



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1006858A5

NUMERO DE DEPOT : 09301391

Classif. Internat. : C08G

Date de délivrance le : 10 Janvier 1995

Le Ministre des Affaires Economiques,

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

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

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

Vu le procès verbal dressé le 15 Décembre 1993 à 14H25 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

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

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

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

INVENTEUR(S) : Haese Wilfried, Osenauerstrasse 32, D-51519 Odenthal (DE); Pakull Ralf, Am Braunsacker 80, D-50765 Köln (DE); Fennhoff Gerhard, Buschstrasse 25, D-47877 Willich (DE); Kirsch Jürgen, Völklingerstrasse 20, D-51375 Leverkusen (DE)

PRIORITE(S) 24.12.92 DE DEA 4244008

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

Bruxelles, le 10 Janvier 1995
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur

DescriptionProcédé pour la préparation de polycarbonates aliphatiques-aromatiques

L'objet de la présente invention est un procédé pour la préparation de polycarbonates aliphatiques-aromatiques dans une solution anhydre, qui se caractérise par la mise en réaction d'oligocarbonates de diphénols contenant des groupes terminaux d'esters d'acide chlorocarbonique avec des diols aliphatiques dans des solvants anhydres neutres avec dégagement d'acide chlorhydrique, éventuellement en présence de catalyseurs. Le rapport molaire de l'oligocarbonate au diol est de préférence stoechiométrique, c'est-à-dire que l'on fait réagir un groupe OH par groupe d'acide chlorocarbonique.

Eventuellement, on peut utiliser de manière conjointe des monophénols à titre d'agents de rupture de chaînes dans des quantités de 0,5 mole % à 10 moles %, de préférence de 1,5 mole % à 8 moles %, rapportées à la somme de groupes carbonate.

En outre, en utilisant des agents de rupture de chaînes, on peut utiliser de manière conjointe les agents de ramification habituels pour des polycarbonates aromatiques, c'est-à-dire en particulier des trisphénols, des tétraphénols, etc., dans des quantités de 0,05 mole % à 2 moles % rapportées à la somme des groupes carbonate.

Des agents de ramification appropriés sont également des polyalcools aliphatiques contenant 3, 4, 5, 6 groupes OH aliphatiques et plus.

- 5 L'utilisation conjointe d'agents de ramification, sans utilisation conjointe simultanée d'agents de rupture de chaînes, donne lieu à des produits réticulés qui ne sont pas souhaités dans le cadre de la présente invention.
- 10 La mise en réaction d'esters d'acide bis-chlorocarbonique de diphénoles avec des diols aliphatiques est connue (voir, par exemple, le brevet DE 971 777 (Ue1692), le document GB 808 485, le document US-PT 3 136 741, ainsi que Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, 1964, Interscience Publishers, New York, Londres, Sidney, pages 55-58, en particulier page 57).

La mise en oeuvre d'esters d'acide chlorocarbonique d'oligocarbonates aromatiques n'y est toutefois pas
20 mentionnée.

D'après le brevet US 2 964 797 (Ue1752), on connaît des feuilles d'emballage en polycarbonates, qui peuvent être constituées à partir de diphénoles et de diols aliphatiques
25 (voir colonne 1, lignes 64-68 et colonne 3, lignes 35-38 du brevet US 2 964 797). On peut également mettre en oeuvre des esters d'acide bis-chlorocarbonique de composés dihydroxylés pour la préparation de polycarbonates, la réaction ayant lieu dans des solvants inertes et dans des agents liant les
30 acides, tels que des amines tertiaires (colonne 5, lignes 30-35 du brevet US 2 964 797).

La mise en oeuvre d'esters d'acide chlorocarbonique d'oligocarbonates aromatiques n'y est toutefois pas mentionnée.

5 Dans le US-PT 3 161 615, on décrit des polycarbonates de diphénols et de diols aliphatiques. On décrit aussi bien des copolymères statistiques que des copolymères séquentiels (colonne 1, lignes 40-57 du US-PT). L'objet de la présente invention n'est toutefois pas prédécrit dans le document US-
10 PT 3 161 615.

Dans le brevet US 3 069 385, on décrit l'allongement de chaînes de polycarbonates aliphatiques-aromatiques avec du phosgène. Dans ce brevet US non plus, on ne décrit pas
15 l'objet de la présente invention.

