



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8302944**

Nederland

⑲ NL

-
- ⑤4 **Polycarbonaten, die een verbeterde verwerkbaarheid vertonen.**
- ⑤1 Int.Cl³.: C08G 63/62, C08L 69/00// C07C 69/96.
- ⑦1 Aanvrager: General Electric Company te Schenectady, New York, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.H. Boelsma c.s.
Octrooibureau Polak & Charlouis
Laan Copes van Cattenburch 80
2585 GD 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8302944.
- ②2 Ingediend 23 augustus 1983.
- ③2 Voorrang vanaf 23 augustus 1982.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 410311 .
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 maart 1984.

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

Korte aanduiding: Polycarbonaten, die een verbeterde verwerkbaarheid vertonen.

Polycarbonaten zijn bekende thermoplastische materialen, die dankzij hun vele voordelige eigenschappen toepassing vinden als thermoplastische constructiematerialen voor vele commerciële en industriële toepassingen. De polycarbonaten vertonen bijvoorbeeld uitmuntende eigenschappen van doorschijnendheid in combinatie met taaiheid, buigzaamheid, schokvastheid en hoge vervormingstemperaturen. De polycarbonaten en de bereiding ervan zijn bijvoorbeeld beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.028.365, 3.334.154, 3.275.601 en 3.915.926. Wegens hun betrekkelijk hoge smeltviscositeiten hebben de carbonaatpolymeren echter betrekkelijk hoge verwerkings-
5
10 temperaturen nodig. Zodoende zou het zeer voordelig zijn, als men polycarbonaten zou kunnen verschaffen, die onder behoud van praktisch al hun andere voordelige eigenschappen ook gemakkelijker te verwerken zouden zijn, d.w.z. lagere smeltviscositeiten zouden vertonen.

De uitvinding beoogt derhalve carbonaatpolymeren te verschaffen, die
15 verbeterde verwerkbaarheid vertonen en tegelijkertijd praktisch alle of de meeste van de andere voordelige eigenschappen van polycarbonaten behouden.

Volgens de onderhavige uitvinding worden nieuwe carbonaatpolymeren verschaft, die een verbeterde verwerkbaarheid vertonen en tegelijkertijd
20 praktisch alle of de meeste van hun andere voordelige eigenschappen behouden, zoals doorschijnendheid, taaiheid, schoksterkte, buigzaamheid e.d.

Deze nieuwe carbonaatpolymeren zijn samengesteld uit de gepolymeriseerde reaktieprodukten van: (i) tenminste één tweewaardig fenol; (ii) een carbonylhalogenide als carbonaat-voorprodukt; en (iii) tenminste één
25 bijzonder bishalogeenformiaat.

Gevonden werd, dat carbonaatpolymeren verkregen kunnen worden, die een verbeterde verwerkbaarheid en een verbeterde schoksterkte, in het bijzonder een verbeterde schoksterkte van dikke delen vertonen, en tegelijkertijd praktisch alle of de meeste van hun andere voordelige eigenschappen
30 behouden, zoals doorschijnendheid, taaiheid, buigzaamheid e.d.

De carbonaatpolymeren van de onderhavige uitvinding zijn samengesteld uit de gepolymeriseerde reaktieprodukten van: (i) tenminste één tweewaardig fenol (ii) een carbonylhalogenide als carbonaat-voorprodukt; en (iii) tenminste één bishalogeenformiaat, gekozen uit bishalogeenformiaten voorgesteld
35 door de algemene formules (1) en (2).

In formule (1) kan ieder symbool X onafhankelijk van elkaar chloor and broom voorstellen. R in formule (1) stelt een tweewaardige alifatische koolwaterstofrest voor, die 1 tot ca. 30 koolstofatomen bevat. Deze twee-

waardige alifatische koolwaterstofrest wordt gekozen uit:

