

19



Octrooiraad
Nederland

11 Publikatienummer: **9302110**

12 **A TERINZAGELEGGING**

21 Aanvraagnummer: **9302110**

51 Int.Cl.⁵:
C08G 64/30

22 Indieningsdatum: **03.12.93**

30 Voorrang:
03.12.92 DE P 4240587

71 Aanvrager(s):
**Bayer Aktiengesellschaft te Leverkusen-
Bayerwerk, Bondsrepubliek Duitsland**

43 Ter inzage gelegd:
01.07.94 I.E. 94/13

72 Uitvinder(s):
**Steffen Kuehling te Krefeld, Bondsrepubliek
Duitsland. Hermann Kauth te Krefeld,
Bondsrepubliek Duitsland. Wolfgang Alewelt te
Krefeld, Bondsrepubliek Duitsland**

74 Gemachtigde:
**Ir. L.C. de Bruijn c.s.
Nederlandsch Octrooibureau
Scheveningseweg 82
2517 KZ 's-Gravenhage**

54 **Werkwijze voor de bereiding van polycarbonaten**

57 Onderwerp van de uitvinding is een werkwijze voor de bereiding van aromatische polycarbonaten in de smelt uit difenolen, koolzuurdiarylesters en katalysatoren bij 130°C – 400°C onder toepassing van ten minste 0,5 Nm³ inerte gassen per kg oligocarbonaat-polycarbonaatsmelt per uur. De inerte gassen kunnen in tegenstroom met de geproduceerde polycarbonaten worden doorgeleid.

NL A 9302110

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

Werkwijze voor de bereiding van polycarbonaten.Beschrijving

5 Onderwerp van de onderhavige uitvinding is een werkwijze voor de bereiding van aromatische polycarbonaten in de smelt uit difenolen, koolzuurdiarylesters en eventueel vertakkingsmiddelen bij temperaturen van 130°C tot 400°C, bij voorkeur van 150 tot 350°C, bij aanwezigheid van katalysatoren en inerte gassen, met het kenmerk, dat men de inerte gassen
10 toepast in hoeveelheden van ten minste 0,5 Nm³ per kg oligocarbonaat/polycarbonaat-smelt per uur, bij voorkeur van ten minste 1 Nm³ per kg/h.

De bovengrens voor de toepassing van inert gas is kan door de deskundige afhankelijk van de economische eisen worden vastgesteld.

De werkwijze kan discontinu of continu in één, twee of meer trappen
15 worden uitgevoerd, waarbij de continue werkwijze de voorkeur verdient. Bij de continue werkwijze wordt het inerte gas in tegenstroom van het sterke viskeuze naar het weinig viskeuze polycarbonaat toegevoegd respectievelijk geleid. De zuivering van de inerte gassen van de monofenolen en restmonomeren kan in een wassing met de koolzuurdiarylestersmelt plaats-
20 vinden.

Bij wijze van alternatief kan het met de vluchtige monofenolen en restmonomeren beladen inerte gas in een condensator verregaand van de monofenolen en restmonomeren worden ontdaan.

De met monofenolen en restmonomeren beladen koolzuurdiarylester-
25 smelt kan wederom als uitgangsmateriaal voor de polycarbonaatbereiding worden toegepast.

De gezuiverde stroom inert gas kan eventueel weer als inert gas in het reactiesysteem worden toegepast respectievelijk in kringloop worden gevoerd.

30 De omesteringswerkwijze voor de bereiding van thermoplastische polycarbonaten in de smelt is bekend.

Zo wordt volgens US-A-2.964.797 en US-A-3.153.008 de omestering in de smelt doelmatig onder verminderde druk onder toepassing van inert gas uitgevoerd, om ongewenste oxidatieve nevenreacties te vermijden, in het
35 bijzonder, wanneer extreem hoge temperaturen en slechts een geringe verminderde druk worden toegepast (US-A-3.153.098, kolom 3, regel 53 tot 63 en US-A-2.964.797, kolom 4, regel 35 tot 39). De omestering in de smelt kan echter ook onder atmosferische druk of onder overdruk worden uitgevoerd (US-A-3.153.08), kolom 3, regel 63-65); aangezien het inerte gas

9302110

volgens beide octrooischriften alleen dient voor het inert maken, wordt het - zoals beschreven in de voorbeelden - slechts in geringe hoeveelheden toegepast.