D'après le document DE-B-1 162 559, on connaît des polycondensats mixtes séquentiels que l'on prépare à partir de blocs de polycarbonates contenant des groupes OH et à
20 partir d'esters d'acide bis-chloroformique, par exemple de polyalkylèneétherglycols ou de polyoléfines.

Dans le DE-A-2 064 095 (Le A 13 461), on mentionne le fait que, lors de la préparation de polycarbonates aromatiques à
25 partir de diphénols, on peut utiliser des glycols de manière conjointe (pages 3/4 du DE-A). On n'y fait pas mention de la mise en oeuvre d'esters d'acide chlorocarbonique d'oligocarbonates aromatiques.

30 Conformément au DE-A-2 447 349 (Le A 16 012), il est connu de faire réagir des diols aliphatiques avec des esters d'acide bis-chlorocarbonique de diphénols pour obtenir des polycarbonates (voir également Houben-Weyl, volume E20/II, pages 1443-1457, en particulier page 1447). On n'y mentionne

pas la mise en oeuvre d'esters d'acide chlorocarbonique d'oligocarbonates aromatiques.

5 Dans le DE-A-2 619 831 (Le A 16 933), on apprend que des inconvénients sont liés à la mise en réaction de polyalcools avec des esters d'acide chlorocarbonique de phénols en présence d'agents liant l'acide chlorhydrique (page 2 du DE-A). En conséquence, un procédé spécifique de transestérification y est préféré.

10

Conformément au DE-A-2 636 784 (Le A 17 025), la préparation de polyétherpolycarbonates a lieu en transformant les diols d'oxyde de polyalkylène au préalable en bisphénol-carbonates de telle sorte qu'ils contiennent des groupes terminaux 15 phénoliques que l'on soumet ensuite à une polycondensation avec d'autres diphénols d'après le procédé connu à l'interface.

A nouveau, on fait ressortir le fait que l'utilisation 20 d'esters d'acide bis-chloroformique de diols d'oxyde de polyalkylène entraîne des inconvénients (page 24, paragraphe 3 du DE-A).

D'après le DE-A-2 827 325 (Le A 18 819), on connaît la 25 préparation de polycarbonates aliphatiques-aromatiques, qui se déroule à nouveau en passant par l'étape intermédiaire du bis-diphénolcarbonate. Dans ce cas-ci également, on fait mention (page 17, avant-dernier paragraphe du DE-A) du fait que l'utilisation d'esters d'acide bis-chloroformique donne 30 lieu à des inconvénients.

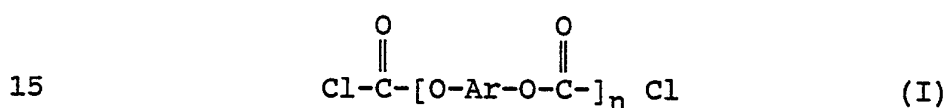
En revanche, il s'est avéré surprenant que le procédé selon l'invention, en utilisant des esters d'acide bis-chlorocarbonique d'oligocarbonates aromatiques, donne lieu à

des polycarbonates aliphatiques-aromatiques de bonne qualité et avec un bon rendement.

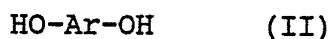
Les esters d'acide bis-chlorocarbonique à mettre en oeuvre
 5 conformément à l'invention, d'oligocarbonates aromatiques sont connus dans la littérature (voir, par exemple, le DE-B-1 212 983) ou bien on peut les obtenir d'après des procédés connus dans la littérature (voir, par exemple, le document EP 263 432).

10

Ils répondent de préférence à la formule (I)

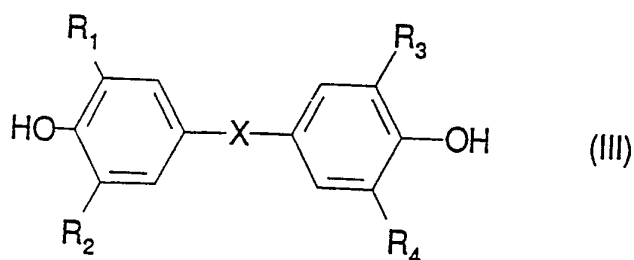


dans laquelle n représente la valeur moyenne d'une distribution et a une valeur de 4 à 20, de préférence de 5 à 10, en particulier de 6 à 8, et dans laquelle -O-Ar-O-
 20 représente un radical diphénolate contenant de 6 à 30 atomes de carbone, qui peut être mononucléaire ou polynucléaire et qui, en cas de polynucléarité, peut être relié par des ponts tels que par exemple des radicaux alkylène, des radicaux alkylidène, des radicaux cycloalkylidène, un -CO-sulfure, un
 25 oxyde ou une sulfone, ou encore par une liaison simple, et qui peut être substitué par un groupe alkyle, par un atome de chlore ou par un atome de brome. Les diphénols préférés