- (i) alkyleengroepen met 1 tot 30 koolstofatomen;
- (ii) cycloalkyleengroepen met 4 tot ca. 30 koolstofatomen, voorgesteld door de algemene formule (1a) waarin elk symbool R^5 onafhankelijk gekozen wordt uit alkylgroepen, bijvoorkeur alkylgroepen met 1 tot ca. 5 koolstofatomen, A een cycloalkyleengroep met 4 tot ca. 16 koolstofatomen in de ringstructuur voorstelt en p een getal is met een waarde van 0 tot het aantal vervangbare waterstofatomen, dat aan A aanwezig is, bij voorkeur een getal met een waarde van 0 tot en met 4; en
- 10 (iii) tweewaardige resten voorgesteld door de algemene formule (1b), waarin R^1 en R^2 onafhankelijk van elkaar gekozen zijn uit alkyleengroepen met 1 tot ca. 20 koolstofatomen, de letters b en c elk onafhankelijk van elkaar nul of één voorstellen, waarbij echter de som van b en c tenminste 1 bedraagt en R^5 , A en p de bovengegeven betekenissen hebben.
- 15 In formule (2) stelt ieder symbool X onafhankelijk van elkaar chloor of broom voor. R^3 en R^4 in formule (2) worden onafhankelijk van elkaar gekozen uit tweewaardige alifatische koolwaterstofresten met 1 tot ca. 30 koolstofatomen. Deze tweewaardige alifatische koolwaterstofresten worden gekozen uit:
 - 20 (i) alkyleengroepen met 1 tot ca. 30 koolstofatomen;
 - (ii) cycloalkyleengroepen met 4 tot ca. 30 koolstofatomen, voorgesteld door formule (1a); en
 - (iii) tweewaardige groepen voorgesteld door formule (1b).
- Z in formule (2) wordt gekozen uit:
 - 25 (i) de groep -O-;
 - (ii) de groep -S-;
 - (iii) de groep -SO-;
 - (iv) de groep -SO₂-;
 - (v) de groep -CO-;
 - 30 (vi) de groep -O-CO-;
 - (vii) de groep -OCO-O-;
 - (viii) de groep $-(R^6)_d-Ar-(R^7)_e-$, waarin Ar een tweewaardige eenkernige tweekernige of veelkernige aromatische groep, bij voorkeur met 6-18 koolstofatomen, voorstelt, R^6 en R^7 onafhankelijk van elkaar gekozen worden uit
 - 35 alkyleengroepen met 1 tot ca. 10 koolstofatomen en de letters d en e elk onafhankelijk van elkaar het getal 0 of 1 voorstellen; en
 - (ix) een tweewaardige organische alifatische niet-cyclische heterorest, die tenminste één koolstofatoom en tenminste één heterogroep bevat, gekozen uit -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -CO-, -O-CO- en -O-CO-O-.

De door R , R^3 en R^4 voorgestelde alkyleengroepen kunnen vertakte of rechte alkyleengroepen zijn. Bij voorkeur zijn alkyleengroepen, die meer dan ca. 20 koolstofatomen bevatten, vertakte alkyleengroepen. Het verdient de voorkeur, dat als vertakking aanwezig is, deze vertakkingen lage alkyl-
5 groepen zijn, d.w.z. alkylgroepen met 1 tot ca. 5 koolstofatomen.

De door R^1 en R^2 voorgestelde alkyleengroepen kunnen eveneens recht of vertakt zijn.

Enkele representatieve, niet-beperkende voorbeelden van rechte alkyleengroepen zijn: ethyleen, 1.3-propyleen, 1.4-butyleen, 1.5-pentyleen,
10 1.8-octyleen, 1.10-decyleen, 1.12-dodecyleen, 1.16-hexadecyleen, 1.20-eicosyleen e.d.

Enkele representatieve niet-beperkende voorbeelden van vertakte alkyleengroepen zijn de groepen met de formules (3) tot en met (10) e.d.

Enkele representatieve, niet-beperkende voorbeelden van de cyclo-
15 alkyleengroepen volgens formule (1a) zijn 1.3-cyclobutyleen, 1.3-cyclopentyleen, 1.4-cyclohexyleen, 2-methyl 1.4-cyclohexyleen, 1.4-dimethyl 1.4-cyclohexyleen, cyclooctyleen e.d.

Enkele representatieve niet-beperkende voorbeelden van de tweewaardige groepen volgens formule (1b) zijn de groepen met de formule (11) tot en
20 met (17) e.d.

Enkele niet-beperkende representatieve voorbeelden van $-R^3-Z-R^4-$ in formule (2), waarin Z een zuurstofatoom voorstelt, zijn de groepen met de formules (18) tot en met (22) e.d.

Enkele niet-beperkende representatieve voorbeelden van $-R^3-Z-R^4-$ in formule
25 (2), waarin Z zwavel voorstelt, zijn de groepen met de formule (23) en (24) e.d.

Enkele representatieve niet-beperkende voorbeelden van $-R^3-Z-R^4-$ in formule (2), waarin Z een groep $-SO-$ voorstelt, zijn de groepen met de formules (25) en (26) e.d.

Enkele representatieve, niet-beperkende voorbeelden van $-R^3-Z-R^4-$
30 in formule (2), waarin Z $-CO-$ voorstelt, zijn de groepen met de formules (27) en (28) e.d.

