

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Dezember 2021 (23.12.2021)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2021/254891 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 63/199 (2006.01) C08G 63/672 (2006.01)
C08G 63/64 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
C08G 63/66 (2006.01)

LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2021/065740

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Juni 2021 (11.06.2021)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
20181057.9 19. Juni 2020 (19.06.2020) EP

(71) Anmelder: **COVESTRO DEUTSCHLAND AG**
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen
(DE).

(72) Erfinder: **MEYER, Alexander**; Heinrich-Walbröhl-Weg
42, 40489 Düsseldorf (DE). **SCHULZ, Lukas Fabian**;
Heinrich-Heine-Str. 9, 32657 Lemgo (DE). **PFINGST,**
Thomas; Haferkamp 63, 47918 Tönisvorst (DE).

(74) Anwalt: **LEVPAT**; Covestro AG, Gebäude K12, 51365
Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: POLYESTER CARBONATES HAVING A DEFINED PROPORTION OF ESTER GROUPS

(54) Bezeichnung: POLYESTERCARBONATE MIT DEFINIERTEM ANTEIL AN ESTERGRUPPEN

(57) Abstract: The present invention relates to a process for preparing a polyester carbonate on the basis of diacids and at least one 1,4:3,6-dianhydrohexitol and at least one additional cycloaliphatic dihydroxy compound, to a polyester carbonate and to a molding compound and a molding body containing the polyester carbonate. The polyester carbonates according to the invention are characterized by a high proportion of bio-based structural motives and good mechanical properties and molecular weights.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polyestercarbonats ausgehend von Disäuren und mindestens einem 1,4:3,6-Dianhydrohexitol und mindestens einer weiteren cycloaliphatische Dihydroxyverbindung, ein Polyestercarbonat sowie eine Formmasse und einen Formkörper enthaltend das Polyestercarbonat. Die erfindungsgemäßen Polyester-carbonate zeichnen sich durch einen hohen Anteil an biobasierten Strukturmotiven sowie gute mechanische Eigenschaften und Molekulargewichte aus.



WO 2021/254891 A1

POLYESTERCARBONATE MIT DEFINIERTEM ANTEIL AN ESTERGRUPPEN

Die vorliegende Erfindung betrifft Copolyestercarbonate der Strukturformel (1) mit einem definierten Anteil an Estergruppen, eine Formmasse, ein Formteil sowie ein Verfahren zur Herstellung der entsprechenden Polyestercarbonate.

- 5 Es ist bekannt, dass Polyester, Polycarbonate sowie Polyestercarbonate gute Eigenschaften bezüglich Mechanik, Wärmeformbeständigkeit und Bewitterungsbeständigkeit aufweisen. Jede Polymergruppe weist in Abhängigkeit der verwendeten Monomere bestimmte Schlüsselmerkmale auf, durch die sich derartige Materialien auszeichnen. So weisen Polycarbonate insbesondere gute mechanische Eigenschaften auf, wohingegen Polyester häufig eine bessere
- 10 Chemikalienbeständigkeit zeigen. Polyestercarbonate zeigen in Abhängigkeit der gewählten Monomere Eigenschaftsprofile aus beiden genannten Gruppen.

- Der Nachteil aliphatischer Polycarbonate oder Polyestercarbonate ist häufig deren geringe Glasktemperatur. Deshalb ist es von Vorteil cycloaliphatische Alkohole als (Co)Monomere einzusetzen. Derartige cycloaliphatische Alkohole sind beispielsweise TCD-Alkohol
- 15 (Tricyclodecandimethanol; 8-(Hydroxymethyl)-3-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decanyl]methanol,), Cyclohexandiol, Cyclohexandimethanol und biobasierte Diole auf Basis von 1,4:3,6-Dianhydrohexitolen wie Isosorbid und den Isomeren Isomannid und Iosidid. Um die Glasktemperatur weiter zu erhöhen, werden häufig auch cycloaliphatische Säuren wie 1,2, 1,3 oder 1,4 Cyclohexandicarbonsäuren oder entsprechende Naphthalinderivate als (Co)Monomere eingesetzt
- 20 werden. Man erhält dann je nach Wahl der Reaktanden Polyester oder Polyestercarbonate. Diese Anmeldung betrifft Copolyestercarbonate auf Basis von 1,4:3,6-Dianhydrohexitolen wie Isosorbid bzw. den Isomeren, Furandicarbonsäuren sowie cycloaliphatische Alkohole die eine bestimmte Mengen an Estergruppen aufweisen, um verbesserte Eigenschaften zu erzielen. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Copolyestercarbonate, welches sich durch die
- 25 direkte Umsetzung der Rohstoffe auszeichnet und keine in der Handhabung herausfordernde Rohstoffe wie Phosgen benötigt.

- Polyester werden großtechnisch beispielsweise durch Umesterung entsprechender Ester-haltiger Monomere mit Diolen hergestellt. So wird der Polyester aus 1,4-Cyclohexandimethanol und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure ausgehend vom Dimethylester der Disäure hergestellt (Blend aus diesem
- 30 Polyester und Polycarbonat: Xyrex® der DuPont).

Für die Umesterungsreaktion sind Phenylester aber deutlich reaktiver als ihre aliphatischen Analoga. In EP 3026074 A1 und in EP 3248999 A1 werden Verfahren zur Herstellung von Polyestercarbonaten mit Phenylester als Zwischenschritt beschrieben. Diese werden auf Basis von Cyclohexandicarbonsäure und Isosorbid hergestellt.

Im Zuge des wachsenden Bedürfnisses nach nachhaltigen Materialien unter Beibehaltung der gewünschten Performance, rücken bio-basierte Monomere auch für Polyestercarbonate immer mehr in den Fokus. Insbesondere die bereits oben genannten 1,4:3,6-Dianhydrohexitole sind bereits kommerziell erhältlich. Ebenso kann die Furandicarbonsäure aus 5-Hydroxymethylfurfural gewonnen werden, welches wiederum aus Fructose hergestellt wird.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter dem Ausdruck „biobasiert“ verstanden, dass die betreffende chemische Verbindung zum Anmeldezeitpunkt durch einen erneuerbaren und/oder nachwachsenden Rohstoff zugänglich, erhältlich und/oder bevorzugt ein solcher erneuerbarer und/oder nachwachsender Rohstoff ist. Unter einem erneuerbaren und/oder nachwachsenden Rohstoff wird bevorzugt ein Rohstoff verstanden, welcher durch natürliche Prozesse mit einer Geschwindigkeit regeneriert wird, die mit ihrer Abbaurate vergleichbar ist (Siehe CEN/TS 16295:2012). Der Ausdruck dient insbesondere der Abgrenzung zu Rohstoffen aus fossilen Rohstoffen, erfindungsgemäß auch als petrobasiert bezeichnet. Ob ein Rohstoff biobasiert ist oder petrobasiert, kann durch die Messung von Kohlenstoffisotopen in dem Rohstoff festgestellt werden, da die relativen Mengen des Kohlenstoffisotops C14 geringer sind in fossilen Rohstoffen. Dies kann beispielsweise gemäß der ASTM D6866-18 (2018) oder der ISO16620-1 bis -5 (2015) oder der DIN SPEC 91236 2011-07 erfolgen.

Terzopoulou et al. (Materials 2017, 10, 801) beschreiben biobasierte Polyester enthaltend Furandicarbonsäure wie z.B: Poly(2-methyl-1,3-propyl-2,5-furanoat), Poly(isosorbid-2,5-furanoat) und Poly(1,4cyclohexandimethylen-2,5-furanoat). Poly(1,4-cyclohexandimethylen-2,5-furanoat) ist ein semi-kristallines Material. Jedoch sind Polymere mit amorphen Charakter wünschenswert, da sie sich insbesondere durch gute Transparenz und gute mechanische Eigenschaften auszeichnen. Poly(2-methyl-1,3-propyl-2,5-furanoat) ist zwar amorph, weist aber mit 55 °C eine deutlich zu geringe Glasstemperatur für viele technische Anwendungen auf. Poly(isosorbid-2,5-furanoat) ist ebenfalls amorph und weist eine hohe Glasstemperatur auf (157 °C), ist aber ein sehr starres unflexibles Polymer. Es ist bekannt, dass bei starren Polymerketten die Viskosität mit steigendem Molekulargewicht stark ansteigt und damit bei der Synthese der Molekulargewichtsaufbau begrenzt wird bzw. sich höhere Molekulargewichte schlecht darstellen lassen. Ferner sind aufgrund des starren Charakters der Monomere (und entsprechend der Polymerketten) die mechanischen Eigenschaften in der Regel weniger gut. Terzopoulou et al. beschreiben nicht, wie sich amorphe Polymere mit hoher Glasstemperatur und gleichzeitig guten mechanischen Eigenschaften erhalten lassen.

Wang et al. (European Polymer Journal 109 (2018) 379-390) beschreiben ebenfalls Polyester aus Furandicarbonsäure und Cyclohexandimethanol. Auch diese Materialien weisen einen

kristallinen Charakter auf. Auch die US2019/375890 A1 beschreibt Polyester umfassend Isosorbid, Furandicarbonsäure und Cyclohexandimethanol.

In der CN 110 183 633 A wird ein Polyestercarbonat offenbart, welches Isosorbid, Furandicarbonsäure und ein lineares Diol umfasst.

- 5 Liu et al. (ACS Sustainable Chem. Eng. 2019, 7, 6401-6411) beschreiben den Zielkonflikt zwischen hoher Glasstemperatur und Flexibilität von Polyestern. Starre Bausteine wie starre Cyclen in der Polymerkette erhöhen die Glasstemperatur wohingegen der Einbau von flexiblen Bausteinen – wie z.B. Cyclohexandimethanol – zur Erreichung hoher Molekulargewichte beiträgt. Die Autoren beschreiben optimierte Polyester aus starren
- 10 Bausteinen wie Furandicarbonsäure und Tetramethylcyclobutandiol sowie flexiblen Diolen wie Cyclohexandimethanol. Mit dieser Strategie lassen sich relativ hohe Molekulargewichte aber nur moderate Glasstemperaturen von ca. 100 °C erreichen. Die Autoren lassen keine Lehre erkennen, wie sich Materialien mit höheren Glasstemperaturen bei gleichzeitigem Erhalt von Kettenwachstum während der Herstellung und amorphen Charakter erhalten
- 15 lassen.

Auch die US 2019/0375890 A1 beschreibt Polyester aus Furandicarbonsäure, Isosorbid, Cyclohexandimethanol sowie Ethylenglykol. Diese Polyester weisen zwar einen amorphen Charakter auf: Jedoch bleibt die Glasstemperatur bei allen gezeigten Einstellungen unterhalb von 100 °C.

- 20 In Beispiel 6 der WO2020/085686 A1 wird ein Polyestercarbonat offenbart, welches hergestellt wird aus 0,7 mol-% Isosorbid, 0,3 mol-% Cyclohexandimethanol, 0,2 mol-% Diphenylester der Cyclohexandicarbonsäure, 0,2 mol-% Diphenylester der Terephthalsäure, 0,2 mol-% Diphenylester der Furandicarbonsäure und 0,4 mol-% Diphenylcarbonat. Damit werden insgesamt 0,6 mol-% Diphenylester von Säuren eingesetzt, was unter Annahme eines vollständigen Umsatzes zu 37,5 mol-% dieser Säuren in Bezug auf die Struktur motive von Isosorbid, Cyclohexandimethanol und aller
- 25 Säuren im resultierenden Polyestercarbonat führt. Weder die Terephthalsäure noch die Cyclohexandicarbonsäure sind biobasiert, wodurch der Gesamtanteil an biobasierten Ausgangsstoffen in diesem offenbarten Polymer optimierbar ist.

- Die einfache Herstellung von aromatischen Polyestercarbonaten ist beispielsweise in der WO
- 30 01/32742 A1 beschrieben. Dort wird eine Direktsynthese oder auch one-pot-Synthese gezeigt, das heißt, eine Synthese, bei der alle das spätere Polyestercarbonat aufbauenden Struktur motive bereits

zu Beginn der Synthese als Monomere anwesend sind. Hier werden als Monomere aromatische Dihydroxyverbindungen wie beispielsweise Bisphenol A, Carbonsäurediester und aromatische oder lineare aliphatische Disäuren eingesetzt. Dadurch, dass in diesem Dokument ausschließlich aromatische Polyestercarbonate hergestellt werden, können bei der Reaktion der Aufkondensation unter Entfernung des entstehenden Phenols Temperaturen von 300 °C verwendet werden. Die Verwendung solcher Temperaturen ist bei der Herstellung von Polyestercarbonaten mit 1,4:3,6-Dianhydrohexitolen nicht möglich, da aliphatische Diole bei dieser Temperaturbelastung eliminieren und/oder zu thermischer Zersetzung neigen. Gleichzeitig wird die hohe Temperatur jedoch benötigt, um die gewünschten hohen Molekulargewichte aufzubauen. Hier wird insbesondere die unterschiedliche Reaktivität von aliphatischen und aromatischen Diolen deutlich. Aus der Literatur ist es bekannt, dass beispielsweise Isosorbid selten komplett in ein Polymer einbaut, sondern dass je nach gewählten Reaktionsbedingungen bis zu 25 % des Isosorbids bei der Polymerisationsreaktion verloren werden. Eine Übertragung von Reaktionsbedingungen für aromatische Diole auf aliphatische Diole ist daher nicht ohne Weiteres möglich. Dies wird insbesondere auch daran ersichtlich, dass die Reaktionszeiten der Polykondensation (entspricht Verfahrensschritt (ii)) in der WO01/32742 A1 bei höheren Temperaturen deutlich länger sind als die erfindungsgemäß beobachteten.

In der noch nicht veröffentlichten Anmeldung PCT/EP2019/084847 wird eine one-pot Synthese eines Polyestercarbonats, umfassend eine cycloaliphatische Dicarbonsäure, ein Diarylcarbonat und eine aliphatische Dihydroxyverbindung, offenbart.