30

sont ceux répondant à la formule (III)



10 dans laquelle X représente un groupe alkylène en C₁-C₈, un groupe alkylidène en C₂-C₈, un groupe cycloalkylidène en C₅-C₁₀, -S- et une liaison simple, et dans laquelle R₁ à R₄ peuvent être identiques ou différents et représenter CH₃, Cl, Br ou H.

15 Des diphénols peuvent être, par exemple, l'hydroquinone, la résorcine, des dihydroxydiphényles, des bis-(hydroxyphényl)-alcanes, des bis-(hydroxyphényl)-cycloalcanes, des bis-(hydroxyphényl)-sulfures, des bis-(hydroxyphényl)-éthers, des bis-(hydroxyphényl)-cétones, des bis-(hydroxyphényl)-sulfones, des α,α'-bis-(hydroxyphényl)-diisopropylbenzènes, ainsi que leurs composés alkylés au noyau et halogénés au noyau.

25 Des diphénols préférés sont, par exemple, le 4,4'-dihydroxydiphényle, le 2,2-bis-(4-hydroxyphényl)-propane, le 2,4-bis-(4-hydroxyphényl)-2-méthylbutane, le 2,2-bis-(3-méthyl-4-hydroxyphényl)-propane, le 2,2-bis-(3-chloro-4-hydroxyphényl)-propane, le bis-(3,3-diméthyl-4-hydroxyphényl)-méthane, le 2,2-bis-(3,5-diméthyl-4-hydroxyphényl)-propane, le 2,4-bis-(3,5-diméthyl-4-hydroxyphényl)-2-méthylbutane, le 2,2-bis-(3,5-dichloro-4-hydroxyphényl)-propane, le 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hydroxyphényl)-propane, le 1,1-bis-(4-hydroxyphényl)-3,3,5-triméthylcyclohexane et le 1,1-bis-(4-hydroxyphényl)-cyclohexane.

Des diphénols particulièrement préférés sont, par exemple, le 2,2-bis-(4-hydroxyphényl)-propane, le 2,2-bis-(3,5-diméthyl-4-hydroxyphényl)-propane, le 2,2-bis-(3,5-dichloro-4-hydroxyphényl)-propane, le 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hydroxy-
5 phényl)-propane, le 1,1-bis-(4-hydroxyphényl)-cyclohexane et le 1,1-bis-(4-hydroxyphényl)-3,3,5-triméthylcyclohexane.

Les oligocarbonates (I) peuvent contenir des radicaux -Ar- aussi bien identiques que différents; par conséquent, on
10 peut trouver à leurs bases des diphénols HO-Ar-OH (II) aussi bien identiques que différents.

Des diols aliphatiques sont, par exemple, ceux contenant de 2 à 50 atomes de carbone, de manière particulièrement
15 préférée de 2 à 20 atomes de carbone, en particulier de 2 à 18 atomes de carbone, dont les radicaux alkylène peuvent être linéaires ou ramifiés et qui peuvent contenir des ponts éther ou thioéther. Des substituants OH des diols peuvent être en position α, β , en position α, γ ou en position α, ω .
20 Sont préférés, des diols en position α , .

Les radicaux alkylène des diols aliphatiques peuvent également contenir des radicaux arylène ou des radicaux cycloalkylène, des radicaux arylène préférés étant des
25 radicaux 1,4-phénylène et/ou 1,3-phénylène, et des radicaux cycloalkylène préférés étant des radicaux 1,4-cyclohexylène.

Des diols aliphatiques appropriés selon l'invention sont également des diols cycloaliphatiques contenant de
30 préférence de 5 à 10 atomes de carbone, tels que par exemple le 1,4-cyclohexanediol.