Enkele representatieve niet-beperkende voorbeelden van $-R^3-Z-R^4-$ in formule (2), waarin Z een groep $-SO_2-$ voorstelt, zijn de groepen met
35 de formules (29) en (30) e.d.

Als Z in formule (2) een groep $-(R^6)_d-Ar-(R^7)_e-$ voorstelt, verdient het de voorkeur, dat de door Ar voorgestelde aromatische resten gekozen worden uit fenyleen, door alkyl gesubstitueerd fenyleen, naftyleen, door alkyl gesubstitueerd naftyleen, bifenyleen en door alkyl gesubstitueerd
40 bifenyleen. Als Ar een door alkyl gesubstitueerde fenyleengroep, een

door alkyl gesubstitueerde naftyleengroep of een door alkyl gesubstitueerde bifenyleengroep voorstelt, verdient het de voorkeur, dat de alkylsubstituenten lage alkylgroepen zijn, d.w.z. alkylgroepen met 1 tot ca. 5 koolstofatomen. Voorts verdient het de voorkeur, dat het aantal alkylsubstituenten ten hoogste 2 bedraagt. R^6 en R^7 kunnen rechte of vertakte alkyleengroepen zijn. Als R^6 en R^7 vertakte alkyleengroepen zijn, verdient het de voorkeur, dat indien een dubbele vertakking aanwezig is, deze optreedt aan het β -koolstofatoom. Verder verdient het de voorkeur, dat de vertakkingen lage alkylgroepen zijn. Enkele representatieve niet-beperkende voorbeelden van resten, die worden voorgesteld door $-(R^6)_d-Ar-(R^7)_e-$ zijn groepen met de formules (31) tot en met (37) e.d.

Z in formule (2) kan ook een tweewaardige organische alifatische, niet-cyclische heterorest voorstellen, die tenminste één koolstofatoom en tenminste één heterogroep, gekozen uit $-S-$, $-O-$, $-SO-$, $-CO-$, $-O-CO-$, $-O-CO-O-$ en $-SO_2-$ bevat. D.w.z., dat Z een tweewaardige organische rest kan zijn, die lineair en alifatisch van aard is en die in de lineaire keten tenminste één koolstofatoom, d.w.z. een koolwaterstofgroep, en tenminste één heterogroep, d.w.z. niet-koolwaterstofgroep van het hierboven beschreven type bevat. Hoewel deze tweewaardige rest in het algemeen lineair van aard is, d.w.z. geen cyclische groepen bevat, dient te worden opgemerkt, dat kleine hoeveelheden vertakking aanwezig kunnen zijn. De hoeveelheid vertakking, die aanwezig kan zijn, is een hoeveelheid, die de lineaire aard van de hetero-basisketen niet beïnvloedt. Als vertakkingen aanwezig zijn, zijn dit bij voorkeur lage alkylgroepen, d.w.z. alkylgroepen met 1 tot ca. 5 koolstofatomen.

Representatief voor deze tweewaardige alifatische, niet cyclische heterorestten zijn de tweewaardige polyetherresten. Deze tweewaardige polyetherresten kunnen worden voorgesteld door de algemene formule (38), waarin R^8 een alkyleengroep, bij voorkeur een lage alkyleengroep met 1 tot ca. 5 koolstofatomen, en y een getal met een waarde van 2 tot ca. 350 voorstelt.

Enkele representatieve, niet-beperkende voorbeelden van de door formule (38) voorgestelde polyetherresten zijn de groepen met de formules (39) tot en met (45) e.d.

Enkele andere niet-beperkende representatieve voorbeelden van deze tweewaardige organische alifatische, niet-cyclische heterorestten zijn groepen met de formules (46) tot en met (50) e.d.

De bishalogeenformiaten volgens formules (1) en (2) zijn bekende verbindingen, die in de handel verkrijgbaar zijn of gemakkelijk volgens bekende methode bereid kunnen worden.

Zo omvat bijvoorbeeld een werkwijze ter bereiding van de bishalogeenformiaten volgens formules (1) en (2) een omzetting van 2 mol van een carbonylhalogenide met de formule $X-CO-X$ met 1 mol van een diol met de formule $HO-R-OH$ of $HO-R^3-Z-R^4-OH$, waarin X , Z , R , R^3 en R^4 de boven gegeven 5 betekenissen hebben.

Enkele representatieve, niet-beperkende voorbeelden van de bishalogeenformiaten volgens formules (1) en (2) zijn weergegeven in tabel A, die bij de formulebladen is opgenomen.