Daarentegen wordt bij de werkwijze volgens de uitvinding met ten
5 minste 0,5 Nm³ inerte gassen per kg oligo/polycarbonaat-smelt per uur gewerkt.

US-A-3.014.891, kolom 3, regel 34-50 bevestigt in hoofdzaak de
uiteenzettingen in US-A-3.153.08 met betrekking tot de omesteringswerk-
wijze, waarbij echter de aanwijzing dat ook onder atmosferische druk of
10 overdruk kan worden omgeësterd, ontbreekt.

Volgens US-A-3.282.893 wordt eveneens de polycarbonaatbereiding
volgens de omesteringswerkwijze beschreven, waarbij wederom wordt gewezen
op de noodzaak van onderdruk (kolom 1, regel 27-30 en kolom 3 regel 27-42
van het Amerikaanse octrooischrift).

15 Bovendien leert US-A-3.282.893, dat inerte gassen, zoals N₂, niet
geschikt zijn om de polycarbonaat-smelt te zuiveren van diarylcarbonaat en
fenol (kolom 1, regel 53-64 van US-A-3.282.893). Derhalve wordt volgens
US-A-3.282.893 stoom voor het zuiveren van de polycarbonaat-smelt toege-
past, en wel in hoeveelheden van 0,1 tot 20 gew.%, betrokken op het ge-
20 wicht van de reactiebestanddelen.

Daarentegen werd nu gevonden, dat dit een vooroordeel is, aangezien
volgens de onderhavige uitvinding door het inblazen van inert gas zonder
gelijktijdig aanleggen van verminderde druk een polycarbonaat kan worden
verkrepen.

25 Onder aromatische polycarbonaten die in de zin van de werkwijze
volgens de uitvinding kunnen worden bereid, worden de bekende homopoly-
carbonaten, copolycarbonaten en mengsels van deze polycarbonaten ver-
staan, die bijvoorbeeld zijn afgeleid van de volgende bisfenolen:

- hydrochinon
 resorcinol
 dihydroxydifenyleen
- 5 bis(hydroxyfenyl)alkanen
 bis(hydroxyfenyl)cycloalkanen
 bis(hydroxyfenyl)sulfiden
 bis(hydroxyfenyl)ethers
 bis(hydroxyfenyl)ketonen
- 10 bis(hydroxyfenyl)sulfonen
 bis(hydroxyfenyl)sulfoxiden
 α, α' -bis(hydroxyfenyl)diisopropylbenzenen,
 alsmede hun in de kern gealkyleerde en in de kern gehalogeneerde verbindingen.
- 15 Difenolen die de voorkeur verdienen, zijn bijvoorbeeld:
- 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propaan,
 2,4-bis(4-hydroxyfenyl)-2-methylbutaan,
- 20 α, α' -bis(4-hydroxyfenyl)-p-diisopropylbenzeen,
 2,2-bis(3-methyl-4-hydroxyfenyl)propaan,
 2,2-bis(3-chloor-4-hydroxyfenyl)propaan,
 bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyfenyl)methaan,
 2,2-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyfenyl)propaan,
- 25 bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyfenyl)sulfon,
 2,4-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyfenyl)-2-methylbutaan,
 α, α' -bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyfenyl)-p-diisopropylbenzeen,
 2,2-bis(3,5-dichloor-4-hydroxyfenyl)propaan,
 2,2-bis(3,5-dibroom-4-hydroxyfenyl)propaan en
- 30 1,1-bis(4-hydroxyfenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexaan.