D'autres exemples pour les diols à mettre en oeuvre conformément à l'invention sont l'éthylèneglycol, le propylèneglycol-(1,2), le propylèneglycol-(1,3), le butylèneglycol-(1,4), le butylèneglycol-(1,3), le
5 butylèneglycol-(2,3), l'hexanediol-(1,6), l'octanediol-(1,8), le décanediol-(1,10), le dodécanediol-(1,12), le néopentylglycol, le cyclohexanediol, le 1,4-bis-(hydroxyméthyl)cyclohexane, le 2-méthyl-1,3-propanediol, le
10 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol, le diéthylèneglycol, le thiodiglycol, le triéthylèneglycol, le tétraéthylèneglycol, ainsi que les polyéthylèneglycols, les dipropylèneglycols, les polypropylèneglycols, le dibutylèneglycol et les polybutylèneglycols. Sont préférés, l'éthylèneglycol, le
15 propylèneglycol-(1,2), le propylèneglycol-(1,3), le butylèneglycol-(1,4), le butylèneglycol-(1,3), le butylèneglycol-(2,3) et l'hexanediol-(1,6).

Des solvants anhydres appropriés selon l'invention sont des hydrocarbures chlorés tels que par exemple le chlorure de
20 méthylène ou le chlorobenzène, des composés aromatiques tels que le toluène ou le mésitylène, ou encore l'acétone et l'acétonitrile, ainsi que des mélanges de ces solvants.

On les met en oeuvre en une quantité telle que le mélange
25 réactionnel résultant contient de 10 à 40% d'oligocarbonate.

Des catalyseurs appropriés selon l'invention sont de préférence des amines tertiaires aliphatiques et des composés hétérocycliques azotés. Des exemples sont la
30 triméthylamine, la triéthylamine, la tripropylamine, la tributylamine et encore la pyridine, la quinoléine, l'isoquinoléine, la picoline, l'acridine, la pyrazine, la pyridazine, la pyrimidine, l'oxazine, la thiazine, le benzimidazole ou l'imidazole.

En dehors des bases libres, on peut également utiliser les sels d'addition d'acide correspondants, par exemple le chlorhydrate de triméthylammonium ou l'hydrosulfate de pyridine.

5

On met en oeuvre les catalyseurs dans des quantités de 0,5 à 5% rapportées à l'oligocarbonate.

La forme de réalisation préférée de ce procédé utilise des catalyseurs dont le point d'ébullition est égal ou supérieur à celui du solvant utilisé.

Des agents de rupture de chaînes appropriés sont par exemple le phénol, des alkyl(en C₁-C₁₀)phénols tels que le p-tert.-butylphénol, le p-isooctylphénol, les chlorophénols et les bromophénols.

Des agents de ramification appropriés sont par exemple ceux qui sont mentionnés dans le EP 480 237.

20

L'acide chlorhydrique que l'on obtient lors de la préparation est chassé du mélange réactionnel sous forme gazeuse.

L'isolation des polycarbonates que l'on obtient conformément à l'invention à partir de la solution organique anhydre a lieu d'une manière connue en procédant à un lavage à des fins de neutralité et d'élimination d'électrolytes, éventuellement après dilution avec une quantité supplémentaire d'un solvant organique, puis en isolant sous forme de produit de granulation, par exemple par l'intermédiaire d'une extrudeuse d'évaporation ou bien en précipitant et en isolant les polycarbonates hors de la solution organique.

35

Les polycarbonates que l'on obtient conformément au procédé selon l'invention ont des poids moléculaires M_w (poids moyen déterminé par chromatographie sur gel après étalonnage préalable) d'au moins 9 000 à 190 000, de préférence de
5 19 000 à 65 000.

Ils possèdent un bon spectre de propriétés, notamment une bonne aptitude à l'écoulement en combinaison avec un comportement résistant.

10

Les polycarbonates que l'on obtient conformément à l'invention peuvent être très bien traités sur des machines habituelles, par exemple des extrudeuses, des machines de pulvérisation par injection, etc., à des températures de
15 250°C à 350°C, de préférence de 260°C à 300°C pour obtenir n'importe quels corps moulés, si bien que l'on peut également préparer des éléments moulés compliqués avec une précision de mesure élevée. Des éléments moulés de ce type dimensionnés avec précision sont utilisés par exemple dans
20 l'industrie électronique, mais en particulier également dans la construction aéronautique et spatiale.