De tweewaardige fenolen, die geschikt zijn bij het uitvoeren van de 10 onderhavige uitvinding komen in het algemeen overeen met de algemene formule (51), waarin Y en Y' elk onafhankelijk gekozen zijn uit halogeena-
tomen, eenwaardige koolwaterstofgroepen en eenwaardige koolwaterstofoxygroepen; Q gekozen is uit tweewaardige koolwaterstofgroepen, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO-$ en $-SO_2-$; n en n' onafhankelijk van elkaar getallen voorstellen met een waarde van 0 tot en met 4 en m het getal 0 of 1 is.

15 De voorkeur verdienende halogeena-
tomen, die door Y en Y' worden voorgesteld, zijn chloor en broom. De bij voorkeur door Y en Y' voorgestelde eenwaardige koolwaterstofgroepen, zijn die, welke 1 tot ca. 12 koolstofatomen bevatten en bij voorkeur gekozen zijn uit de alkyl-, aryl-, alkaryl- en aralkylgroepen.

20 De alkylgroepen, die de voorkeur verdienen, zijn die, welke 1 tot ca. 5 koolstofatomen bevatten. De bij voorkeur toegepaste arylgroepen, zijn die, welke 6-12 koolstofatomen bevatten, d.w.z. fenyl en naftyl. De bij voorkeur toegepaste aralkyl- en alkarylgroepen zijn die, welke 7 tot ca. 11 koolstofatomen bevatten.

25 De door Y en R' voorgestelde koolwaterstofoxygroepen kunnen voorgesteld worden door de algemene formule $-OR^9$, waarin R^9 een eenwaardige koolwaterstofgroep voorstelt. De koolwaterstofoxygroepen, die de voorkeur verdienen, zijn de alkoxy- en aryloxygroepen. De bij voorkeur toegepaste alkoxygroepen zijn die, welke 1 tot ca. 5 koolstofatomen bevatten en de bij voorkeur 30 toegepaste aryloxygroepen bevatten 6 tot 12 koolstofatomen.

De door Q voorgestelde tweewaardige koolwaterstofrest wordt bij voorkeur gekozen uit alkyleengroepen, alkylideengroepen, cycloalkeengroepen en cycloalkylideengroepen.

De voorkeur verdienende alkyleengroepen zijn die, welke 1 tot ca. 8 35 koolstofatomen bevatten. De voorkeur verdienende alkylideengroepen zijn die, welke 1 tot ca. 8 koolstofatomen bevatten. De voorkeur verdienende cycloalkyleen- en cycloalkylideengroepen zijn die, welke in totaal ca. 5-18 koolstofatomen bevatten. Deze cycloalkyleen- en cycloalkylideengroepen kunnen worden voorgesteld door de algemene formule (52), waarin Q' een

cycloalkyleen- of cycloalkylideengroep met 5 -7 koolstofatomen in de ring-structuur voorstelt, R^{10} onafhankelijk gekozen wordt uit alkylgroepen met 1 tot ca. 4 koolstofatomen en t een getal is met een waarde van 0 tot en met 4.

5 Als in de door formule (51) voorgestelde tweewaardige fenolverbindingen meer dan één substituent Y aanwezig is, kunnen deze gelijk of verschillend zijn. Ditzelfde geldt voor de substituent Y'. Als $m=0$ in formule (51), zijn de aromatische ringen direkt aan elkaar gebonden zonder tussenliggende alkyleenbrug of andere brug. De plaatsen van de hydroxylgroepen en van Y
10 of Y' aan de aromatische kernen kunnen uiteenlopen over de ortho-, meta- en paraplats en de groepen kunnen vicinaal, asymmetrisch of symmetrisch gerangschikt zijn, wanneer twee of meer ring-koolstofatomen van de aromatische resten door Y of Y' en hydroxylgroepen gesubstitueerd zijn.

Enkele representatieve, niet-beperkende voorbeelden van de door
15 formule (51) voorgestelde tweewaardige fenolverbindingen zijn:

- 2.2-bis(4-hydroxyfenyl)propaan (bisfenol-A);
- 2.2-bis(4-hydroxy-3.5-dimethylfenyl)propaan;
- 3.3-bis(4-hydroxyfenyl)pentaan;
- 4.4-bis(4-hydroxyfenyl)heptaan;
- 20 2.2-(3.5.3'.5'-tetrachloor-4.4'-dihydroxydifenyl)propaan;
- 2.2-(3.5.3'.5'-tetrabroom-4.4'-dihydroxydifenyl)propaan;
- (3.3'-dichloor-4.4'-dihydroxydifenyl)methaan;
- bis(4-hydroxyfenyl)sulfon;
- bis(4-hydroxyfenyl)sulfide;
- 25 bis(3.5-dimethyl-4-hydroxyfenyl)methaan;
- 2.2-bis(3.5-dimethyl-4-hydroxyfenyl)propaan;
- 1.1-bis(4-hydroxyfenyl)cyclohexaan;
- 1.4-bis(3,5-diethyl 4-hydroxyfenyl)cyclohexaan;
- bis(4-hydroxyfenyl)methaan;
- 30 4.4'-dihydroxy 2.6-dimethyldifenylether; e.d.

