拌30分钟。然后添加36.5mg(相对于双酚A而言0.03 mol%)的15%氢氧化铵溶液，接着0.5mg(相对于双酚A而言0.003mol%)的碳酸氢钠，和搅拌继续进行另外30分钟。该温度提高到210℃和该真空增加到200毫巴，所形成的苯酚被蒸馏除去。在1小时以后，温度提高至240℃和在20分钟后真空调节至150毫巴。在另外20分钟后，该压力降低至100

毫巴和在这一压力水平下保持20分钟。该压力然后经过30分钟降低至15毫巴。然后将温度提高至270℃，真空调节至0.5毫巴并继续搅拌另外2小时。结果总结在表1中。

### 对比实施例2

5 与对比实施例1相同，只是添加22mg(相对于双酚A而言0.03mol%)的25%氢氧化铵溶液和5mg(相对于双酚A而言0.0003 mol%)的1%碳酸氢钠溶液。结果总结在表1中。

### 对比实施例3

10 称取45.66 g ( 0.2 mol ) 的双酚A， 47.13 g (相对于双酚A而言110 mol%)的碳酸二苯酯， 22 mg (相对于双酚A而言 0.03 mol%)的25%氢氧化铵溶液， 5 mg (相对于双酚A而言0.0003 mol%)的1%碳酸氢钠溶液和2.12 g (相对于双酚A而言 5 mol%)的4-枯基苯酚，加入到装有搅拌器、内置温度计和带桥连管的维格罗分馏柱(30厘米，镜面)的500 ml三颈烧瓶中。通过施加真空和用氮气吹扫(3次)从装置中除去大气氧，  
15 混合物在150℃下熔化。该温度提高到190℃和该真空增加到100毫巴，所形成的苯酚被蒸馏除去。在20分钟后，该温度提高至235℃和该真空调节至60毫巴。在15分钟后，该温度提高至250℃和，在另外15分钟后，该真空增加到5毫巴。温度然后提高至280℃，在15分钟之后将压力降低至0.5毫巴。在另外15分钟后，在300℃下继续搅拌另外30分钟。结果总结在表1中。  
20

表1

对比实施例	溶液粘度	所添加的烷基苯酚[mol%]	测得的烷基苯酚[mol%]	所引入的烷基苯酚[%]
1	1.142	5	3.7	74
2	1.167	5	3.5	75
3	1.146	5	3.8	76

### 25 实施例 1

与对比实施例2中相同，只是添加4.9mg(相对于双酚A而言0.004mol%)的四苯基磷酚盐(作为含有相对于混合晶体计算的30wt.%苯

酚的混合晶体被加入)代替四甲基铵氢氧化物。没有添加碳酸氢钠。结果总结在表2中。

### 实施例2

与实施例1中一样,但是没有添加硼酸。结果总结在表2中。

5

### 实施例3

与对比实施例3中一样,只是称取45.66g(0.2 mol)的双酚A, 46.21g(相对于双酚A而言108mol%)的碳酸二苯酯, 4.9mg(相对于双酚A而言0.004 mol%)的四苯基磷酚盐(作为含有相对于混合晶体的30wt.% 苯酚的混合晶体被加入)和1.49g(相对于双酚A而言4mol%)的4-苯氧基

10

苯酚。

### 实施例4

与实施例3中一样,只是称取45.84g(相对于双酚A而言107mol%)的碳酸二苯酯和代替4-苯氧基苯酚的1.22g(相对于双酚A而言2mol%)的3-十五烷基苯酚。

15

### 实施例5

与实施例3中一样,只是称取45.51g(相对于双酚A而言106mol%)的碳酸二苯酯和代替4-苯氧基苯酚的3.32g(相对于双酚A而言5mol%)的枯基苯基苯基碳酸酯。结果总结在表2中。

20

表2

实施例	溶液粘度	所添加的 烷基苯酚 [mol%]	测得的 烷基苯酚 [mol%]	所引入的 烷基苯酚 [%]
1	1.134	5	4.0	80
2	1.160	5	4.2	84
3	1.158	4	3.2	80
4	1.161	2	2.0	100
5	1.113	5	4.2	84