Die Polyestercarbonate, welche in EP 3026074 A1 und in EP 3248999 A1 beschrieben sind, weisen hohe Glastemperaturen auf. Allerdings ist die Struktur dieser Polyestercarbonate sehr starr. Dies ist insbesondere eine Folge der in die Polymerkette einkondensierten Isosorbidstruktur. Die bicyclische Teilstruktur erhöht aufgrund des starren Charakters die Glastemperatur - allerdings macht es die Polymerkette sehr unflexibel; dies kann prinzipiell zu Nachteilen führen. Park et al beschreiben, dass durch höhere Mengen Isosorbid im Polymer das Molekulargewicht sinkt (S. A. Park et al. *Polymer* **2017**, 116, 153 – 159; S.155/156). Die Autoren beschreiben, dass durch die hohe Schmelzeviskosität der Molekulargewichtsaufbau verhindert wird. Wird ein kritisches Molekulargewicht nicht erreicht, kann dies zu nicht ausreichenden mechanischen Eigenschaften führen. Dies ist insbesondere bei unflexiblen Polymerketten wichtig. Die starren Ketten benötigen ein relativ hohes Molekulargewicht, um sich verhaken zu können. Ist dies nicht der Fall resultiert ein sprödes Verhalten (kritisches Entanglement-Molekulargewicht).

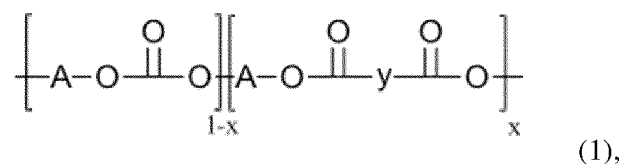
Ausgehend von diesem Stand der Technik lag der vorliegenden Erfindung daher die Aufgabe zu Grunde, ein Polyestercarbonat bereit zu stellen, welches sich durch einen hohen Anteil biobasierter

Struktur motive auszeichnet, durch eine einfache Synthese zugänglich ist, einen amorphen Charakter mit hohen Glasübergangstemperaturen und ein ausreichend hohes Molekulargewicht zur Erzielung einer guten Mechanik aufweist. Dabei wird erfindungsgemäß bevorzugt unter einem „hohen Anteil an biobasierten Struktur motiven“ ein Anteil von mindestens 55 mol-%, besonders bevorzugt 60 mol-% und insbesondere bevorzugt von mehr als 65 mol-% biobasierter Struktur motive verstanden, wobei die mol-% sich auf die Summe der eingesetzten Monomere (bis auf das Monomer, aus dem die Carbonat-Struktur resultiert (z. B. Diphenylcarbonat) beziehen. Der Begriff „einfaches Verfahren“ ist dabei insbesondere als ein Verfahren zu verstehen, welches apparativ unaufwendig ist, wenige Stufen, insbesondere Aufreinigungsstufen umfasst und/ oder somit ökonomisch und auch ökologisch vorteilhaft ist. Insbesondere soll das erfindungsgemäße Verfahren ohne in der Handhabung herausfordernde Einsatzstoffe, insbesondere von Phosgen, auskommen. Bevorzugt sollen dabei Glasübergangstemperaturen erzielt werden von größer 100 °C, besonders bevorzugt größer 110 °C und ganz besonders bevorzugt größer 120 °C. Vorzugsweise wird unter „ausreichend hohe Molekulargewichte“ ein Polymer verstanden, welches eine relative Lösungsviskosität oberhalb von 1,20 aufweist, bevorzugt 1,20 bis 1,70 und weiter bevorzugt 1,22 bis 1,65 jeweils gemessen in Dichlormethan bei einer Konzentration von 5 g/l bei 25 °C mit einem Ubbelohdeviskosimeter. Ferner sollten die erfindungsgemäßen Polyester carbonate somit über bessere Verarbeitungseigenschaften und gute, bevorzugt bessere mechanische Eigenschaften verfügen. Diese sollen insbesondere aus der ausreichend hohen Molmasse resultieren. Hohe Molekulargewichte resultieren beispielsweise durch eine bessere Oberflächen erneuerung im Herstellungsprozess.. Mit einer guten, vorzugsweise besseren Mechanik sind vorzugsweise Eigenschaften wie die Bruchdehnung, der E-Modul und/oder die Schlagzähigkeit gemeint.

Mindestens eine, bevorzugt alle der oben genannten Aufgaben wurden durch die vorliegende Erfindung gelöst. Überraschend wurde gefunden, dass die Synthese eines Polyester carbonate mindestens einer Furandicarbonsäure, mindestens einem Diarylcarbonat, mindestens einem 1,4:3,6-Dianhydrohexitol und mindestens einer weiteren cycloaliphatischen Dihydroxy-Verbindung mittels Schmelzeumesterung in einer Direktsynthese oder one-pot-Synthese, bei der alle das spätere Polyester carbonate aufbauenden Struktur motive bereits zu Beginn der Synthese als Monomere anwesend sind, möglich ist. Dabei wurde gefunden, dass die gleichen Synthesebedingungen für Terephthalsäure anstatt von Furandicarbonsäure nicht zu einem ausreichenden Molekulargewichtsaufbau führten.. Somit konnte ein Verfahren aufgefunden werden, welches ein Polyester carbonate mit einem hohen Anteil an biobasierten Struktur motiven zugänglich macht, welches besonders einfach, das heißt, apparativ unaufwendig ist, wenige Stufen, insbesondere Aufreinigungsstufen erfordert und somit ökonomisch und auch ökologisch vorteilhaft ist. Zudem wurden somit Polyester carbonate zugänglich gemacht, welche einen amorphen Charakter mit hohen

Glasübergangstemperaturen aufweisen. Insgesamt konnten somit Polyestercarbonate bereitgestellt werden, deren aufbauende Strukturelemente zum einen für eine gute Balance zwischen Starrheit und Flexibilität der Polymerketten verantwortlich sind, welche aber zum anderen insgesamt auch ein ausreichend großes Molekulargewicht aufweisen, das zu entsprechend guten mechanischen Eigenschaften wie Bruchdehnung, E-Modul und/oder Schlagzähigkeit führt. Insbesondere wurde ein Verfahren aufgefunden, bei dem das Verhältnis von Diolen (oder erfindungsgemäß auch Dihydroxy-Verbindungen) zu Säuren frei und flexibel einstellbar ist. Dadurch resultieren Polyestercarbonate, mit frei und flexibel einstellbaren Anteilen an Ester-Gruppen und Carbonat-Gruppen. Auf diese Weise sind nun Polyestercarbonate mit gezielt einstellbaren mechanischen Eigenschaften zugänglich. So werden insbesondere Polyestercarbonate bereitgestellt mit einem im Vergleich zum Stand der Technik geringerem Gehalt an Estergruppen. Umgekehrt weisen die erfindungsgemäßen Polyestercarbonate dadurch einen erhöhten Anteil an Carbonat-Gruppen auf. Diese freie Wählbarkeit der einzelnen Struktur motive führt dazu, dass ein Polyestercarbonat mit einem hohen Anteil an biobasierten Struktur motiven, amorphen Charakter mit hohen Glasübergangstemperaturen und ausreichend hohem Molekulargewicht zur Erzielung einer guten Mechanik zugänglich gemacht wurde. Es ist daher auch bevorzugt, dass das erfindungsgemäße Polyestercarbonat keinen Polyesterblock aufweist. Dabei wird erfindungsgemäß ein Polyesterblock bevorzugt so verstanden, dass mehr als 4, besonders bevorzugt mehr als 5, ganz besonders bevorzugt mehr als 10 Wiederholungseinheiten der Formel (1), welche durch die Klammer [...]_x eingerahmt sind, aufeinander folgen. Solche Polyesterblöcke schränken die zuvor beschriebene Flexibilität in Bezug auf Einstellung mechanischer Eigenschaften ein, da hier immer ein Verhältnis von Disäure zu Diol von 1:1 gewählt werden muss.

Erfindungsgemäß wird daher ein Polyestercarbonat bereitgestellt, umfassend die Strukturformel (1)

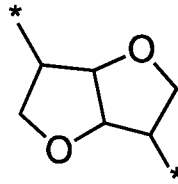


in der

A pro Wiederholungseinheit unabhängig voneinander zumindest entweder Struktureinheit (A) oder Struktureinheit (B) darstellt, wobei

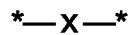
(A) für die chemische Formel (2) steht

- 7 -



(2) und

(B) für die chemische Formel (3) steht



(3),

wobei x für eine Cycloalkylen-Gruppe mit 4 bis 20, bevorzugt 5 bis 15 Kohlenstoffatomen steht und wobei das Polyestercarbonat immer die Struktureinheiten (A) und (B) umfasst,

5

y jeweils unabhängig voneinander für die chemische Formel (IV) steht



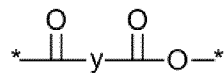
(IV),

und

$$0 < x < 1,$$

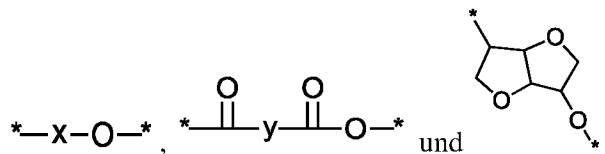
10

wobei die * jeweils die Position angeben, an der die chemischen Formeln ins Polyestercarbonat eingebunden sind, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyestercarbonat zu 5 mol-% bis 30 mol-%, bevorzugt 7 mol-% bis 25 mol-%, besonders bevorzugt 9 mol-% bis 20 mol-% aus dem



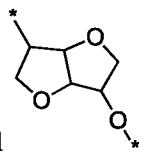
Strukturmotiv

besteht, bezogen auf die gesamte Summe der folgenden



Struktur motive

und



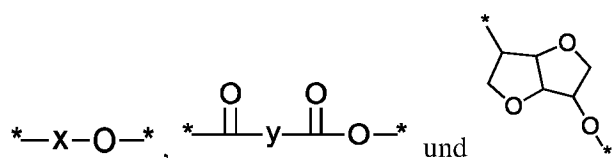
15

In der Strukturformel (1) wird der Bestandteil „A“ näher definiert. A kann entweder zumindest die Struktureinheit (A) oder Struktureinheit (B) darstellen. Dies ist unabhängig voneinander für jede Wiederholungseinheit frei wählbar. Erfindungsgemäß bezieht sich der Begriff „Wiederholungseinheit“ bevorzugt auf die entweder von durch „[...]1-x“ oder durch „[...]x“ eingerahmte Struktur. Damit umfasst die Strukturformel (1) bereits zwei unterschiedliche

20

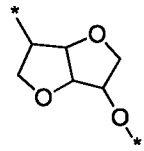
Wiederholungseinheiten, welche entweder eine Carbonatstruktur oder eine Esterstruktur zusätzlich zu A aufweisen. A stellt pro Wiederholungseinheit der Strukturformel (1) unabhängig voneinander zumindest entweder Struktureinheit (A) oder Struktureinheit (B) dar. Dabei bedeutet die Verwendung des Begriffs „zumindest“, dass A auch noch für eine weitere Struktureinheit (C) stehen kann. Jedoch umfasst das erfindungsgemäße Polyestercarbonat immer zwingend Struktureinheiten (A) und (B). Bevorzugt besteht A nur aus den Struktureinheiten (A) und (B) und umfasst keine weitere Struktureinheit (C). In diesem Fall stellt A pro Wiederholungseinheit der Strukturformel (1) unabhängig voneinander entweder Struktureinheit (A) oder Struktureinheit (B) dar. Des Weiteren ist dem Fachmann ersichtlich, dass (A) mehrere verschiedene Strukturen der Formel (2) aufweisen können. Ebenso kann (B) mehrere verschiedene Strukturen der Formel (3) aufweisen. Bevorzugt weist (A) jedoch nur eine Struktur der Formel (2) auf. Ebenso bevorzugt weist (B) jedoch nur eine Struktur der Formel (3) auf. Besonders bevorzugt weisen (A) und (B) nur eine Struktur der Formel (2) bzw. (3) auf.

Erfindungsgemäß wird zwischen einer Wiederholungseinheit, einer Struktureinheit und einem Strukturmotiv unterschieden. Dabei wird bevorzugt, wie oben bereits beschrieben, unter einer Wiederholungseinheit die Struktur verstanden, welche in Formel (1) durch die Klammern $[\dots]_{1-x}$ oder die Klammer $[\dots]_x$ eingerahmt wird. Damit umfasst Strukturformel (1) bereits zwei Wiederholungseinheiten. Sie weist zudem durch A mindestens die Struktureinheiten (A) und (B) auf. Die Struktureinheiten (A) und (B) (bzw. ggf. auch (C)) sind jeweils einmal in einer Wiederholungseinheit vorhanden. Pro Wiederholungseinheit können sie verschieden sein. Der Begriff Struktureinheit wird erfindungsgemäß bevorzugt für eine Struktur verwendet, welche an sich keine Wiederholungseinheit ist, da sie weder eine Carbonatstruktur noch eine Esterstruktur aufweist. Zudem stellt sie aber auch kein Strukturmotiv dar. Der Begriff wird daher für eine Struktur verwendet, welche kleiner ist als eine Wiederholungseinheit und ein Strukturmotiv. Erfindungsgemäß wird unter einem Strukturmotiv bevorzugt eine solche Struktur verstanden, welche sich von einem eingesetzten Monomer durch Reaktion zum Polymer ableiten lässt. Damit werden erfindungsgemäß unter einem Strukturmotiv zumindest die folgenden Strukturen verstanden:



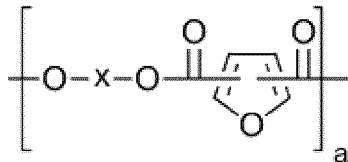
Dabei wird das erste Strukturmotiv von einem Diol abgeleitet, welches durch Reaktion in das Polymer der Strukturformel (1) eingebaut wird. Der Sauerstoff ist damit entweder Teil der Carbonat- oder Estereinheit in der Strukturformel (1). Das zweite Strukturmotiv ist auf ähnliche Weise von einer Dicarbonsäure abgeleitet. Das dritte Strukturmotiv ist ebenfalls auf ähnliche Weise von einem 1,4:3,6-Dianhydrohexitol abgeleitet.