Een verscheidenheid van verdere tweewaardige fenolen zijn eveneens beschikbaar en kunnen bij het uitvoeren van de onderhavige uitvinding worden toegepast. Sommige van deze verdere tweewaardige fenolen zijn be-
schreven in de Amerikaanse octrooischriften 2.999.835, 3.018.365 en
35 3.153.008. Uiteraard is het mogelijk mengsels van twee of meerwaardige fenolen te gebruiken en waar hier gesproken wordt over "tweewaardig fenol" worden hieronder zowel mengsels van tweewaardige fenolen als enkelvoudige tweewaardige fenolen verstaan.

De carbonylhalogeniden, die volgens de onderhavige uitvinding als

carbonaat-voorprodukten worden gebruikt, zijn carbonylchloride, carbonylbromide of mengsels daarvan. Carbonylchloride, ook bekend als fosgeen, verdient de voorkeur als carbonylhalogenide, dat als voorprodukt voor carbonaat dient.

5 De gebruikte hoeveelheid van het bishalogeenformiaat volgens formule (1) en/of (2) is een de verwerkbaarheid verbeterende hoeveelheid. Onder de verwerkbaarheid verbeterende hoeveelheid wordt verstaan een hoeveelheid, die werkzaam is ^{o.w.b. het verbeteren van} de verwerkbaarheid van de polycarbonaathars ~~de hars~~, d.w.z. de smeltvloei van de hars te verbetert, maar onvoldoende is om de
10 andere voordelige eigenschappen van de hars in belangrijke mate ongunstig te beïnvloeden. In het algemeen bedraagt deze hoeveelheid ca. 0,1 tot ca. 15 mol %, betrokken op de hoeveelheid aanwezig tweewaardig fenol en bij voorkeur ca. 1 tot ca. 10 mol % en nog meer bij voorkeur ca. 2 tot ca. 8 mol %. Als de gebruikte hoeveelheid bishalogeenformiaat minder dan ca.
15 0,1 mol % bedraagt, treedt er in het algemeen slechts een geringe afname van de smeltviscositeit van de hars op, d.w.z. dat er slechts een geringe verbetering optreedt in de verwerkbaarheid van de hars. Als men meer dan ca. 15 mol % van het bishalogeenformiaat gebruikt, beginnen de andere eigenschappen van de hars, zoals bijvoorbeeld de vervormingstemperatuur of
20 de schokvastheid, in aanzienlijke mate ongunstig beïnvloed te worden.

In plaats van slechts één bishalogeenformiaat volgens formule (1) of één bishalogeenformiaat volgens formule (2) te gebruiken, is het mogelijk mengsels te gebruiken van twee of meer van deze bishalogeenformiaten. Zo is het bijvoorbeeld mogelijk mengsels te gebruiken van tenminste één
25 bishalogeenformiaat volgens formule (1) en tenminste één bishalogeenformiaat volgens formule (2), een mengsel van twee of meer bishalogeenformiaten volgens formule (1) of een mengsel van twee of meer bishalogeenformiaten volgens formule (2). Wanneer derhalve hier sprake is van bishalogeenformiaat worden hieronder zowel mengsels van deze bishalogeenformiaten als indi-
30 viduele bishalogeenformiaten verstaan.

Als men een bishalogeenformiaat volgens formule (1) met een tweewaardig fenol volgens formule (51) toepast, bevatten de carbonaatpolymeren van de onderhavige uitvinding zich herhalende eenheden voorgesteld door de structuren (53) en (54), waarbij de structuur (53) in kleine hoeveelheden, d.w.z.
35 de verwerkbaarheid verbeterende hoeveelheden, aanwezig is. De aanwezige hoeveelheid van structuur (53) hangt af van de hoeveelheid bishalogeenformiaat volgens formule (1), dat is omgezet met het tweewaardige fenol volgens formule (51) en het carbonaat-voorprodukt.