Difenolen die in het bijzonder de voorkeur verdienen, zijn:

- 4,4'-dihydroxydifenyl,
- 4,4'-dihydroxydifenylsulfide,
- 5 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propaan,
- 2,2-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyfenyl)propaan,
- 2,2-bis(3,5-dichloor-4-hydroxyfenyl)propaan,
- 2,2-bis(3,5-dibroom-4-hydroxyfenyl)propaan,
- 1,1-bis(4-hydroxyfenyl)cyclohexaan en
- 10 1,1-bis(4-hydroxyfenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexaan.

De polycarbonaten kunnen door de toepassing van geringe hoeveelheden vertakkingsmiddelen bewust en gericht worden vertakt. Enkele geschikte vertakkingsmiddelen zijn:

- 15 floroglucinol,
- 4,6-dimethyl-2,4,6-tris-(4-hydroxyfenyl)-2-hepteen,
- 4,6-dimethyl-2,4,6-tris-(4-hydroxyfenyl)heptaan,
- 1,3,5-tris-(4-hydroxyfenyl)benzeen,
- 20 1,1,1-tri-(4-hydroxyfenyl)ethaan,
- tri-(4-hydroxyfenyl)fenylmethaan,
- 2,2-bis[4,4-bis(4-hydroxyfenyl)cyclohexyl]propaan,
- 2,4-bis(4-hydroxyfenylisopropyl)fenol,
- 2,6-bis(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylfenol,
- 25 2-(4-hydroxyfenyl)-2-(2,4-dihydroxyfenyl)propaan,
- hexakis-(4-(4-hydroxyfenylisopropyl)fenyl)orthotereftaalzuurester,
- tetrakis(4-hydroxyfenyl)methaan,
- tetrakis(4-(4-hydroxyfenylisopropyl)fenoxy)methaan,
- 30 1,4-bis(4,4"-dihydroxytrifenylmethyl)benzeen en in het bijzonder $\alpha, \alpha', \alpha''$ -tris(4-hydroxyfenyl)-1,3,5-triisopropylbenzeen.

Verdere mogelijke vertakkingsmiddelen zijn 2,4-dihydroxybenzoëzuur, trimesinezuur en 3,3-bis(3-methyl-4-hydroxyfenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindool.

- 35 De eventueel mede toe te passen 0,05 tot 2 mol %, betrokken op de toegepaste difenolen, aan vertakkingsmiddelen, kan samen met de difenolen worden toegepast.

Bij de koolzuurdiesters verdient, zoals beschreven in de voorbeelden, in het bijzonder difenylcarbonaat de voorkeur. Betrokken op 1 mol

bisfenol worden de koolzuurdiesters toegepast in een hoeveelheid van 1,01 tot 1,30 mol, bij voorkeur van 1,02 tot 1,15 mol.

De toe te passen katalysatoren zijn de bekende alkalimetaal-, aardalkalimetaal- en overgangsmetaalhydroxiden, -alcoholaten, -fenolaten, 5 -carbonaten, -acetaten, -boranaten, -waterstoffosfaten, -hydriden en ammonium- resp. fosfoniumzouten, zoals bijvoorbeeld tetramethylammoniumhydroxide, tetramethylammoniumtetrafenylboranaat en tetrafenylfosfoniumtetrafenylboranaat.

Geschikte inrichtingen zijn bijvoorbeeld roervaten, dunnelaagver- 10 dampers, roervatcascades, extrudeerinrichtingen, kneedinrichtingen, eenvoudige schijfreactoren of schijfreactoren voor viskeuze stoffen.

Als inerte gassen zijn bijvoorbeeld de edelgassen, stikstof of CO₂, geschikt, de voorkeur verdient stikstof. Het inerte gas wordt in de difenol/koolzuurdiarylester/oligocarbonaat/polycarbonaat-smelt in overgeleid 15 respectievelijk gemengd en stroomt dan, bij continue inrichtingen in tegenstroom, door de bovengenoemde inrichtingen. De hoeveelheid inert gas bedraagt ten minste 0,5 Nm³ per kg oligocarbonaat/polycarbonaat-smelt respectievelijk bij een continue werkwijze ten minste 0,5 Nm³/uur voor 1 kg difenol/koolzuurdiarylester/oligocarbonaat/polycarbonaat-smelt. Het 20 inerte gas wordt bij voorkeur voorverhit tot temperaturen van 130-400°C.