Im Unterschied dazu weist eine Struktureinheit erfindungsgemäß somit kein Sauerstoff auf und ist somit nicht unmittelbar einem Monomer zuordbar. Struktureinheit (A) entspricht somit dem

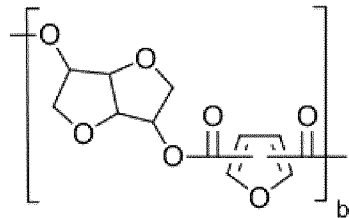


Strukturmotiv bis auf das Sauerstoffatom. Struktureinheit (B) entspricht dem Strukturmotiv $*-X-O-*$ bis auf das Sauerstoffatom.

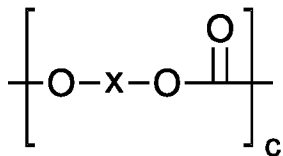
- 5 Insbesondere ist es bevorzugt, dass das erfindungsgemäße Polyestercarbonat dadurch gekennzeichnet ist, dass das Polyestercarbonat die folgenden Wiederholungseinheiten (i) bis (iv) in beliebiger Reihenfolge umfasst



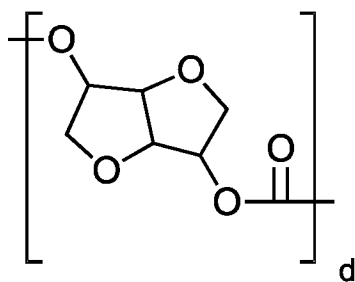
(i)



(ii)



(iii)



(iv)

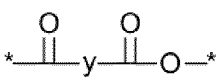
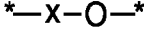
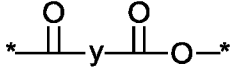
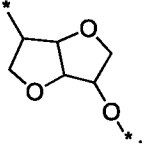
in denen a, b, c und d jeweils unabhängig voneinander für eine natürliche Zahl stehen, welche jeweils die mittlere Anzahl an Wiederholungseinheiten angibt. Auch hier werden die

Wiederholungseinheiten durch Klammern eingerahmt. Die Indices a, b, c und d stellen sich bevorzugt so ein, dass sich die erfindungsgemäße Lösungsviskosität ergibt. Es war erfindungsgemäß überraschend, dass die Zahlen a, b, c und d so hoch sind, dass ausreichend hohe Molekulargewichte erhalten wurden.

- 5 Dabei ist das erfindungsgemäße Polyestercarbonat insbesondere dadurch gekennzeichnet, dass in der Wiederholungseinheit (ii) eine unmittelbare Verknüpfung zwischen dem 1,4:3,6-Dianhydrohexitol der Furandicarbonsäure entsteht bzw. entstehen kann.

- Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, dass das Polyestercarbonat zu mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 Gew.-%, weiterhin bevorzugt zu 95 Gew.-%, ebenso
 10 bevorzugt zu 99 Gew.-% aus der Strukturformel (1) besteht, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyestercarbonats. Damit weist das erfindungsgemäße Polyestercarbonat bevorzugt nur geringe Mengen an anderen Strukturen als die in der Strukturformel (1) definierten Strukturen auf. Dabei ist es des Weiteren bevorzugt, dass das erfindungsgemäße Polyestercarbonat keine andere funktionellen
 15 Strukturen als Carbonat- und/oder Esterstrukturen aufweist. Das bedeutet, dass sich die höchstens 20 Gew.-%, bevorzugt höchstens 15 Gew.-%, besonders bevorzugt höchsten 10 Gew.-% welche nicht aus der Strukturformel (1) bestehen, bevorzugt aus anderen Diolen oder Dicarbonsäuren ableiten lassen, welche durch Einbau in das Polyestercarbonat wiederum zu Carbonat- oder Esterstrukturen
 20 führen. Erfindungsgemäß umfasst ist dabei jedoch die Tatsache, dass die Polymermoleküle jeweils noch OH-Endgruppen oder Säureendgruppen aufweisen können. Diese sind in der Regel in geringer Konzentration erfindungsgemäß vorhanden. Daher sind sie auch wenn das erfindungsgemäße Polyestercarbonat keine andere funktionellen Strukturen als Carbonat- und/oder Esterstrukturen aufweist, ebenfalls mit umfasst.

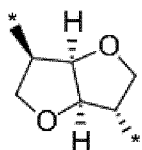
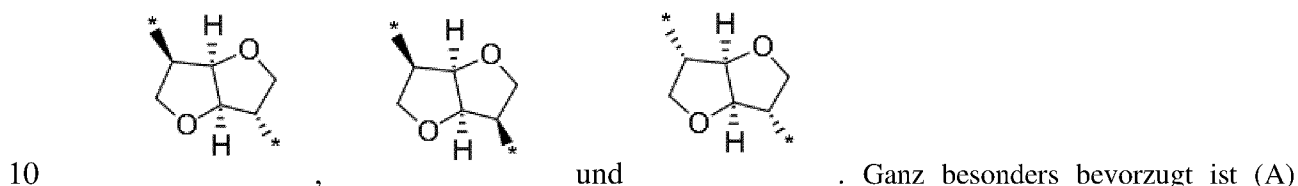
Das erfindungsgemäße Polyestercarbonat ist dadurch gekennzeichnet, dass es zu 5 mol-% bis 30 mol-%, bevorzugt 7 mol-% bis 25 mol-%, besonders bevorzugt 10 mol-% bis 20 mol-% aus dem

- 25 Strukturmotiv  besteht, bezogen auf die gesamte Summe der folgenden
 Struktur motive ,  und .

Erfindungsgemäß lässt sich im Polyestercarbonat das Verhältnis der eingesetzten Monomere mit Hydroxy-Funktionalitäten zu Dicarbonsäuren in den genannten Bereichen frei einstellen.

Je mehr Dihydroxy-Verbindungen eingesetzt werden, desto mehr Carbonatstrukturen resultieren. Je mehr Dicarbonsäure, desto mehr Esterstrukturen. Dadurch ist somit das Verhältnis von Carbonatstrukturen zu Esterstrukturen ebenfalls frei wählbar. Es hat sich gezeigt, dass dies insbesondere am erfindungsgemäßen Verfahren liegt, bei dem alle das Polyestercarbonat aufbauenden Monomere bereits zu Beginn der Synthese vorhanden sind. Dies führt somit zu Polyestercarbonaten mit gezielt einstellbaren Eigenschaften innerhalb der erfindungsgemäß gesetzten Grenzen durch die einzelnen Bestandteile des Polyestercarbonats.

Bevorzugt wird (A) ausgewählt aus mindestens einer der Strukturen

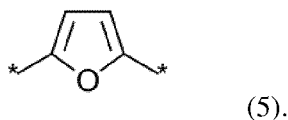


. Hierbei handelt es sich um ein Strukturmotiv, was biobasiert zugänglich ist. Somit erhöht die Anwesenheit dieser Komponente den Gesamtanteil an biobasierten Strukturmotiven im erfindungsgemäßen Polyestercarbonat.

Ebenso bevorzugt steht x in der chemischen Formel (3) für die Strukturformel (4):



Besonders bevorzugt steht y in der chemischen Formel (1) für die chemische Formel (5) steht

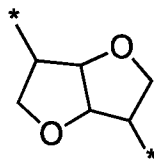


Bei dieser Struktur handelt es sich um das Strukturmotiv, welches von der 2,5-Furandicarbonsäure abgeleitet ist. Diese kann biobasiert hergestellt werden. Somit erhöht die Anwesenheit dieser

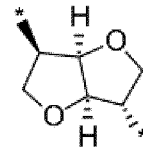
Komponente den Gesamtanteil an biobasierten Strukturmotiven im erfindungsgemäßen Polyestercarbonat.

Bevorzugt ist das erfindungsgemäße Polyestercarbonat dadurch gekennzeichnet, dass es 50 mol-% bis 75 mol-%, bevorzugt 53 mol-% bis 72 mol-%, insbesondere bevorzugt 57 mol-% bis 70 mol-% der Struktureinheit (A) und 25 mol-% bis 50 mol-%, bevorzugt 28 mol-% bis 47 mol %, insbesondere bevorzugt 30 mol-% bis 43 mol-% der Struktureinheit (B), jeweils bezogen auf die Summe der Struktureinheiten (A) und (B), umfasst. Dabei hat sich herausgestellt, dass dieses Verhältnis besonders vorteilhaft für die mechanischen Eigenschaften ist. Dabei erhöht die Struktureinheit (A) die Glasübergangstemperatur und die Struktureinheit (B) bringt der Polymerkette gleichzeitig Flexibilität.

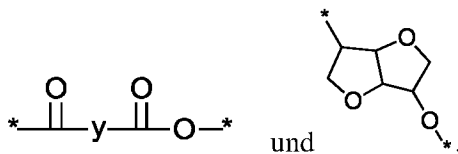
Ebenso ist es bevorzugt, dass das erfindungsgemäße Polyestercarbonat zu 40 mol-% bis 70 mol-%, bevorzugt zu 45 mol-% bis 65 mol-%, besonders bevorzugt zu 50 mol-% bis 60 mol-% aus der chemischen Formel (2)



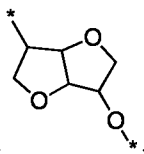
(2), besonders bevorzugt aus der chemischen Formel



besteht, bezogen auf die gesamte Summe der folgenden Struktur motive $*-X-O-*$,



und



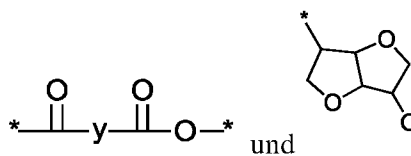
Durch diesen hohen Anteil an Formel (2) im erfindungsgemäßen Polyestercarbonat wird zum einen der Gesamtanteil an biobasierten Struktureinheiten erhöht. Gleichzeitig erhöht dieses Strukturmotiv aber auch die Glasübergangstemperatur. Damit können die erfindungsgemäßen hohen Glasübergangstemperaturen erzielt werden.

Des Weiteren ist es bevorzugt, dass das erfindungsgemäße Polyestercarbonat zu 20 mol-% bis 40 mol-%, bevorzugt zu 22 mol-% bis 38 mol-%, besonders bevorzugt zu 25 mol-% bis 35 mol-% aus der chemischen Formel (3)



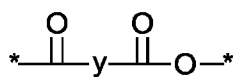
(3), besonders bevorzugt aus der chemischen Formel (4)

besteht, jeweils bezogen auf die gesamte Summe der folgenden Struktur motive $^*\text{---X---O}^*$



und $^*\text{---O---}$. Dieses Strukturmotiv verbessert insgesamt die Mechanik des erfindungsgemäßen Polyestercarbonats. Wie in der WO2020/085686 A1 gezeigt, ist diese Struktureinheit ebenfalls biobasiert zugänglich.

- 5 Zusätzlich können neben den genannten Strukturen für y auch noch Menge weitere Säuren eingesetzt werden. Diese sind bevorzugt biobasiert. Besonders bevorzugt weist y somit zusätzlich bis zu 60 mol-%, weiterhin bevorzugt bis zu 55 mol-% und ganz besonders bevorzugt bis zu 51 mol-% eine Strukturformel y1 und/oder y2 auf, jeweils bezogen auf das gesamte Strukturmotiv



- 10 $^*\text{---O---}$. Bevorzugt weist y1 keinen Cyclus auf. Besonders bevorzugt wird y1 ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 1,4-Butylen, 2,2,4-Trimethylbutylen, 2,4,4-Trimethylbutylen, 2,2,5-Trimethylbutylen, 3,3-Propylen und 3,3-Dimethylpropylen. Ganz besonders bevorzugt weist das erfindungsgemäße Polyestercarbonat zusätzlich bis zu 60 mol-%, weiterhin bevorzugt bis zu 55 mol-% und ganz besonders bevorzugt bis zu 51 mol-% 1,4-Butylen als Strukturformel y1, welche für y ausgewählt werden kann, auf, jeweils bezogen auf das gesamte

- 15 Strukturmotiv $^*\text{---O---}$. Dabei hat sich herausgestellt, dass dadurch insgesamt der Gesamtanteil an biobasierten Strukturmotiv beibehalten werden kann, insgesamt aber ein höheres Molekulargewicht und somit gute mechanische Eigenschaften, bevorzugt besser mechanische Eigenschaften erzielt werden können.

- 20 Ebenso ist es möglich, dass y2 ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus von den folgenden Dicarbonsäuren abgeleiteten Strukturen Isophthalsäure, Terephthalsäure und 2,6-Naphthalindicarbonsäure. Hierbei ist ersichtlich, dass die entstehenden Estergruppe nicht zur Struktureinheit y2 gehören. Besonders bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Polyestercarbonat jedoch keine weiteren aromatischen Strukturen, welche von aromatischen Dicarbonsäuren abgeleitet sind. Insbesondere ist es nachteilig, dass die genannten Säuren zum Anmeldezeitpunkt nicht kommerziell biobasiert zugänglich sind. Zusätzlich hat sich herausgestellt, dass beispielsweise die Terephthalsäure nicht besonders gut über das erfindungsgemäße Verfahren in das Polyestercarbonat einbaut.

Besonders bevorzugt weist das erfindungsgemäße Polyestercarbonat kein y auf, welches von einer petrobasierten Säure abgeleitet ist. Ebenso bevorzugt weist das Polyestercarbonat insgesamt keine

Wiederholungseinheit auf, welche von einer petrobasierten Säure abgeleitet ist. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, dass das Polyestercarbonat kein y aufweist, welches für Cyclohexylen steht (abgeleitet von der Cyclohexandicarbonsäure). Dies bedeutet, dass es besonders bevorzugt ist, dass das erfindungsgemäße Polyestercarbonat insgesamt keine Wiederholungseinheit aufweist, welche von Cyclohexandicarbonsäure abgeleitet ist. Diese Säure senkt den Gesamtanteil an biobasierten Strukturmotiven des Polyestercarbonats, da sie zum Anmeldezeitpunkt nicht kommerziell biobasiert zugänglich war.