Après la préparation des polycarbonates que l'on obtient conformément à l'invention, on peut encore leur incorporer
25 de manière habituelle les additifs habituels pour des polycarbonates aromatiques, tels que des stabilisants, des adjuvants d'écoulement, des plastifiants, des agents de démoulage, des matières de charge, des substances de renforcement telles que des fibres de verre, des billes en
30 verre, des fibres de carbone, le kieselgur, le kaolin, de la poudre de roche et des pigments, le traitement décrit ci-avant ayant lieu simultanément ou directement à la suite pour obtenir n'importe quels corps moulés.

Exemples

L'oligocarbonate mis en oeuvre dans les exemples ci-après, à base de Bisphénol A, est caractérisé comme suit :

5

η_{rel} :	1.077
M_w :	3.500
OH phénolique :	0,054-0,057%
Chlore saponifiable :	4,7%

10

Exemple 1

Dans un ballon à trois tubulures de 1 litre équipé d'un agitateur, d'une entrée et d'une sortie pour les gaz, ainsi que d'un réfrigérant à reflux, on introduit par pesée

15

150 g de l'oligocarbonate mentionné ci-dessus,
11,3 g d'hexanediol-1,6, 460 g de mésitylène et
2,1 ml de tributylamine.

20

Après agitation, on chauffe à 160-170°C et on maintient pendant 8 heures à cette température, tout en agitant. Après refroidissement, on lave le produit à plusieurs reprises avec de l'isopropanol et ensuite, on le sèche. On obtient un polycarbonate aromatique-aliphatique ayant une viscosité relative en solution de 1,278. La température de transition vitreuse se situe à 111°C. La matière a un poids moléculaire moyen M_w de 26.800 (chromatographie par perméation de gel).

25

Exemple 2

Dans un ballon à trois tubulures de 500 ml équipé d'un agitateur, d'une entrée et d'une sortie pour les gaz, ainsi
5 que d'un réfrigérant à reflux, on introduit par pesée

25 g de l'oligocarbonate mentionné ci-dessus,
1,44 g de butanediol-1,4, 77 g de mésitylène et
0,35 ml de tributylamine.

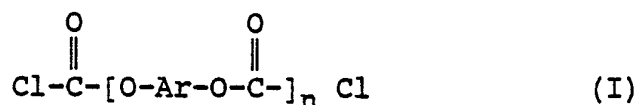
10

Après agitation, on chauffe à environ 160°C et on maintient pendant 8 heures à cette température, tout en agitant. Après refroidissement, on lave le produit à plusieurs reprises avec de l'isopropanol et ensuite, on le sèche. On obtient un
15 polycarbonate aromatique-aliphatique ayant une viscosité relative en solution de 1,245. La température de transition vitreuse se situe à 119°C.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour la préparation de polycarbonates aliphatiques-aromatiques dans une solution anhydre, caractérisé en ce qu'on fait réagir des oligocarbonates de diphénols contenant des groupes terminaux d'esters d'acide chlorocarbonique avec des diols aliphatiques dans des solvants anhydres neutres avec dégagement d'acide chlorhydrique, éventuellement en présence de catalyseurs dans des quantités de 0,5 à 5% rapportées à l'oligocarbonate, l'acide chlorhydrique obtenu étant chassé du mélange réactionnel sous forme gazeux.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir des oligocarbonates ayant la structure ci-après :



20

dans laquelle n est la valeur moyenne d'une distribution et représente une valeur de 4 à 20.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les diols aliphatiques contiennent de 2 à 50 atomes de carbone.

4. Procédé selon la revendications 3, caractérisé en ce que les diols aliphatiques contiennent de 2 à 18 atomes de carbone.

30



Office européen
des brevets

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

Numero de la demande
nationale

BO 4855
BE 9301391

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
X	FR-A-1 149 261 (BAYER) * page 1, ligne 18 - page 2, ligne 68; revendication 1; exemples * ---	1	C08G64/16 C08G64/26
X	FR-A-2 286 846 (BAYER) * page 2, ligne 16 - page 5, ligne 6; revendication 1; exemple 5A * & DE-A-24 47 349 (BAYER) -----	1	
D			
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			C08G
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		17 Juin 1994	Bourgonje, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM 1503 03.82 (POMC8)

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

**BO 4855
BE 9301391**

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

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

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

17-06-1994

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-1149261		AUCUN	
FR-A-2286846	30-04-76	DE-A- 2447349 BE-A- 834168 JP-A- 51061597	15-04-76 05-04-76 28-05-76
DE-A-2447349	15-04-76	BE-A- 834168 FR-A,B 2286846 JP-A- 51061597	05-04-76 30-04-76 28-05-76