De volgens de werkwijze volgens de uitvinding verkregen polycarbonaten kunnen op bekende wijze worden gegraneerd.

De volgens de werkwijze volgens de uitvinding verkregen polycarbonaten hebben gewichtsgemiddelde molecuulgewichten \bar{M}_w (bepaald door meting 25 van de relatieve viscositeit in CH₂Cl₂ bij 25°C en een concentratie van 0,5 g in 100 ml CH₂Cl₂) van 3000 tot 200.000, bij voorkeur van 5000 tot 60.000; ze beslaan dus zowel het traject van de gewoonlijk als oligocarbonaten aangeduide produkten als van zeer groot moleculige produkten. De instelling van het desbetreffende molecuulgewicht vindt plaats via de 30 temperatuur, de hoeveelheid stikstof, alsmede de verblijftijd. Door omestering met fenolen met een hoog kookpunt, bijvoorbeeld cumylfenol, tertbutylfenol, isoocetylfenol, volgens EP 360.578 kunnen gericht andere eindstandige groepen dan de als gevolg van de koolzuurdiarylesters gevormde eindstandige groepen worden ingesteld.

35 De volgens de werkwijze volgens de uitvinding verkregen oligocarbonaten dienen bijvoorbeeld als tussenprodukten voor organische syntheses of als toevoegsels.

Door de volgens de werkwijze volgens de uitvinding verkregen thermoplastische polycarbonaten kunnen voor technisch gebruik hulpstoffen en

versterkende stoffen worden gemengd. Als zodanig kunnen onder andere worden overwogen: stabilisatoren, vloeihulpmiddelen, losmiddelen, brandwerende middelen, pigmenten, fijnverdeelde mineralen, vezelstoffen, bijvoorbeeld alkyl- en arylfosfieten, -fosfaten, -fosfanen, kleinmoleculaire carbonzuresters, halogeenverbindingen, zouten, krijt, kwartsmeel, glas- en koolstofdraden.

Voorts kunnen door de volgens de werkwijze volgens de uitvinding verkregen thermoplastische polycarbonaten ook andere polymeren worden gemengd, bijvoorbeeld polyalkenen, polyurethanen, polystyreen.

De toevoeging van deze stoffen vindt bij voorkeur plaats op gebruikelijke inrichtingen voor het gereede polycarbonaat, maar kan, afhankelijk van de eisen, in een andere trap van de werkwijze volgens de uitvinding plaatsvinden.

De volgens de werkwijze volgens de uitvinding verkregen thermoplastische polycarbonaten kunnen met gebruikelijke inrichtingen, bijvoorbeeld extrudeerinrichtingen of spuitgietinrichtingen, op gebruikelijke wijze worden verwerkt tot willekeurige gevormde lichamen, bijvoorbeeld tot foelies of platen.

De technische toepassing van deze gevormde polycarbonaatlichamen kan bijvoorbeeld plaatsvinden in de optica en in de elektrotechniek en in de bouwsector.

Voorbeelden

Voorbeeld I

In 500 ml driehalskolf met roerder, binnenthermometer en verhitbare kolom (10 cm) met brug wordt 114,15 g (0,500 mol) bisfenol A en 113,54 g (0,530 mol) difenylcarbonaat afgewogen. De inrichting wordt met een lichte stikstofstroom bevrijd van zuurstof uit de lucht en het mengsel wordt verhit tot 150°C. Nu wordt 0,00029 g ($5 \cdot 10^{-4}$ mol %) natriumfenolaat, betrokken op bisfenol A, toegevoegd in de vorm van een 1%'s oplossing in water en het gevormde fenol wordt met 100 l N₂/uur (de stikstof wordt door doorleiden door een verhitte metalen buis verhit tot de desbetreffende reactietemperatuur) door inleiden in de smelt uitgedreven respectievelijk destillatief verwijderd. De stroom inert gas wordt aansluitend door een difenylcarbonaat-smelt geleid en op deze wijze bevrijd van resthoeveelheden fenol en restmonomeren (BPA). Gelijktijdig wordt de temperatuur verhoogd tot 250°C. Na nog één uur wordt de temperatuur verhoogd tot 280°C. Na nog 2 uur krijgt men een oplosmiddelvrij polycarbonaat met een relatieve viscositeit van de oplossing van 1,243 (dichloormethaan 25°C,

5 g/l).