Als men een bishalogeenformiaat volgens formule (2) toepast, bevatten

de carbonaatpolymeren zich herhalende eenheden voorgesteld door formule (54) en (55), waarbij structuur (55) in kleine hoeveelheden, d.w.z. de verwerkbaarheid verbeterende hoeveelheden, aanwezig is. De aanwezige hoeveelheid van structuur 55 hangt af van de hoeveelheid bishaloge-
5 formiaat volgens formule (2) die men heeft omgezet met het tweewaardige fenol volgens formule (51) en het carbonaat-voorprodukt.

Als men een mengsel van bishalogeenformiaten volgens formules (1) en (2) gebruikt, bevat het carbonaatpolymeer zich herhalende structuureen-
heden (53), (54) en (55), waarbij de eenheden (53) en (55) in kleine hoe-
10 veelheden aanwezig zijn.

Ook onder de uitvinding vallen de thermoplastische, willekeurig vertakte polycarbonaten met hoog molecuulgewicht. Deze wille-
keurig vertakte polycarbonaten worden bereid door een kleine hoeveelheid van een polyfunctionele organische verbinding mee te laten reageren met
15 het boven beschreven tweewaardige fenol, bishalogeenformiaat volgens formule (1) en/of (2) en een carbonaat-voorprodukt. De polyfunctionele organische verbindingen, die geschikt zijn voor de bereiding van vertakte polycarbonaten, zijn beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.635.895, 4.001.184 en 4.204.047. Deze polyfunctionele verbindingen zijn
20 in het algemeen aromatisch en bevatten tenminste drie functionele groepen, die hydroxylgroepen, carboxylgroepen, carbonzuuranhydridegroepen, halogeenformylgroepen of mengsels daarvan kunnen zijn. Enkele representatieve, niet-beperkende voorbeelden van deze polyfunctionele aromatische verbindingen zijn trimellietzuuranhydride, trimellietzuur, trimellityl-trichloride,
25 4-chloorformylftaalzuuranhydride, pyromellietzuur, pyromellietzuurdianhydride, mellietzuur, mellietzuuranhydride, trimesienzuur, benzofenontetracarbonzuur, benzofenontetracarbonzuuranhydride e.d. Ook vallen onder de uitvinding zijn mengsels van lineaire polycarbonaten en vertakte polycarbonaten.

30 Eén van de werkwijzen ter bereiding van de aromatische carbonaatpolymeren met hoog molecuulgewicht volgens de uitvinding omvat het heterogene grensvlak-polymerisatiesysteem onder toepassing van een waterige loogoplossing, een met water niet mengbaar organisch oplosmiddel, tenminste één tweewaardig fenol volgens formule (51), tenminste één bishalogeenformiaat
35 volgens formule (1) en/of (2) een katalysator, een middel voor het regelen van het molecuulgewicht en een carbonylhalogenide als carbonaat-voorprodukt. Een de voorkeur verdienend, heterogeen grensvlak-polymerisatiesysteem is een systeem, waarbij fosgeen als carbonaat-voorprodukt en dichloormethaan of chloorbenzeen als organisch oplosmiddel gebruikt wordt.

Een andere geschikte methode ter bereiding van de carbonaatpolymeren van de onderhavige uitvinding omvat de toepassing van een organisch oplosmiddelsysteem, waarbij dit organisch oplosmiddelsysteem ook als zuur-acceptor kan fungeren, tenminste één tweewaardig fenol volgens formule (51),
5 tenminste één bishalogenformiaat volgens formule (1) en/of (2), een middel voor het regelen van het molecuulgewicht en een carbonylhalogenide als carbonaat-voorprodukt. Volgens een voorkeursmethode gebruikt men fosgeen als carbonaat-voorprodukt en pyridine of triethylamine als zuuracceptor-oplosmiddelcomponent.

10 In het algemeen leidt men bij beide boven beschreven methoden fosgeen in een reaktiemengsel, dat als essentiële reaktiecomponenten tenminste één tweewaardig fenol volgens formule (51) en tenminste één bishalogenformiaat volgens formule (1) en/of (2) bevat.

De temperatuur, waarbij de fosgeneringsreactie verloopt, kan uiteen-
15 lopen van beneden 0°C tot boven 100°C. De reactie verloopt bevredigend bij temperaturen van kamertemperatuur (25°C) tot 50°C. Aangezien de reactie exotherm is, kan de snelheid van de fosgeentoevoeging toegepast worden om de reaktietemperatuur te regelen.