Des Weiteren ist es erfindungsgemäß auch nicht ausgeschlossen, dass A zusätzlich für die Struktureinheit (C) steht. Dabei umfasst (C) aliphatische und/oder aromatische Strukturen, welche von (A) und (B) verschieden sind. Diese sind bevorzugt jedoch nur zu geringen Anteilen vorhanden. Bevorzugt ist (C) zusätzlich bis zu 20 mol-%, weiterhin bevorzugt bis zu 10 mol-% und ganz besonders bevorzugt bis zu 5 mol-% in Bezug auf die gesamte Summe der Struktureinheiten (A), (B) und (C) vorhanden. Dabei bleibt das bevorzugte definierte Verhältnis von (A) und (B) gleich. In diesen Fällen wird erfindungsgemäß bevorzugt immer noch von einem aliphatischen Polyestercarbonat gesprochen. Besonders bevorzugt weist das erfindungsgemäße Polyestercarbonat jedoch keine Struktureinheit (C) auf. Genauso ist es bevorzugt, dass das erfindungsgemäße Polyestercarbonat weder eine Struktureinheit (C) noch eine Struktureinheit y₂ aufweist. Dementsprechend ist es bevorzugt, dass A aus (A) und (B) besteht.

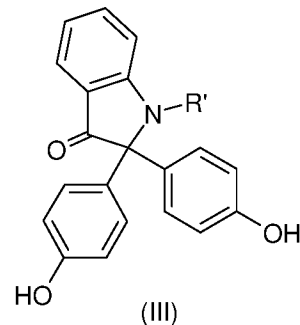
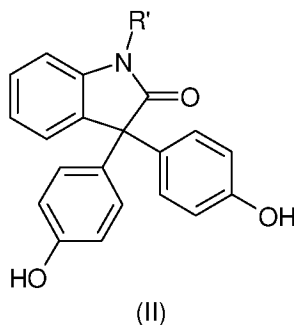
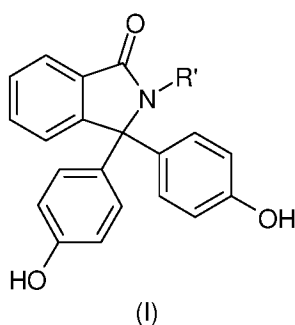
Diese zusätzlichen Struktureinheiten (C) werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus der Struktureinheit x₁, welche für x in der chemischen Formel (3) steht, wobei x₁ für eine lineare Alkylen-Gruppe mit 2 bis 22, bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, welche gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochen sein kann oder eine verzweigte Alkylen-Gruppe mit 4 bis 20, bevorzugt 5 bis 15 Kohlenstoffatomen, welche gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochen sein kann, steht. Wenn x₁ für eine lineare Alkylen-Gruppe, welche gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochen sein kann, steht, so weist diese bevorzugt 2 bis 15, besonders bevorzugt 2 bis 12, ganz besonders bevorzugt 2 bis 11, insbesondere bevorzugt 2 bis 10, weiter bevorzugt 2 bis 6 und weiter bevorzugt 3 bis 4 Kohlenstoffatome auf. Bei dem Heteroatom, welches gegebenenfalls die Alkylen-Gruppe unterbrechen kann, handelt es sich bevorzugt um Sauerstoff oder Schwefel, besonders bevorzugt um Sauerstoff. Besonders bevorzugt enthält die Alkylen-Gruppe nur ein Heteroatom oder kein Heteroatom. Ist mindestens ein Heteroatom in der Alkylen-Gruppe vorhanden, so bezieht sich die angegebene Kohlenstoffatomanzahl auf die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylen-Gruppe. Beispielsweise enthält die Gruppe –CH₂–CH₂–O–CH₂–CH₂– 4 Kohlenstoffatome. Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, dass die lineare Alkylen-Gruppe, welche gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochen ist, weniger als 12,

besonders bevorzugt weniger als 10 Kohlenstoffatome aufweist. Besonders bevorzugt weist die Alkylen-Gruppe kein Heteroatom auf.

Handelt es sich erfindungsgemäß bei x1 um eine verzweigte Alkylen-Gruppe mit 4 bis 20, bevorzugt 5 bis 15 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 5 bis 11 Kohlenstoffatomen, ganz besonders bevorzugt 5 bis 10 Kohlenstoffatomen, welche gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochen sein kann, so gelten die oben genannten Ausführungen für das Heteroatom. Bei dem Heteroatom, welches gegebenenfalls die verzweigte Alkylen-Gruppe unterbrechen kann, handelt es sich bevorzugt um Sauerstoff oder Schwefel, besonders bevorzugt um Sauerstoff. Besonders bevorzugt enthält die verzweigte Alkylen-Gruppe nur ein Heteroatom oder kein Heteroatom.

Besonders bevorzugt weist die verzweigte Alkylen-Gruppe kein Heteroatom auf. Unter dem Begriff „verzweigt“ werden die dem Fachmann bekannten Verzweigungen an aliphatischen Kohlenstoffketten verstanden. Dies bedeutet, dass die verzweigte Alkylen-Gruppe bevorzugt mindestens ein tertiäres und/oder mindestens ein quartäres Kohlenstoffatom umfasst. Es können mehr als eine Verzweigung in der verzweigten Alkylen-Gruppe vorhanden sein. Bevorzugt weisen die Verzweigungen Kettenlängen von 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt von 1 bis 4, ganz besonders bevorzugt von 1 bis 3 Kohlenstoffatomen auf. Diese Kohlenstoffatome der Verzweigungen zählen mit zur Gesamtkohlenstoffanzahl der verzweigten Alkylen-Gruppe. Dies bedeutet, dass beispielsweise eine verzweigte Alkylen-Gruppe von $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ 5 Kohlenstoffatome aufweist.

Ebenso bevorzugt werden die zusätzlichen Struktureinheiten (C) ausgewählt aus der Gruppe von Struktureinheiten, welche abgeleitet werden von den folgenden Diolen Bisphenol A, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DOD), 4,4'-Dihydroxybiphenylether (DOD-Ether), Bisphenol B, Bisphenol M, den Bisphenolen (I) bis (III)



wobei in diesen Formeln (I) bis (III) R' jeweils für C1-C4-Alkyl, Aralkyl oder Aryl, bevorzugt für Methyl oder Phenyl, ganz besonders bevorzugt für Methyl, steht. Der Ausdruck „abgeleitet von“ bedeutet erfindungsgemäß bevorzugt, dass das entsprechende Monomer über die Hydroxylgruppe

oder aber auch Säuregruppe in das entstehende Polyestercarbonat eingebracht wird entweder durch Ausbildung einer Estergruppe oder durch Ausbildung einer Carbonatgruppe.

Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, dass, wenn weitere Bausteine zur Strukturformel (1) oder in der Strukturformel (1) vorhanden sind, die zuvor definierten mol-% und Verhältnisse
5 erhalten bleiben. Die Stoffmenge des jeweils neu definierten Bausteins, kommt dann hinzu.

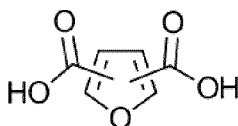
Ebenso ist es bevorzugt, dass die definierten mol-% in dem erfindungsgemäße Polyestercarbonat über ^1H -NMR bestimmt werden. Dem Fachmann ist diese Methode bekannt. Das Polyestercarbonat kann beispielsweise in CDCl_3 gelöst werden und die entsprechenden Peaks der Struktureinheiten identifiziert werden. Über die Integrale können
10 die Verhältnisse und Anteile bestimmt werden. Auf der anderen Seite sind die erfindungsgemäßen mol-% auch bestimmbar über die eingesetzten Stoffmengen und Verhältnisse der Monomere. Dabei muss angenommen werden, dass alle Monomere im gleichen Verhältnis vollständig in das Polyestercarbonat einbauen. So kann der Fachmann auch das Verhältnis im Vorhinein einstellen.

Das erfindungsgemäße Polyestercarbonat weist bevorzugt eine relative Lösungsviskosität von 1,20 bis 1,70, des weiteren bevorzugt 1,22 bis 1,65 jeweils gemessen in Dichlormethan bei einer Konzentration von 5 g/l bei 25 °C mit einem Ubbelohdeviskosimeter auf. Dem Fachmann ist die Bestimmung der relativen Lösungsviskosität mittels Ubbelohdeviskosimeter bekannt. Erfindungsgemäß wird diese bevorzugt gemäß DIN 51562-3; 1985-05 durchgeführt. Dabei werden
20 die Durchlaufzeiten des zu vermessenden Polyestercarbonats durch das Ubbelohde-Viskosimeter gemessen, um anschließend den Viskositätsunterschied zwischen Polymerlösung und seinem Lösungsmittel zu ermitteln. Dazu wird zunächst eine Kalibrierung des Ubbelohde-Viskosimeters mittels Vermessung der reinen Lösungsmittel Dichlormethan, Trichlorethylen und Tetrachlorethylen durchgeführt (dabei erfolgen immer mindestens 3 Messungen, höchstens 9 Messungen). Daraufhin
25 erfolgt die eigentliche Kalibrierung mit dem Lösungsmittel Dichlormethan. Im Anschluss wird die Polymerprobe eingewogen, in Dichlormethan gelöst und für diese Lösung dann dreimal die Durchflusszeit bestimmt. Der Mittelwert der Durchflusszeiten wird über die Hagenbach-Korrektur korrigiert und die relative Lösungsviskosität errechnet.

In einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines Polyestercarbonats, insbesondere des erfindungsgemäßen Polyestercarbonats mittels Schmelzeumesterung bereitgestellt, umfassend die Schritte

30

- (i) Reaktion zumindest mindestens einer Dicarbonsäure der Formel (IVa)



(IVa)

5 mit mindestens einem Diarylcarbonat unter Verwendung mindestens eines Katalysators und in Anwesenheit einer Mischung aus Dihydroxy-Verbindungen, umfassend (A) mindestens ein 1,4:3,6-Dianhydrohexitol und (B) mindestens eine weitere cycloaliphatische Dihydroxyverbindung, und

- (ii) weitere Aufkondensation des aus Verfahrensschritt (i) erhaltenen Gemisches zumindest unter Entfernung der bei der Kondensation abgespaltenen chemischen Verbindung.

10 Erfindungsgemäß findet in Verfahrensschritt (i) zumindest die Reaktion mindestens der Dicarbonsäure der Formel (IVa) mit mindestens einem Diarylcarbonat statt. Jedoch kann erfindungsgemäß nicht ausgeschlossen werden, dass noch weitere Reaktionen durch die Anwesenheit des mindestens einen 1,4:3,6-Dianhydrohexitol (im Folgenden auch Komponente (A)) und der mindestens einen weiteren aliphatischen Dihydroxy-Verbindung (im Folgenden auch Komponente (B)) entstehen (hier ist zu beachten, dass Komponente (A) und Komponente (B) 15 nachher zu den Struktureinheiten (A) und (B) im erfindungsgemäßen Polyester碳酸at führen). Tatsächlich konnte in Beispielen nachgewiesen werden, dass sich bereits im Verfahrensschritt (i) Oligomere bilden, welche im MALDI-ToF Massenspektrometer einen Massenabstand aufweisen, welche eine Einheit aus Komponente (A) und/oder Komponente (B) mit Carbonat (unter Verlust der beiden Hydroxy-Gruppen) entspricht. Dies bedeutet, dass in Verfahrensschritt (i) weitere Reaktionen 20 neben der Bildung des Diesters stattfinden können. Dies bedeutet jedoch erfindungsgemäß auch, dass die Reaktion sämtlicher vorhandener Dicarbonsäure der Formel (IVa) mit den stöchiometrisch entsprechenden Diarylcarbonaten nicht vollständig stattgefunden haben muss, bis Verfahrensschritt (ii) initiiert wird. Bevorzugt wird jedoch erfindungsgemäß der Verfahrensschritt (i) so lang durchgeführt, bis ein wesentliches Abklingen der Gasbildung beobachtet werden kann, und dann 25 wird erst Verfahrensschritt (ii) beispielsweise durch Anlegen eines Vakuums zur Entfernung der bei der Kondensation abgespaltenen chemischen Verbindung initiiert. Wie bereits oben ausgeführt, können die Verfahrensschritte (i) und (ii) jedoch gegebenenfalls erfindungsgemäß nicht scharf voneinander getrennt werden.

Verfahrensschritt (i)

Das erfindungsgemäße Verfahren wird als Direktsynthese oder auch one-pot-Synthese bezeichnet, da in Verfahrensschritt (i) bereits alle das spätere Polyestercarbonat aufbauenden Struktur motive als Monomere anwesend sind. Dies bedeutet bevorzugt, dass erfindungsgemäß alle cycloaliphatischen Dihydroxy-Verbindungen (in jedem Fall Komponente (A) und (B)), alle Dicarbonsäuren der Strukturformel (IVa) und auch alle Diarylcarbonate in diesem Schritt anwesend sind, selbst wenn es sich um mehr als nur jeweils die cycloaliphatischen Dihydroxy-Verbindungen der Komponenten (A) und (B), eine Dicarbonsäure der Formel (IVa) und/oder ein Diarylcarbonat handelt. Damit ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass bereits während des Verfahrensschritts (i) alle Monomere, die in Verfahrensschritt (ii) zum Polyestercarbonat aufkondensiert werden, anwesend sind. Erfindungsgemäß ebenfalls umfasst kann die Ausführungsform sein, in der ein geringer Anteil des mindestens einen Diarylcarbonats zusätzlich in Verfahrensschritt (ii) zugegeben wird. Dies kann gezielt dazu eingesetzt werden, um den OH-Endgruppengehalt des entstehenden Polyestercarbonats zu reduzieren. Ein solches Vorgehen ist beispielsweise in der JP2010077398 A beschrieben. Hierbei ist es jedoch erforderlich, dass das in geringen Mengen in Verfahrensschritt (ii) hinzugefügte mindestens eine Diarylcarbonat dem in Verfahrensschritt (i) anwesenden mindestens einem Diarylcarbonat entspricht, damit immer noch alle das spätere Polyestercarbonat aufbauenden Strukturelemente als Monomere in Verfahrensschritt (i) anwesend und keine weiteren Strukturelemente zugefügt werden. In diesem Sinne kann also immer noch von einer Direktsynthese oder one-pot-Synthese gesprochen werden.