Voorbeeld II

Als voorbeeld I, alleen wordt 0,0039 g $N(CH_3)_4BPh_4$ ($2 \cdot 10^{-3}$ mol %) als katalysator toegepast. Men krijgt een oplosmiddelvrij polycarbonaat met een relatieve viscositeit van de oplossing van 1,283 (dichloormethaan, 25°C, 5 g/l).

Voorbeeld III

Als voorbeeld II, alleen wordt 200 l N_2 /uur door de smelt geleid. Men krijgt een oplosmiddelvrij polycarbonaat met een relatieve viscositeit van de oplossing van 1,333 (dichloormethaan, 25°C, 5 g/l).

Voorbeeld IV

7695 g (33,75 mol) bisfenol A, 7584 g (35,45 mol) difenylcarbonaat en 888 mg PPh_4BPh_4 ($4 \cdot 10^{-3}$ mol %) wordt in een 25 l roervat met destillatie-inrichting (kolom) afgewogen. Het vat wordt geïnertiseerd met stikstof en de grondstoffen worden in 15 minuten verhit tot 180°C. Bij een temperatuur van de massa van 100°C wordt de roerder ingeschakeld en 12 m³/h stikstof (de stikstof komt uit de sterk viskeuze trap van de ZSK 32) door inleiden via een bodemklep toegevoegd. Het afgesplitste fenol wordt uitgedreven respectievelijk destillatief verwijderd. De stroom inert gas wordt aansluitend door een difenylcarbonaat-smelt geleid en op deze wijze bevrijd van resthoeveelheden fenol en rest monomeren (BPA). In één uur wordt de temperatuur van 180°C verhoogd tot 250°C. De temperatuur wordt nog één uur op 280°C gehouden. Het gevormde oligocarbonaat heeft een relatieve viscositeit van de oplossing van 1,168 (dichloormethaan, 25°C, 5 g/l).

De oligocarbonaatsynthese wordt afwisselend in twee parallel ter beschikking bestaande roervaten uitgevoerd. Het doorleiden van stikstof uit de ZSK door de bodemkleppen van het roervat vindt eveneens afwisselend plaats.

Dit oligocarbonaat wordt aansluitend in een ZSK 32 met een toeren-tal van de wormas van 100 omwentelingen per minuut (temperatuur van de massa 300°C) bij een in tegenstroom geleide hoeveelheid N_2 -mengsel van 8 m³/h (verhit tot 300°C) en bij een debiet van 3 kg/h gecondenseerd. De doorgeleide stikstofstroom wordt daarna als stroom inert gas bij de bereiding van de oligocarbonaten toegepast. Men krijgt een polycarbonaat met een relatieve viscositeit van de oplossing van 1,222 (dichloorme-

9302110

thaan, 25°C, 5 g/l).

Voorbeeld V

- Als voorbeeld IV, alleen wordt gewerkt met een debiet van 2,5 kg/h.
- 5 Men krijgt een polycarbonaat met een relatieve viscositeit van de oplossing van 1,228 (dichloormethaan, 25°C, 5 g/l).

Voorbeeld VI

- Als voorbeeld IV, alleen wordt gewerkt met een debiet van 2,0 kg/h.
- 10 Men krijgt een polycarbonaat met een relatieve viscositeit van de oplossing van 1,240 (dichloormethaan, 25°C, 5 g/l).

Voorbeeld VII

- Als voorbeeld IV, alleen wordt gewerkt met een debiet van 1,5 kg/h.
- 15 Men krijgt een polycarbonaat met een relatieve viscositeit van de oplossing van 1,278 (dichloormethaan, 25°C, 5 g/l).