Een geschikte zuuracceptor kan organisch of anorganisch van aard zijn.
20 Een geschikte organische zuuracceptor is een tertiair amine en omvat materialen als pyridine, triethylamine, trimethylamine, tributylamine, enz. De anorganische zuuracceptor kan een hydroxide, een carbonaat, een bicarbonaat, een fosfaat e.d. van een alkali- of aardalkalimetaal zijn. Een anorganische zuuracceptor verdient de voorkeur bij toepassing van een
25 waterig oplosmiddelsysteem.

Als katalysatoren kan men elk van de bekende geschikte katalysatoren gebruiken, die de polymerisatiereactie bevorderen van het tweewaardig fenol met het bis-halogenformiaat en het fosgeen, die als co-reaktiecomponenten dienen, in het grensvlak-oplosmiddelsysteem. Als niet-be-
30 perkende voorbeelden van geschikte katalysatoren zijn te noemen tertiaire aminen, kwaternaire fosfonium- en ammoniumverbindingen, amidinen, e.d.

De gebruikte middelen voor het regelen van het molecuulgewicht kunnen elk van de bekende verbindingen zijn, die het molecuulgewicht van de carbonaatpolymeren regelen door een ketenstoppend of beëindigend
35 mechanisme. Niet-beperkende voorbeelden van deze verbindingen zijn fenol, para-tert.butylfenol e.d.

De als carbonaat-voorprodukt gebruikte hoeveelheid carbonylhalogenide, zoals fosgeen, is een hoeveelheid, die werkzaam is om te reageren met praktisch alle resterende niet-omgezette hydroxylgroepen van de gebruikte

bisfenolen. Deze hoeveelheid wordt een stoechiometrische hoeveelheid genoemd.

De aromatische carbonaatpolymeren met hoog molecuulgewicht volgens de onderhavige uitvinding bezitten in het algemeen een gewicht-gemiddeld
5 molecuulgewicht in het traject van ca. 5.000 tot ca. 200.000, bij voorkeur ca. 10.000 tot ca. 100.000 en nog meer bij voorkeur ca. 25.000 tot ca. 50.000.

De carbonaatpolymeren van de onderhavige uitvinding kunnen desgewenst gemengd daarmee bepaalde algemeen bekende en toegepaste toevoegsels
10 bevatten, zoals anti-oxidantia, antistatische middelen, glasvezels, vulmiddelen, middelen voor het absorberen van ultraviolette straling, zoals de benzofenonen, de benzotriazolen, benzylideenmalonaten e.d., stabiliseermiddelen tegen hydrolyse, zoals de in de Amerikaanse octrooischriften 3.489.716, 4.138.379 en 3.839.247 beschreven epoxiden, stabili-
15 seermiddelen voor de kleur, zoals de in de Amerikaanse octrooischriften 3.305.520 en 4.118.370 beschreven organofosfieten, en vlamvertragende middelen.

Enigebijzonder waardevolle vlamvertragende middelen zijn de alkali- en aardalkalimetaalzouten van sulfonzuren. Deze soorten vlamvertragende
20 middelen zijn beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.933.734, 3.948.851, 3.926.908, 3.919.167, 3.909.490, 3.953.396, 3.931.100, 3.978.024, 3.953.399, 3.917.559, 3.951.910 en 3.940.366. Als de carbonaatpolymeren van de onderhavige uitvinding deze bovengenoemde vlamvertragende middelen gemengd daarmee bevatten, is de aanwezige hoeveelheid van het
25 vlamvertragende middel een hoeveelheid, die vlamvertragend werkt, d.w.z. een hoeveelheid, die werkzaam is om de carbonaatpolymeren vlamvertragend te maken. In het algemeen ligt deze hoeveelheid in het traject van ca. 0,01 tot ca. 10 gew.% vlamvertragend toevoegsel, betrokken op het gewicht van de polycarbonaatharssamenstelling. Een andere uitvoeringsvorm van de
30 onderhavige uitvinding is een mengsel van (i) tenminste één carbonaatpolymeër verkregen door co-reaktie van tenminste één tweewaardig fenol als boven beschreven, bijvoorbeeld een tweewaardig fenol volgens formule (51), tenminste één bishalogeëenformiaat volgens formule (1) en/of (2) en een carbonylhalogenide als carbonaat-voorprodukt (hier verder carbonaat-
35 polymeër A genoemd); en (ii) tenminste één carbonaatpolymeër verkregen door co-reaktie van een carbonaat-voorprodukt en tenminste één tweewaardig fenol, zoals een tweewaardig fenol volgens formule (51) (hier verder carbonaatpolymeër B genoemd). Voorbeelden van carbonaatpolymeren B zijn die, welke beschreven zijn in de Amerikaanse octrooischriften 2.997.459,

3.028.365, 3.043.800, 3.275.601 en 3.915.926.