Des Weiteren ist es erfindungsgemäß auch nicht ausgeschlossen, dass weitere aliphatischen oder aromatischen Dihydroxyverbindungen und/oder Dicarbonsäuren in Verfahrensschritt (i) vorhanden sind. Diese weiteren aliphatischen oder aromatischen Dihydroxyverbindungen sind bevorzugt jedoch nur zu geringen Anteilen vorhanden. Besonders bevorzugt sind in Verfahrensschritt (i) zusätzlich bis zu 20 mol-%, weiterhin bevorzugt bis zu 10 mol-% und ganz besonders bevorzugt bis zu 5 mol-% einer aromatischen Dihydroxy-Verbindung (Komponente (C)) in Bezug auf die gesamte Stoffmenge der eingesetzten Dihydroxy-Verbindung vorhanden. Dabei bleibt das bevorzugt definierte Verhältnis der Komponenten (A) und (B) gleich. Ebenso ist es besonders bevorzugt, dass in Verfahrensschritt (i) zusätzlich, gegebenenfalls auch zusätzlich zur aromatischen Dihydroxy-Verbindung bis zu 60 mol-%, weiterhin bevorzugt bis zu 55 mol-% und ganz besonders bevorzugt bis zu 51 mol-% einer weiteren Dicarbonsäure, besonders bevorzugt Adipinsäure in Bezug auf die gesamte Stoffmenge der eingesetzten Dicarbonsäure vorhanden ist. Besonders bevorzugt wird jedoch keine weitere aliphatische oder aromatische Dihydroxy-Verbindung in Verfahrensschritt (i) eingesetzt. Ebenso bevorzugt wird keine weitere Dicarbonsäure in Verfahrensschritt (i) eingesetzt. Genauso ist es bevorzugt, dass in Verfahrensschritt (i) weder eine weitere aliphatische oder aromatische Dihydroxy-Verbindung noch eine weitere Dicarbonsäure eingesetzt wird. Dadurch wird das

Verfahren insgesamt einfacher handhabbar, da weniger Monomere und somit weniger Einflussparameter vorhanden sind. In einer anderen Ausführungsform wird bevorzugt noch Adipinsäure in Verfahrensschritt (i) eingesetzt. Diese wird bevorzugt bis zu 60 mol-%, weiterhin bevorzugt bis zu 55 mol-% und ganz besonders bevorzugt bis zu 51 mol-% in Bezug auf die gesamte Stoffmenge der eingesetzten Dicarbonsäuren eingesetzt. Damit werden bevorzugt nur biobasierte Dicarbonsäuren in Verfahrensschritt (i) eingesetzt.

Diese zusätzlichen weiteren aliphatischen Dihydroxy-Verbindungen (Komponente (C)) weisen bevorzugt die chemische Formel (I) auf:



in der X für eine lineare Alkylen-Gruppe mit 2 bis 22, bevorzugt 2 bis 15 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, welche gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochen sein kann, oder eine verzweigte Alkylen-Gruppe mit 4 bis 20, bevorzugt 5 bis 15 Kohlenstoffatomen, welche gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochen sein kann .

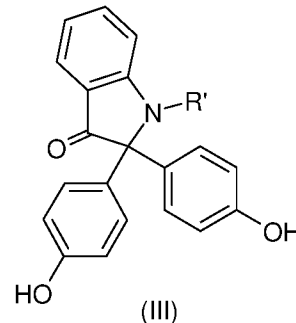
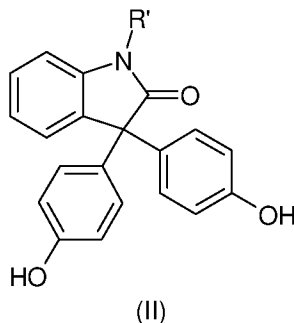
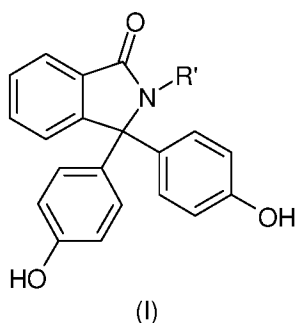
Handelt es sich erfindungsgemäß bei X um eine lineare Alkylen-Gruppe, welche gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochen sein kann, so weist diese bevorzugt 2 bis 15, besonders bevorzugt 2 bis 12, ganz besonders bevorzugt 2 bis 11, insbesondere bevorzugt 2 bis 10, weiter bevorzugt 2 bis 6 und weiter bevorzugt 3 bis 4 Kohlenstoffatome auf. Bei dem Heteroatom, welches gegebenenfalls die Alkylen-Gruppe unterbrechen kann, handelt es sich bevorzugt um Sauerstoff oder Schwefel, besonders bevorzugt um Sauerstoff. Besonders bevorzugt enthält die Alkylen-Gruppe nur ein Heteroatom oder kein Heteroatom. Ist mindestens ein Heteroatom in der Alkylen-Gruppe vorhanden, so bezieht sich die angegebene Kohlenstoffatomanzahl auf die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylen-Gruppe. Beispielsweise enthält die Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 4 Kohlenstoffatome. Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, dass die lineare Alkylen-Gruppe, welche gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochen ist, weniger als 12, besonders bevorzugt weniger als 10 Kohlenstoffatome aufweist. Besonders bevorzugt weist die Alkylen-Gruppe kein Heteroatom auf.

Handelt es sich erfindungsgemäß bei X um eine verzweigte Alkylen-Gruppe mit 4 bis 20, bevorzugt 5 bis 15 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt 5 bis 11 Kohlenstoffatomen, ganz besonders bevorzugt 5 bis 10 Kohlenstoffatomen, welche gegebenenfalls durch mindestens ein Heteroatom unterbrochen sein kann, so gelten die oben genannten Ausführungen für das Heteroatom. Bei dem Heteroatom, welches gegebenenfalls die verzweigte Alkylen-Gruppe unterbrechen kann, handelt es sich bevorzugt um Sauerstoff oder Schwefel, besonders bevorzugt um Sauerstoff. Besonders

bevorzugt enthält die verzweigte Alkylen-Gruppe nur ein Heteroatom oder kein Heteroatom. Besonders bevorzugt weist die verzweigte Alkylen-Gruppe kein Heteroatom auf. Unter dem Begriff „verzweigt“ werden die dem Fachmann bekannten Verzweigungen an aliphatischen Kohlenstoffketten verstanden. Dies bedeutet, dass die verzweigte Alkylen-Gruppe bevorzugt mindestens ein tertiäres und/oder mindestens ein quartäres Kohlenstoffatom umfasst. Es können mehr als eine Verzweigung in der verzweigten Alkylen-Gruppe vorhanden sein. Bevorzugt weisen die Verzweigungen Kettenlängen von 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt von 1 bis 4, ganz besonders bevorzugt von 1 bis 3 Kohlenstoffatomen auf. Diese Kohlenstoffatome der Verzweigungen zählen mit zur Gesamtkohlenstoffanzahl der verzweigten Alkylen-Gruppe. Dies bedeutet, dass beispielsweise eine verzweigte Alkylen-Gruppe von $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ 5 Kohlenstoffatome aufweist.

Erfindungsgemäß wird bevorzugt mindestens eine weitere aliphatische und/oder aromatische Dihydroxy-Verbindung eingesetzt.

Die aromatischen Dihydroxy-Verbindungen (Komponente (C)) werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Bisphenol A, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DOD), 4,4'-Dihydroxybiphenylether (DOD-Ether), Bisphenol B, Bisphenol M, den Bisphenolen (I) bis (III)



wobei in diesen Formeln (I) bis (III) R' jeweils für C1-C4-Alkyl, Aralkyl oder Aryl, bevorzugt für Methyl oder Phenyl, ganz besonders bevorzugt für Methyl, steht.

Diese zusätzlichen Dicarbonsäuren werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 2,2,4-Trimethyladipinsäure, 2,4,4-Trimethyladipinsäure, 2,2,5-Trimethyladipinsäure, 3,3-Dimethylglutarsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, und 2,6-Napthalindicarbonsäure. Besonders bevorzugt wird die mindestens eine zusätzliche Dicarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2,2,4-Trimethyladipinsäure, 2,4,4-Trimethyladipinsäure, 2,2,5-Trimethyladipinsäure und 3,3-Dimethylglutarsäure. Ganz besonders bevorzugt ist die eine weitere Dicarbonsäure Adipinsäure.

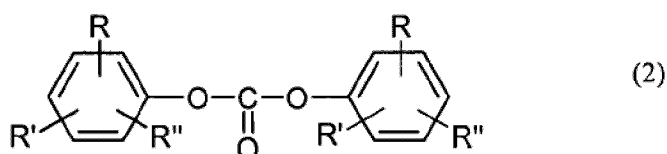
Erfindungsgemäß wird in Verfahrensschritt (i) als Komponente (A) mindestens ein 1,4:3,6-Dianhydrohexitol eingesetzt. Wie dem Fachmann bekannt ist, werden 1,4:3,6-Dianhydrohexitole in der Regel ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Isomannid, Isoidid und Isosorbid. Dabei kann es sich um ein biobasiertes Strukturelement handeln, womit alle Vorteile eines biobasierten Monomers und dem daraus resultierenden Polymer einhergehen (z. B. bessere Nachhaltigkeit, da aus nachwachsenden Rohstoffen zugänglich). Besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine 1,4:3,6-Dianhydrohexitol Isosorbid ist. Es ist bevorzugt, dass Komponente (A) aus Isosorbid besteht.

Erfindungsgemäß wird in Verfahrensschritt (i) mindestens eine weitere cycloaliphatische Dihydroxy-Verbindung (Komponente (B)) eingesetzt. Dabei ist es bevorzugt, dass Komponente (B) aus zwei weiteren cycloaliphatischen Dihydroxy-Verbindungen besteht. Ebenso ist es bevorzugt, dass Komponente (B) aus einer weiteren cycloaliphatischen Dihydroxy-Verbindungen besteht. Damit ist es insbesondere bevorzugt, dass Komponente (A) aus Isosorbid besteht und Komponente (B) aus einer weiteren cycloaliphatischen Dihydroxy-Verbindungen besteht. Gegebenenfalls kann in der Mischung aus Dihydroxy-Verbindungen noch eine Komponente (C) vorhanden sein, (siehe oben).

Besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine cycloaliphatische Dihydroxy-Verbindung (Komponente (B)) ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus 1,2-Cyclohexandiol, 1,3-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,2-Cyclohexandimethanol, 1,3-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol und beliebigen Mischungen daraus. Ganz besonders bevorzugt wird Komponente (B) ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 1,2-Cyclohexandimethanol, 1,3-Cyclohexandimethanol, 1,4-Cyclohexandimethanol. Besonders bevorzugt ist Komponente (B) 1,4-Cyclohexandimethanol.

Ebenso wird in Verfahrensschritt (i) erfindungsgemäß mindestens eine Dicarbonsäure der Formel (IVa) eingesetzt. Bevorzugt handelt es sich dabei um 2,5-Furandicarbonsäure.

Ebenso wird in Verfahrensschritt (i) erfindungsgemäß mindestens ein Diarylcarbonat eingesetzt. Dabei ist es bevorzugt, dass das mindestens eine Diarylcarbonat ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus einer Verbindung der Formel (2)



worin

R, R' und R" jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, gegebenenfalls verzweigtes C1-C34Alkyl, C7-C34-Alkylaryl, C6-C34-Aryl, eine Nitrogruppe, eine Carbonyl-enthaltende Gruppe, eine Carboxyl-enthaltende Gruppe oder eine Halogengruppe stehen. Bevorzugt sind R, R' und R" jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden und stehen für Wasserstoff, gegebenenfalls verzweigtes C1-C34Alkyl, C7-C34-Alkylaryl, C6-C34-Aryl, eine Nitrogruppe, eine Carbonyl-enthaltende Gruppe oder eine Halogengruppe. Bevorzugt handelt es sich bei dem mindestens einen Diarylcarbonat um Diphenylcarbonat, 4-tert-Butylphenyl-phenyl-carbonat, Di-(4-tert-butylphenyl)-carbonat, Biphenyl-4-yl-phenyl-carbonat, Di-(biphenyl-4-yl)-carbonat, 4-(1-Methyl-1-phenylethyl)-phenyl-phenyl-carbonat, Di-[4-(1-methyl-1-phenylethyl)-phenyl]-carbonat, Bis(methylsalicyl)carbonat, Bis(ethylsalicyl)carbonat, Bis(propylsalicyl)carbonat, Bis(2-benzoylphenylcarbonat), Bis(phenylslicyl)carbonat und/oder Bis(benzylsalicyl)carbonat. Bevorzugt handelt es sich bei dem mindestens einen Diarylcarbonat um Diphenylcarbonat, 4-tert-Butylphenyl-phenyl-carbonat, Di-(4-tert-butylphenyl)-carbonat, Biphenyl-4-yl-phenyl-carbonat, Di-(biphenyl-4-yl)-carbonat, 4-(1-Methyl-1-phenylethyl)-phenyl-phenyl-carbonat, Di-[4-(1-methyl-1-phenylethyl)-phenyl]-carbonat, Bis(2-benzoylphenylcarbonat), Bis(phenylslicyl)carbonat und/oder Bis(benzylsalicyl)carbonat. Insbesondere bevorzugt handelt es sich bei dem mindestens einen Diarylcarbonat um Diphenylcarbonat, 4-tert-Butylphenyl-phenyl-carbonat, Di-(4-tert-butylphenyl)-carbonat, Biphenyl-4-yl-phenyl-carbonat, Di-(biphenyl-4-yl)-carbonat, 4-(1-Methyl-1-phenylethyl)-phenyl-phenyl-carbonat und/oder Di-[4-(1-methyl-1-phenylethyl)-phenyl]-carbonat. Besonders bevorzugt ist das mindestens eine Diarylcarbonat Diphenylcarbonat.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird in Verfahrensschritt (i) Isosorbid als Komponente (A), 1,4-Cyclohexandimethanol als Komponente (B), Diphenylcarbonat als Diarylcarbonat und 2,5-Furandicarbonsäure als Dicarbonsäure der Formel (IVa) eingesetzt. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, dass Adipinsäure als weitere Dicarbonsäure eingesetzt wird. In dieser Ausführungsform ist es bevorzugt, dass keine weiteren Monomere eingesetzt werden.

Des Weiteren ist in Verfahrensschritt (i) erfindungsgemäß mindestens ein Katalysator vorhanden. Dabei handelt es sich bevorzugt um eine anorganische Base und/oder einen organischen Katalysator. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem mindestens einen Katalysator um eine anorganische oder organische Base mit einem pK_B -Wert von höchstens 5.