Voorbeeld VIII

- Als voorbeeld IV, alleen wordt gewerkt met een debiet van 1,5 kg/h bij een temperatuur van de wormas van 320°C. Men krijgt een polycarbonaat met een relatieve viscositeit van de oplossing van 1,290 (dichloormethaan, 25°C, 5 g/l).
- 20

Voorbeeld IX

- 25 Als voorbeeld VIII, alleen wordt gewerkt met een debiet van 2,0 kg/h. Men krijgt een polycarbonaat met een relatieve viscositeit van de oplossing van 1,261 (dichloormethaan, 25°C, 5 g/l).

Voorbeeld X

- 30 Als voorbeeld VIII, alleen wordt gewerkt met een debiet van 2,5 kg/h. Men krijgt een polycarbonaat met een relatieve viscositeit van de oplossing van 1,244 (dichloormethaan, 25°C, 5 g/l).

Voorbeeld XI

- 35 Het voor het wassen van de stroom inert gas toegepaste difenylcarbonaat wordt, zoals beschreven in voorbeeld I, in plaats van het verse difenylcarbonaat toegepast. Men krijgt een polycarbonaat met een relatieve viscositeit van de oplossing van 1,239 (dichloormethaan, 25°C, 5 g/l).

Voorbeeld XII

In het eerste vat van een roervatcascade, die bestaat uit drie vaten met roerder, overloop, destillatie-inrichting (in vat 1 en 2 met kolom) en stikstoftoevoer in de smelt via de bodemklep wordt met behulp
5 van een doseerpomp per uur een 150°C hete DPC/BPA/katalysator-smelt (1141,5 g BPA (5,0 mol), 1135,4 g DPC (5,3 mol), 0,0029 g natriumfenolaat ($5 \cdot 10^{-4}$ mol %)) gedoseerd. Het eerste vat is verhit tot 200°C en heeft tot
aan de overloop een inhoud van 1,3 l (komt overeen met een gemiddelde
10 verblijftijd van ongeveer 1 uur). Het tweede vat is verhit tot 250°C en
heeft een volume tot aan de overloop van 2,5 l (komt overeen met een
gemiddelde verblijftijd van ongeveer 2 uur). Deze overloop leidt naar het
derde vat, dat is verhit tot 300°C en van waaruit wordt afgesponnen. Het
volume van het vat bedraagt 2,5 l (komt overeen met een gemiddelde ver-
15 blijftijd van ongeveer 2 uur). De stikstofstroom (1,5 m³/h, verhit tot
300°C) wordt in tegenstroom van vat 3 (sterk viskeuze trap) naar vat 1
geleid en aansluitend door een difenylcarbonaatsmelt geleid en op deze
wijze bevrijd van de resthoeveelheden fenol en restmonomeren (BPA). Men
krijgt een polycarbonaat met een relatieve viscositeit van de oplossing
van 1,279 (dichloormethaan, 25°C, 5 g/l).

9302110

Conclusies

1. Werkwijze voor de bereiding van aromatische polycarbonaten in de smelt uit difenolen, koolzuurdiarylesters en eventueel vertakkingsmidde-
5 len bij temperaturen van 130°C tot 400°C en bij aanwezigheid van katalysatoren en inerte gassen, met het kenmerk, dat men de inerte gassen toepast in hoeveelheden van ten minste 0,5 Nm³ per kg oligocarbonaat/polycarbonaat-smelt per uur.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de werkwijze
10 continu in ten minste twee trappen wordt uitgevoerd en dat het inerte gas in tegenstroom van het sterker viskeuze naar het minder viskeuze polycarbonaat wordt toegevoerd respectievelijk geleid.

3. Werkwijze volgens conclusies 1 of 2, met het kenmerk, dat de stroom inert gas in een wassing met een koolzuurdiarylestersmelt wordt
15 gezuiverd van de monofenolen en restmonomeren.

4. Werkwijze volgens conclusies 1, 2 of 3, met het kenmerk, dat de met monofenolen en restmonomeren beladen koolzuurdiarylestersmelt weer als uitgangsmateriaal bij de synthese wordt toegepast.

20

xxxxxxx

9302110