Ebenso ist es bevorzugt, dass die mindestens eine anorganische Base oder der mindestens eine organische Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Lithium-, Natrium-, Kalium-,

- Cäsium-, Calcium-, Barium-, Magnesium-, -hydroxide, -carbonate, -halogenide, -phenolate, -diphenolate, -fluoride, -acetate, -phosphate, -hydrogenphosphate, -boranate, Tetramethylammoniumhydroxid, Tetramethylammoniumacetat, Tetramethylammoniumfluorid, Tetramethylammoniumtetraphenylboranat, Tetraphenylphosphoniumfluorid, Tetraphenylphosphoniumtetraphenylboranat, Dimethyldiphenylammoniumhydroxid, Tetraethylammoniumhydroxid, Cethyltrimethylammoniumtetraphenylboranat, Cethyltrimethylammoniumphenolat, Diazabicycloundecen (DBU), Diazabicyclononen (DBN), 1,5,7-Triazabicyclo-[4,4,0]-dec-5-en, 7-Phenyl-1,5,7-triazabicyclo-[4,4,0]-dec-5-en, 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo-[4,4,0]-dec-5-en, 7,7'-Hexylidendi-1,5,7-triazabi-cyclo-[4,4,0]-dec-5-en, 7,7'-Decylidendi-1,5,7-triazabicyclo-[4,4,0]-dec-5-en, 7,7'-Dodecyliden-di-1,5,7-tri-aza-bicyclo-[4,4,0]-dec-5-en, die Phosphazen-Base P1-t-Oct (tert.-Octyl-imino-tris-(dimethylamino)-phosphoran), die Phosphazen-Base P1-t-Butyl (tert.-Butyl-imino-tris-(dimethylamino)-phosphoran) und 2-tert.-Butylimino-2-diethylamino-1,3-dimethyl-perhydro-1,3,2-diaza-2-phos-phoran (BEMP). Es können auch beliebige Mischungen eingesetzt werden.
- Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem mindestens einem Katalysator um eine organische Base, bevorzugt die oben genannten, ganz besonders bevorzugt um Alkylamine, Imidazol(derivate), Guanidinbasen wie Triazabicyclodecen, DMAP und entsprechende Derivate, DBN und DBU, am bevorzugsten DMAP. Diese Katalysatoren bringen insbesondere den Vorteil, dass sie im erfindungsgemäßen Verfahrensschritt (ii) mit der bei der Kondensation abgespaltenen chemischen Verbindung beispielsweise durch Vakuum abgetrennt werden können. Dies bedeutet, dass das resultierende Polyestercarbonat nur einen geringen Gehalt bis gar keinen Katalysator mehr enthält. Dies bringt insbesondere den Vorteil, dass keine anorganischen Salze, welche beispielsweise immer über eine Route, bei der Phosgen verwendet wird, anfallen, im Polymer vorhanden sind. Es ist bekannt, dass solche Salze die Stabilität des Polyestercarbonats negativ beeinflussen können, da die Ionen katalytisch bei entsprechender Degradation wirken können.
- Der mindestens eine Katalysator wird bevorzugt in Mengen von 1 bis 5000 ppm, vorzugsweise 5 bis 1000 ppm und besonders bevorzugt 20 bis 200 ppm, bezogen auf 1 Mol der cycloaliphatischen Dicarbonsäure, eingesetzt.
- In einer anderen Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in Verfahrensschritt (i) in Anwesenheit mindestens eines ersten Katalysators und / oder eines zweiten Katalysators durchgeführt wird und die Aufkondensation in Verfahrensschritt (ii) mindestens in Anwesenheit des ersten Katalysators und des zweiten Katalysators durchgeführt wird, wobei der erste Katalysator mindestens eine tertiäre Stickstoffbase ist, der zweite Katalysator mindestens eine basische Verbindung, bevorzugt ein basisch wirkendes Alkalimetallsalz ist und

wobei der Anteil der Alkalimetallkationen in Verfahrensschritt (ii) 0,0008 bis 0,0050 Gew.-%, bezogen auf alle im Verfahrensschritt (i) eingesetzten Komponenten, beträgt.

Damit ist in dieser Ausführungsform ein erster Katalysator und / oder ein zweiter Katalysator anwesend in Verfahrensschritt (i) anwesend.

- 5 Bei dem erstem Katalysator handelt es sich um eine tertiäre Stickstoffbase. Bevorzugt ist dieser erste Katalysator ausgewählt aus von Guanidin abgeleiteten Basen, 4-Dimethylaminopyridin (DMAP), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en, Hexamethylphosphorimidtriamid, 1,2 Dimethyl-1,4,5,6-tetrahydropyridin, 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclodec-5-en, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
- 10 (DBU), DBN, Ethylimidazol, N,N-Di-isopropyl ethylamin (Hünigs Base), Pyridin, TMG sowie Mischungen dieser Substanzen. Weiter bevorzugt wird der erste Katalysator ausgewählt aus Guanidin abgeleiteten Basen, 4-Dimethylaminopyridin (DMAP), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en. Besonders bevorzugt wird 4-Dimethylaminopyridin eingesetzt.
- 15 Der erste Katalysator wird bevorzugt in einer Menge von 0,002 bis 0,10 Gew.-%, weiter bevorzugt in einer Menge von 0,005 bis 0,050 Gew, besonders bevorzugt in einer Menge von 0,008 bis 0,030 Gew, jeweils bezogen auf alle im Verfahrensschritt (i) eingesetzten Komponenten.
- Es ist bevorzugt, dass der zweite Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus anorganischen oder organischen Alkalisalzen und anorganischen oder organischen Erdalkalisalzen.
- 20 Weiterhin bevorzugt, handelt es sich bei den in Verfahrensschritt (ii) enthaltenen Alkalimetallkationen um Lithiumkationen, Kaliumkationen, Natriumkationen, Cäsiumkationen und Mischungen daraus.
- Der eingesetzte zweite Katalysator ist das organische oder anorganische Alkali- oder Erdalkalisalz bevorzugt einer schwachen Säure (pKs zwischen 3 und 7 bei 25 °C). Geeignete schwache Säuren
- 25 sind z.B. Carbonsäuren, bevorzugt C2- C22 Carbonsäuren, wie Essigsäure, Propionsäure, Ölsäure, Stearinsäure, Laurinsäure, Benzoesäure, 4-Methoxybenzoesäure, 3-Methylbenzoesäure, 4-tert.-Butylbenzoesäure, p-Toluolensäure, 4-Hydroxybenzoesäure, Salicylsäure, Teilester von Polycarbonsäuren, wie z.B. Monoester von Bernsteinsäure, verzweigte aliphatische Carbonsäuren, wie 2,2-Dimethylpropansäure, 2,2-Dimethylpropanolensäure, 2,2-Dimethylbutansäure, 2-Ethylhexansäure. Ebenso ist es aber auch möglich, dass das organische oder anorganische Alkali-
- 30 oder Erdalkalisalz einer starken Säure wie zum Beispiel Salzsäure eingesetzt wird.

Geeignete organische und anorganische Salze sind oder sind abgeleitet von Natriumhydrogencarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Lithiumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat, Lithiumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumacetat, Kaliumacetat, Lithiumacetat, Natriumstearat, Kaliumstearat, Lithiumstearat, Natriumoleat, Lithiumoleat, Kaliumoleat, Natriumbenzoat, Kaliumbenzoat, Lithiumbenzoat, Dinatrium-, Dikalium-, und Dilithiumsalze von BPA. Ferner können Calciumhydrogencarbonat, Bariumhydrogencarbonat, Magnesiumhydrogencarbonat, Strontiumhydrogencarbonat, Calciumcarbonat, Bariumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Strontiumcarbonat, Calciumacetat, Bariumacetat, Magnesiumacetat, Strontiumacetat, Calciumstearat, Bariumstearat, Magnesiumstearat und entsprechende Oleate eingesetzt werden. Weiterhin können entsprechende Salze von Phenolen, insbesondere von Phenol eingesetzt werden. Diese Salze können einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden.

Der zweite Katalysator ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natriumhydroxid, Lithiumhydroxid, Natriumphenolat, Lithiumphenolat, Natriumbenzoat, Lithiumbenzoat, Lithiumchlorid, Lithiumacetylacetonat und Cäsiumcarbonat sowie Mischungen dieser Substanzen. Besonders bevorzugt werden Natriumphenolat, Lithiumphenolat, Natriumhydroxyd, Lithiumhydroxyd, Natriumbenzoat, Lithiumbenzoat, Lithiumchlorid und/oder Lithiumacetylacetonat eingesetzt. Lithiumchlorid wird bevorzugt als wässrige Lösung eingesetzt, beispielsweise in Form einer 15-%igen Lösung.

Es wurde festgestellt, dass das molare Verhältnis aller in Verfahrensschritt (i) anwesenden Dihydroxy-Verbindungen zu allen in Verfahrensschritt (i) anwesenden Dicarbonsäuren vor der Reaktion in Verfahrensschritt bevorzugt (i) 1:0,4 bis 1:0,005, weiter bevorzugt 1:0,3 bis 1:0,015 und ganz besonders bevorzugt 1:0,2 bis 1:0,05 beträgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass Kohlenstoffdioxid während des Verfahrens freigesetzt wird. Erfindungsgemäß wird in Verfahrensschritt (i) bevorzugt Kohlenstoffdioxid abgespalten (siehe Reaktionsschema oben). Diese Verfahrensweise erlaubt eine schnelle Reaktion unter geringer Temperaturbelastung.

Des Weiteren umfasst der erfindungsgemäße Verfahrensschritt (i) bevorzugt mindestens einen, besonders bevorzugt alle der folgenden Schritte (ia) bis (ic):

(ia) Aufschmelzen aller in Verfahrensschritt (i) anwesenden Komponenten, also mindestens der mindestens einen Dicarbonsäure der Formel (IVa), des mindestens einen Diarylcarbonats und zumindest der Komponenten (A) und (B) in Anwesenheit des mindestens einen Katalysators. Dies erfolgt bevorzugt unter Schutzgasatmosphäre, bevorzugt unter Stickstoff und/oder Argon. Bevorzugt erfolgt der Schritt (ia) in Abwesenheit eines Lösungsmittels. Der Begriff „Lösungsmittel“ ist in

diesem Zusammenhang dem Fachmann bekannt. Erfindungsgemäß wird unter dem Begriff „Lösungsmittel“ bevorzugt eine Verbindung verstanden, die in keinem der Verfahrensschritte (i) und (ii) eine chemische Reaktion eingeht. Ausgenommen sind solche Verbindungen, welche durch die Reaktion entstehen (beispielsweise Phenol, wenn Diphenylcarbonat als das mindestens eine Diarylcarbonat eingesetzt wird). Selbstverständlich kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Ausgangsverbindungen Spuren von Lösungsmitteln enthalten. Dieser Fall soll erfindungsgemäß bevorzugt umfasst sein. Jedoch wird erfindungsgemäß bevorzugt ein aktiver Schritt der Zugabe eines solchen Lösungsmittels vermieden.

(ib) Erhitzen des Gemisches, bevorzugt der aus Schritt (ia) erhaltenen Schmelze. Dabei können Schritt (ia) und Schritt (ib) auch überlappen, da zur Erzeugung einer Schmelze in Schritt (ia) ebenfalls ein Erhitzen notwendig sein kann. Das Erhitzen erfolgt bevorzugt zunächst auf 150 °C bis 180 °C.

(ic) Reaktion des Gemisches, bevorzugt des aus Schritt (ib) erhaltenen Gemisches unter Einbringung von Mischenergie, bevorzugt durch Rühren. Auch hier kann der Schritt (ic) mit dem Schritt (ib) überlappen, da durch das Erhitzen bereits die Reaktion des Gemisches initiiert werden kann. Bevorzugt ist die Schmelze dabei bereits durch Schritt (ib) unter Normaldruck auf Temperaturen zwischen 150 und 180 °C aufgeheizt. Je nach gewähltem Katalysator kann die Temperatur im Bereich 160 – 200 °C belassen werden. Alternativ wird die Temperatur in Schritt (ic) schrittweise – je nach beobachteter Reaktivität – auf 200°C – 300 °C, bevorzugt 210 – 260 °C, insbesondere bevorzugt 215 – 240 °C erhöht. Die Reaktivität kann über die Gasentwicklung auf dem Fachmann bekannte Weise abgeschätzt werden. Prinzipiell sind auch höhere Temperaturen in diesem Schritt möglich, jedoch kann es bei höheren Temperaturen zu Nebenreaktionen kommen (z.B. Verfärbungen). Daher sind höhere Temperaturen weniger bevorzugt. Man rührt solange unter Normaldruck, bis die Gasentwicklung im Wesentlichen stoppt. Erfindungsgemäß ist es möglich, dass unter diesen Bedingungen der durch die Reaktion der mindestens einen Carbonsäure mit dem mindestens einen Diarylcarbonat entstehende Arylalkohol (beispielsweise Phenol bei der Verwendung von Diphenylcarbonat) bereits teilweise mit entfernt wird.

Ebenso wurde erfindungsgemäß beobachtet, dass mindestens eine der Dihydroxyverbindung (A) und/oder (B) ebenfalls zu diesem Zeitpunkt schon Reaktionen eingegangen ist. So konnten Oligomere, umfassend Carbonateinheiten aus der Reaktion der mindestens einen der Dihydroxy-Verbindung (A) und/oder (B) mit dem mindestens einen Diarylcarbonat und/oder Estereinheiten aus der Reaktion der mindestens einen der Dihydroxy-Verbindung (A) und/oder (B) mit der mindestens einen Dicarbonsäure nachgewiesen werden.

5 Daher ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass das aus Verfahrensschritt (i) erhaltene Gemisches vor Durchführung des Verfahrensschritts (ii) Oligomere, umfassend Carbonateinheiten aus der Reaktion mindestens einer der Dihydroxy-Verbindung (Komponente (A) und/oder (B)) mit dem mindestens einen Diarylcarbonat und/oder Estereinheiten aus der Reaktion mindestens einer der Dihydroxy-Verbindung (Komponente (A) und/oder (B)), umfasst.

Die Reaktionszeit in Schritt (ic) hängt von der Menge der Einsatzstoffe ab. Bevorzugt liegt die Reaktionszeit des Schritts (ic) zwischen 0,5 h bis 24 h, bevorzugt zwischen 0,75 h und 5 h und insbesondere bevorzugt zwischen 1 h und 3 h. Dabei ist es bevorzugt, die Reaktionszeit so zu wählen, dass die Gasentwicklung im Wesentlichen nachgelassen hat (siehe Reaktionsschema oben).

10 Erfindungsgemäß ist es bevorzugt, dass das molare Verhältnis der Summe aller in Verfahrensschritt (i) anwesenden Dihydroxy-Verbindungen und aller in Verfahrensschritt (i) anwesenden Dicarbonsäuren zu allen in Verfahrensschritt (i) anwesenden Diarylcarbonaten vor der Reaktion in Verfahrensschritt (i) 1:0,4 bis 1:1,6, bevorzugt 1:0,5 bis 1:1,5, weiterhin bevorzugt, 1:0,6 bis 1:1,4, besonders bevorzugt 1:0,7 bis 1:1,3, insbesondere bevorzugt 1:0,8, bis 1:1,2 und ganz besonders
15 bevorzugt 1:0,9 bis 1: 1,1 beträgt. Der Fachmann ist in der Lage, entsprechende optimal geeignete Verhältnisse je nach Reinheit der Ausgangssubstanzen auszuwählen.

Verfahrensschritt (ii)

In Verfahrensschritt (ii) erfolgt die weitere Aufkondensation des aus Verfahrensschritt (i) erhaltenen Gemisches zumindest unter Entfernung der bei der Kondensation abgespaltenen chemischen
20 Verbindung. Unter dem Ausdruck „weitere“ Aufkondensation ist erfindungsgemäß zu verstehen, dass in Verfahrensschritt (i) zumindest teilweise bereits eine Kondensation stattgefunden hat. Dabei handelt es sich bevorzugt um die Reaktion der mindestens einen cycloaliphatischen Dicarbonsäure mit dem mindestens einen Diarylcarbonat unter Abspaltung eines Arylalkohols. Bevorzugt hat jedoch auch schon eine weitere Kondensation hin zu Oligomeren stattgefunden (siehe dazu
25 Verfahrensschritt (i)).

Wenn im Verfahrensschritt (i) nur der erste Katalysator oder nur der zweite Katalysator eingesetzt wurde, so wird der im Verfahrensschritt (i) nicht eingesetzte Katalysator im Verfahrensschritt (ii) hinzugefügt.

Der Anteil der Alkalimetallkationen in Verfahrensschritt (ii) beträgt bevorzugt 0,0009 bis 0,0005 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,0010 bis 0,0045 Gew.-%, jeweils bezogen auf alle im
30 Verfahrensschritt (i) eingesetzten Komponenten.

In bevorzugter Ausführungsform sind der erste Katalysator und der zweite Katalysator in Verfahrensschritt (i) anwesend.

Es ist auch möglich, in Verfahrensschritt (i) eine Teilmenge des ersten Katalysators und / oder eine Teilmenge des zweiten Katalysators einzusetzen und dann den jeweiligen Rest in Verfahrensschritt (ii).

Bevorzugt wird aber in Verfahrensschritt (i) die Gesamtmenge des ersten und / oder des zweiten Katalysators eingesetzt. Am meisten bevorzugt wird in Verfahrensschritt (i) die Gesamtmenge beider Katalysatoren eingesetzt.

Der Begriff „Kondensation“ ist dem Fachmann bekannt. Bevorzugt wird hierunter eine Reaktion verstanden, bei der sich zwei Moleküle (des gleichen Stoffes oder verschiedener Stoffe) zu einem größeren Molekül vereinigen, wobei ein Molekül einer chemisch einfachen Substanz abgespalten wird. Diese bei der Kondensation abgespaltene Verbindung wird in Verfahrensschritt (ii) entfernt. Dabei ist es bevorzugt, dass die bei der Kondensation abgespaltenen chemischen Verbindung in Verfahrensschritt (ii) mittels Vakuum entfernt wird. Demgemäß ist es bevorzugt, dass das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass während der Reaktion in Verfahrensschritt (i) die flüchtigen Bestandteile, welche einen Siedepunkt unterhalb des in Verfahrensschritt (i) gebildeten cycloaliphatischen Diesters, des Gemischs an Dihydroxy-Verbindung und unterhalb des mindestens einen Diarylcarbonats aufweisen, gegebenenfalls unter schrittweiser Reduzierung des Drucks abgetrennt werden. Eine schrittweise Abtrennung wird dabei bevorzugt gewählt, wenn unterschiedliche flüchtige Bestandteile abgetrennt werden. Ebenso bevorzugt wird eine schrittweise Abtrennung gewählt, um eine möglichst vollständige Abtrennung des oder der flüchtigen Bestandteils/e zu gewährleisten. Bei den flüchtigen Bestandteilen handelt es sich um die bei der Kondensation abgespaltenen chemischen Verbindung bzw. Verbindungen.

Eine schrittweise Absenkung des Drucks kann z.B. derart erfolgen, dass sobald die Kopftemperatur fällt der Druck gesenkt wird, um eine kontinuierliche Entfernung der bei der Kondensation abgespaltenen chemischen Verbindung zu gewährleisten. Wenn ein Druck von 1 mbar, bevorzugt <1mbar erreicht ist, wird weiterhin kondensiert, bis die gewünschte Viskosität erreicht ist. Dies kann z.B. durch Drehmomentkontrolle erfolgen d.h. die Polykondensation wird bei Erreichen des gewünschten Drehmoments des Rührers abgebrochen.

Die Abtrennung des Kondensationsproduktes in Verfahrensschritt (ii) erfolgt bevorzugt bei Temperaturen von 200 °C bis 280 °C, besonders bevorzugt 210 °C bis 260 °C und insbesondere bevorzugt 220 °C bis 250 °C. Weiterhin bevorzugt beträgt das Vakuum bei der Abtrennung 500 mbar bis 0,01 mbar. Insbesondere ist es bevorzugt, dass die Abtrennung schrittweise durch Reduktion des

Vakuums erfolgt. Ganz besonders bevorzugt beträgt das Vakuum in der letzten Stufe 10 mbar bis 0,01 mbar.

5 , Das erfindungsgemäße Polyestercarbonat kann als solches zu Formkörpern aller Art verarbeitet werden. Es kann auch mit anderen Thermoplasten und/oder Polymeradditiven zu thermoplastischen Formmassen verarbeitet werden. Die Formmassen und Formkörper sind weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung.

Die Polymeradditive werden bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Flammenschutzmitteln, Antidrippingmitteln, Flammschutzsynergisten, Rauchinhibitoren, Gleit- und Entformungsmitteln, Nukleiermitteln, Antistatika, Leitfähigkeitsadditiven, Stabilisatoren (z.B. Hydrolyse-, 10 Wärmealterungs- und UV-Stabilisatoren sowie Umesterungsinhibitoren), Fließfähigkeitspromotoren, Phasenverträglichkeitsvermittlern, Farbstoffen und Pigmenten, Schlagzähigkeitsmodifikatoren sowie Füll- und Verstärkungstoffen.

Die thermoplastischen Formmassen können beispielsweise hergestellt werden, indem man das Polyestercarbonat und die weiteren Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen 15 von bevorzugt 200°C bis 320°C, in üblichen Aggregaten wie beispielsweise Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert. Dieser Prozess wird im Rahmen dieser Anmeldung allgemein als Compoundieren bezeichnet.

Unter Formmasse wird also das Produkt verstanden, das erhaltend wird, wenn die Bestandteile der Zusammensetzung schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert werden.

20 Die Formkörper aus dem erfindungsgemäßen Polyestercarbonat oder den das Polyestercarbonat enthaltenden thermoplastischen Formmassen können beispielsweise durch Spritzguss, Extrusion und Blasformverfahren hergestellt werden. Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Tiefziehen aus zuvor hergestellten Platten oder Folien.

25

BeispieleVerwendete Materialien:

Diphenylcarbonat: Diphenylcarbonat, 99,5 %, CAS 102-09-0; Acros Organics, Geel, Belgien, abgekürzt als DPC

- 5 4-Dimethylaminopyridin: 4-(Dimethylaminopyridin; $\geq 98,0$ %; purum; CAS 1122-58-3; Sigma-Aldrich, München Deutschland, abgekürzt als DMAP

Isosorbid: Isosorbid (CAS: 652-67-5), 99,8 %, Polysorb PS A; Roquette Freres (62136 Lestrem, Frankreich); abgekürzt als ISB

Lithiumhydroxid-monohydrat (CAS: 1310-66-3); $>99,0$ %; Sigma- Aldrich

- 10 1,4-Cyclohexandimethanol: CAS: 105-08-8, Aldrich 99% (abgekürzt als CHDM)

Adipinsäure: Sigma-Aldrich ; CAS:124-04-9 ; 99%

Terephthalsäure: Bernd Kraft ; CAS: 100-21-0; Chargen Nr.: 19040245; "zur Synthese"

Furandicarbonsäure: abcr; CAS: 3238-40-2; lot: 1427213

Analytische Methoden:

- 15 Lösungsviskosität

Bestimmung der Lösungsviskosität: Die relative Lösungsviskosität (η_{rel} ; auch als η_{rel} bezeichnet) wurde in Dichlormethan bei einer Konzentration von 5 g/l bei 25 °C mit einem Ubbelohdeviskosimeter bestimmt. Die Bestimmung erfolgte nach DIN 51562-3; 1985-05. Dabei werden die Durchlaufzeiten des zu vermessenden Polyestercarbonats durch das Ubbelohde-
20 Viskosimeter gemessen, um anschließend den Viskositätsunterschied zwischen Polymerlösung und seinem Lösungsmittel zu ermitteln. Dazu wird zunächst eine Kalibrierung des Ubbelohde-Viskosimeters mittels Vermessung der reinen Lösungsmittel Dichlormethan, Trichlorethylen und Tetrachlorethylen durchgeführt (dabei erfolgen immer mindestens 3 Messungen, höchstens 9 Messungen). Daraufhin erfolgt die eigentliche Kalibrierung mit dem Lösungsmittel Dichlormethan.
25 Im Anschluss wird die Polymerprobe eingewogen, in Dichlormethan gelöst und für diese Lösung dann dreimal die Durchflusszeit bestimmt. Der Mittelwert der Durchflusszeiten wird über die Hagenbach-Korrektur korrigiert und die relative Lösungsviskosität errechnet.

Bestimmung der Glasstemperatur

Die Glasstemperatur wurde mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) gemäß der Norm DIN EN ISO 11357-1:2009-10 und ISO 11357-2:2013-05 bei einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoff mit Bestimmung der Glasstemperatur (T_g) gemessen als Wendepunkt im zweiten Aufheizvorgang bestimmt.

5

Vergleichsbeispiel 1 (Versuch mit Terephthalsäure)

0,40 Mol Terephthalsäure, 0,14 Mol Cyclohexandimethanol und 0,27 Mol Isosorbid sowie 0,44 Mol Diphenylcarbonat, DMAP (4-Dimethylaminopyridin; 100 ppm bezogen auf die Einsatzstoffe Terephthalsäure, DPC und ISB) sowie eine wässrige Lösung von Lithiumhydroxid (100 g/l), entsprechend ca. 30 ppm Li, wurden in einem Kolben mit Kurzwegabscheider vorgelegt. Das Gemisch wurde durch 4-faches evakuieren und belüften mit Stickstoff von Sauerstoff befreit. Das Gemisch wurde aufgeschmolzen und bei Normaldruck auf 160 °C unter Rühren erwärmt. Das Gemisch wurde für 40 Minuten bei 160 °, für 60 Minuten bei 175 °C, für 30 Minuten bei 190 °C sowie für 10 Minuten bei 205 °C gerührt. Dabei entwickelt sich kontinuierlich Kohlenstoffdioxid. Nach Versiegen der CO₂ Entwicklung wurde die Badtemperatur auf 220 °C eingestellt. Nach weiteren 20 Minuten wurde Vakuum angelegt. Der Druck wurde innerhalb von 30 Minuten auf 10 mbar gesenkt. Dabei wurde kontinuierlich Phenol entfernt. Bei 10 mbar wurde ca. 10 Minuten gerührt. Dann wurde der Druck auf <1mbar (ca. 0,7 mbar) gesenkt und weitere 10 Minuten kondensiert. Danach wurde der Ansatz abgestellt.

10

15

20

Die weiteren Beispiele (Bsp.) wurden wie für Vergleichsbeispiel 1 angegeben durchgeführt. Abweichend von Vergleichsbeispiel 1 wurden zusätzlich die in Tabelle 1 jeweils angegebenen Säuren in den Kolben mit Kurzwegabscheider mit allen anderen das Polymer bildenden Monomeren sowie dem Katalysator (Abweichungen sind hier in der Tabelle angegeben) vorgelegt.

Tabelle 1:

	Vgl. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Vgl. 2
mol. Verhältnis CHDM/ISB/COOH-R-COOH	30/60/10	30/60/10	30/60/10	25/60/15	19/44/38
Anteil COOH-R-COOH	10 %	10 %	10 %	15 %	38 %
CHDM (mol) ca.	0,14	0,14	0,14	0,113	0,0157
DPC (mol) ca.	0,44	0,44	0,44	0,44	0,0834
Adipinsäure (mol) ca.	0	0	0,02	0	0
Terephthalsäure (mol) ca.	0,04	0	0	0	0
2,5-Furandicarbonsäure (mol) ca.	0	0,04	0,02	0,066	0,0313
ISB (mol) ca.	0,27	0,27	0,27	0,272	0,0372
Katalysator	100ppm DMAP, 30ppm Li (als LiOH)	100ppm DMAP, 30ppm Li (als LiOH)	100ppm DMAP, 30ppm Li (als LiOH)	200ppm DMAP, 30ppm Na (als Benzoat)	200ppm DMAP, 30ppm Na (als Benzoat)
Eta rel	1,166	1,238	1,680	1,253	*
Glasübergangstemperatur in °C	120	124	119		
Anteil biobasierter Struktur motive	60 %	70 %	65 %	75 %	82 %

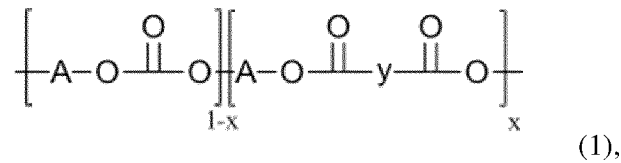
Die mol-Angaben in der ersten Spalte der Tabelle 1 sind mit „ca.“ angegeben, da auf die zweite Nachkommastelle gerundet wurde. Es wurde das Verhältnis 2,04:1,00 (Dirole zu Disäuren) zu Grunde gelegt.

* Vergleichsbeispiel 2: Es konnte keine Molekulargewichtserhöhung beobachtet werden. Die Furandicarbonsäure lag zum Ende des Verfahrensschritts (i) noch als Kristallbrei im Kolben vor. Es konnte auch keine nennenswerte Gasentwicklung beobachtet werden.

Die erfindungsgemäßen Beispiele 2, 3 und 4 zeigen, dass das erfinderische Verfahren die gewünschten Polyestercarbonate in hohen Viskositäten liefert. Dabei erkennt man, dass der Zusatz einer weiteren Säure, insbesondere einer biobasierten Säure, das Molekulargewicht deutlich ansteigen lässt im Verhältnis zu einem Beispiel, in dem keine weitere Säure anwesend ist (siehe Vergleich von Beispiel 2 und 3). Dabei konnte bei höheren Temperaturen eine besserer Vermischbarkeit beobachtet werden, so dass ein weiterer Molekulargewichtsaufbau stattfinden konnte. Ebenso wird ersichtlich, dass die gleiche Durchführung des Verfahrens mit der nicht biobasierten Terephthalsäure zu einem niedrigen Molekulargewichtsaufbau führt. Zudem zeigen die Versuche, dass der Gesamtanteil an Säure (bzw. entsprechenden Estergruppen im Polymer) zu Polyestercarbonaten führt, welche einen hohen Gesamtanteil an biobasierten Strukturmotiven aufweisen, und gleichzeitig gute mechanischen Eigenschaften, wie E-Modul und Bruchdehnung zeigen. Auch konnte bei einem erhöhten Anteil an Furandicarbonsäure (Vergleichsbeispiel 2) kein nennenswerter Molekulargewichtsaufbau erzielt werden. Dies bedeutet, dass nur mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Polyestercarbonate mit den definierten Estergruppengehalten erzielt werden können.

Patentansprüche:

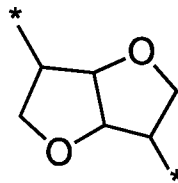
1. Polyestercarbonat, umfassend die Strukturformel (1)



in der

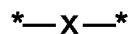
5 A pro Wiederholungseinheit unabhängig voneinander zumindest entweder Struktureinheit (A) oder Struktureinheit (B) darstellt, wobei

(A) für die chemische Formel (2) steht



(2) und

(B) für die chemische Formel (3) steht



(3),

wobei x für eine Cycloalkylen-Gruppe mit 4 bis 20, bevorzugt 5 bis 15 Kohlenstoffatomen steht und wobei das Polyestercarbonat immer die Struktureinheiten (A) und (B) umfasst,

y jeweils unabhängig voneinander für die chemische Formel (IV) steht

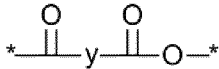


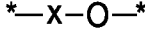
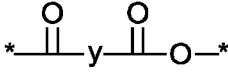
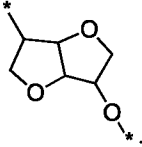
(IV),

und

$0 < x < 1$,

wobei die * jeweils die Position angeben, an der die chemischen Formeln ins Polyestercarbonat eingebunden sind, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyestercarbonat zu 5 mol-% bis 30 mol-%, bevorzugt 7 mol-% bis 25 mol-%, besonders bevorzugt 9 mol-% bis 20 mol-% aus dem

Strukturmotiv  besteht, bezogen auf die gesamte Summe der folgenden

Struktur motive ,  und .

2. Polyester carbonat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyester carbonat

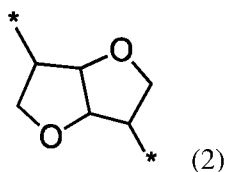
5 50 mol-% bis 75 mol-%, bevorzugt 53 mol-% bis 72 mol-%, insbesondere bevorzugt 57 mol-% bis 70 mol-% der Struktureinheit (A) und

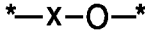
25 mol-% bis 50 mol-%, bevorzugt 28 mol-% bis 47 mol %, insbesondere bevorzugt 30 mol-% bis 43 mol-% der Struktureinheit (B),

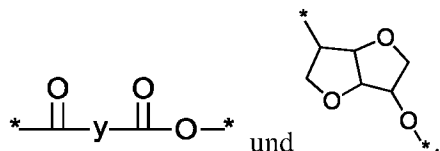
jeweils bezogen auf die Summe der Struktureinheiten (A) und (B), umfasst.

10 3. Polyester carbonat nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyester carbonat zu mindestens 80 Gew.-%, bevorzugt 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 Gew.-% aus der Strukturformel (1) besteht, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyester carbonats.

15 4. Polyester carbonat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyester carbonat zu 40 mol-% bis 70 mol-%, bevorzugt zu 45 mol-% bis 65 mol-%, besonders bevorzugt zu 50 mol-% bis 60 mol-% aus der chemischen Formel (2)

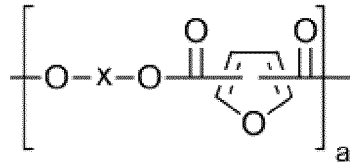


besteht, bezogen auf die gesamte Summe der folgenden Struktur motive ,

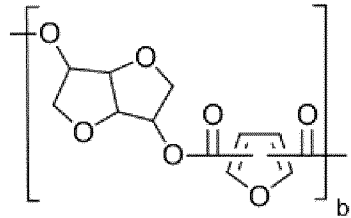


20 5. Polyester carbonat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyester carbonat die folgenden Wiederholungseinheiten (i) bis (iv) in beliebiger Reihenfolge umfasst

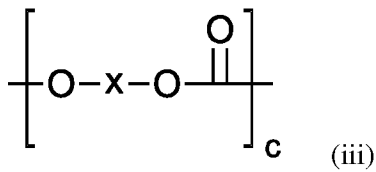
- 36 -



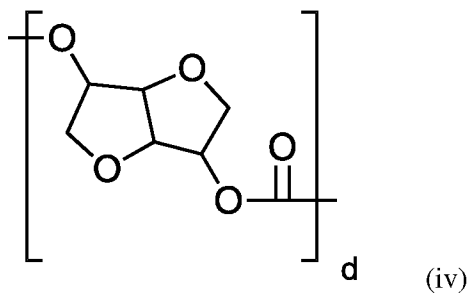
(i)



(ii)



(iii)



(iv)

5 in denen a, b, c und d jeweils unabhängig voneinander für eine natürliche Zahl stehen, welche jeweils die mittlere Anzahl an Wiederholungseinheiten angibt.

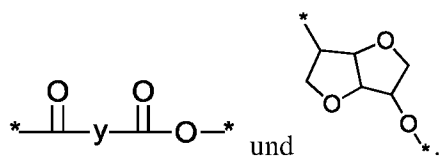
6. Polyestercarbonat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyestercarbonat zu 20 mol-% bis 40 mol-%, bevorzugt zu 22 mol-% bis 38 mol-%, besonders bevorzugt zu 25 mol-% bis 35 mol-% aus der chemischen Formel (3)

10

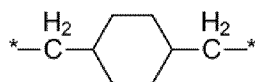


(3),

besteht, , bezogen auf die gesamte Summe der folgenden Struktur motive $*\text{---}X\text{---}O\text{---}*$,

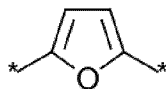


7. Polyestercarbonat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass
x in der chemischen Formel (3) für die Strukturformel (4) steht:



(4).

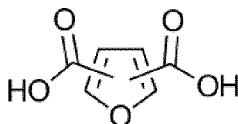
8. Polyestercarbonat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass y in der
5 chemischen Formel (1) für die chemische Formel (5) steht:



(5).

9. Verfahren zur Herstellung eines Polyestercarbonats nach einem der Ansprüche 1 bis 8 mittels
Schmelzeumesterung, umfassend die Schritte

- (i) Reaktion zumindest mindestens einer Dicarbonsäure der Formel (IVa)



(IVa)

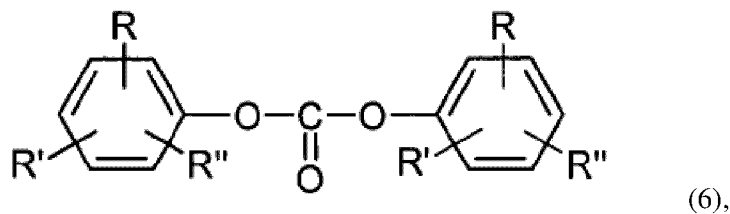
mit mindestens einem Diarylcarbonat unter Verwendung mindestens eines Katalysators
und in Anwesenheit einer Mischung aus Dihydroxy-Verbindungen, umfassend (A)
mindestens ein 1,4:3,6-Dianhydrohexitol und (B) mindestens eine weitere
cycloaliphatische Dihydroxyverbindung, und

- (ii) weitere Aufkondensation des aus Verfahrensschritt (i) erhaltenen Gemisches zumindest
unter Entfernung der bei der Kondensation abgespaltenen chemischen Verbindung.

10. Verfahren zur Herstellung eines Polyestercarbonats nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet,
dass die Reaktion in Verfahrensschritt (i) in Anwesenheit mindestens eines ersten Katalysators
und / oder eines zweiten Katalysators durchgeführt wird und die Aufkondensation in
Verfahrensschritt (ii) mindestens in Anwesenheit des ersten Katalysators und des zweiten
Katalysators durchgeführt wird, wobei der erste Katalysator mindestens eine tertiäre
Stickstoffbase ist, der zweite Katalysator mindestens ein basisch wirkendes Alkalimetallsalz ist

und wobei der Anteil der Alkalimetallkationen in Verfahrensschritt (ii) 0,0008 bis 0,0030 Gew.-%, bezogen auf alle im Verfahrensschritt (i) eingesetzten Komponenten, beträgt.

11. Verfahren zur Herstellung eines Polyestercarbonats nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Diarylcarbonat ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus einer Verbindung der Formel (6)



worin

R, R' und R'' jeweils unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff, gegebenenfalls verzweigtes C1-C34Alkyl, C7-C34-Alkylaryl, C6-C34-Aryl, eine Nitrogruppe, eine Carbonyl-enhaltende Gruppe, eine Carboxyl-enhaltende Gruppe oder eine Halogengruppe stehen.

12. Verfahren zur Herstellung eines Polyestercarbonats nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Diarylcarbonat Diphenylcarbonat ist.
13. Verfahren zur Herstellung eines Polyestercarbonats nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus von Guanidin abgeleiteten Basen, 4-Dimethylaminopyridin, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN), 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en sowie Mischungen dieser Substanzen.

14. Formmasse enthaltend ein Polyestercarbonat nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

15. Formkörper enthaltend ein Polyestercarbonat nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/065740**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C08G 63/199**(2006.01)i; **C08G 63/64**(2006.01)i; **C08G 63/66**(2006.01)i; **C08G 63/672**(2006.01)i; **C08L 69/00**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G; C09J; C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 110183633 A (INST CHEMISTRY CAS) 30 August 2019 (2019-08-30) examples 3-4	1-15
A	US 2019375890 A1 (JACQUEL NICOLAS [FR] ET AL) 12 December 2019 (2019-12-12) cited in the application examples 3-4	1-15
A	EP 3026074 A1 (SK CHEMICALS CO LTD [KR]) 01 June 2016 (2016-06-01) cited in the application paragraphs [0001], [0010], [0011], [0012]; claims 1-15; example comparative examples 1	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 June 2021

Date of mailing of the international search report

15 July 2021

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Bezard, Stéphane

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2021/065740

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110183633	A	30 August 2019	NONE			
US	2019375890	A1	12 December 2019	BR	112019014273	A2	03 March 2020
				CA	3051600	A1	02 August 2018
				CN	110234677	A	13 September 2019
				EP	3574035	A1	04 December 2019
				US	2019375890	A1	12 December 2019
				WO	2018139919	A1	02 August 2018
EP	3026074	A1	01 June 2016	CN	105392818	A	09 March 2016
				EP	3026074	A1	01 June 2016
				ES	2685626	T3	10 October 2018
				HK	1221236	A1	26 May 2017
				JP	6538048	B2	03 July 2019
				JP	2016525610	A	25 August 2016
				KR	20150012152	A	03 February 2015
				US	2016152767	A1	02 June 2016
				US	2017166693	A1	15 June 2017
				US	2018223041	A1	09 August 2018
				US	2020308343	A1	01 October 2020
				WO	2015012619	A1	29 January 2015

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08G63/199 C08G63/64 C08G63/66 C08G63/672 C08L69/00 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C09J C08L		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CN 110 183 633 A (INST CHEMISTRY CAS) 30. August 2019 (2019-08-30) Beispiele 3-4	1-15
A	US 2019/375890 A1 (JACQUEL NICOLAS [FR] ET AL) 12. Dezember 2019 (2019-12-12) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 3-4	1-15
A	EP 3 026 074 A1 (SK CHEMICALS CO LTD [KR]) 1. Juni 2016 (2016-06-01) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0001], [0010], [0011], [0012]; Ansprüche 1-15; Beispiel Vergleichsbeispiele 1	1-15
☐ 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
25. Juni 2021		15/07/2021
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Bezard, Stéphane

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2021/065740

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 110183633	A	30-08-2019	KEINE
US 2019375890	A1	12-12-2019	BR 112019014273 A2 CA 3051600 A1 CN 110234677 A EP 3574035 A1 US 2019375890 A1 WO 2018139919 A1
EP 3026074	A1	01-06-2016	CN 105392818 A EP 3026074 A1 ES 2685626 T3 HK 1221236 A1 JP 6538048 B2 JP 2016525610 A KR 20150012152 A US 2016152767 A1 US 2017166693 A1 US 2018223041 A1 US 2020308343 A1 WO 2015012619 A1