Deze mengsels bevatten zodoende in het algemeen (i) tenminste één carbonaatpolymeer A, d.w.z. een carbonaatpolymeer, dat zich herhalende structuureenheden volgens formule (54) en (53) en/of (55) bevat, en (ii) 5 tenminste één carbonaatpolymeer B, d.w.z. een carbonaatpolymeer, dat zich herhalende structuureenheden volgens formule (54) bevat.

Bij deze uitvoeringsvorm kan carbonaatpolymeer A echter verkregen worden door co-reaktie van ca. 0,1 tot ca. 50 mol %, betrokken op de aanwezige hoeveelheid tweewaardig fenol, van tenminste één bishalogenformiaat 10 volgens formule (1) en/of (2) met een tweewaardig fenol, zoals dat volgens formule (51), en een carbonylhalogenide als carbonaat-voorproduct.

De onderhavige mengsels vertonen een verbeterde verwerkbaarheid, terwijl zij tevens praktisch de meeste van de andere voordelige eigenschappen van polycarbonaten behouden.

15 In het algemeen bevatten deze mengsels een hoeveelheid carbonaatpolymeer A, die werkzaam is om de verwerkbaarheid van het mengsel te verbeteren, maar onvoldoende is om de andere voordelige eigenschappen van het mengsel aanmerkelijk in nadelige zin te beïnvloeden. Deze hoeveelheid ligt in het algemeen in het traject van ca. 0,5 tot ca. 25 gew.%, bedraagt bij voorkeur 20 ca. 1 tot ca. 15 gew.% en nog meer bij voorkeur ca. 2 tot ca. 10 gew.%.

Deze mengsels worden in het algemeen bereid door eerst carbonaatpolymeren A en B te vormen en daarna de polymeren A en B fysisch met elkaar te mengen.

De mengsels van deze uitvoeringsvorm kunnen verder desgewenst daarmee 25 mee gemengd de bovenbeschreven toevoegsels bevatten, zoals de anti-oxidantia, stabiliseermiddelen tegen hydrolyse, vorm-losmiddelen, absorbeermiddelen voor ultraviolette straling, vulmiddelen, stabiliseermiddelen voor de kleur, vlamvertragende middelen e.d.

Nog een andere uitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding is een 30 mengsel samengesteld uit (i) tenminste één carbonaatpolymeer B en (ii) tenminste één carbonaatpolymeer verkregen door co-reaktie van tenminste één bishalogenformiaat volgens formule (1) en/of (2) met een tweewaardig fenol, zoals dat volgens formule (51) (hier verder carbonaatpolymeer C genoemd).

35 Carbonaatpolymeer C wordt in het algemeen verkregen door co-reaktie van 1 mol van tenminste één tweewaardig fenol, zoals dat volgens formule (51) met 1 mol van tenminste één bishalogenformiaat volgens formule (1) en/of (2). Het verkregen carbonaatpolymeer bevat in het algemeen zich herhalende structuureenheden volgens formule (53) en/of (55).

Deze mengsels vertonen een verbeterde verwerkbaarheid, terwijl zij tegelijkertijd praktisch alle of de meeste andere voordelige eigenschappen van polycarbonaten behouden.

In het algemeen bevatten deze mengsels een hoeveelheid carbonaatpoly-
5 meer C, die werkzaam is om de verwerkbaarheid van de mengsels te verbeteren, maar onvoldoende is om de andere voordelige eigenschappen van polycarbonaten in aanmerkelijke mate gunstig te beïnvloeden. Deze hoeveelheid ligt in het algemeen in het traject van ca. 0,1 tot ca. 15 gew.% en bedraagt bij voorkeur ca. 1 tot ca. 10 gew.%.

10 Deze mengsels kunnen in het algemeen bereid worden door eerst de carbonaatpolymeren B en C te vormen en daarna deze vooraf gevormde polymeren B en C fysisch met elkaar te mengen. De mengsels van deze uitvoeringsvorm kunnen verder desgewenst daarmee gemengd de verschillende genoemde toevoegsels bevatten.

15 Om de uitvinding vollediger en nader toe te lichten worden de volgende voorbeelden gegeven. Deze voorbeelden dienen uitsluitend als toelichting beschouwd te worden en niet als beperking van de hier beschreven uitvinding. Tenzij anders vermeld, zijn alle percentages gewichtspercentages.

VOORBEELD I

20 Dit voorbeeld licht een polycarbonaathars van de stand der techniek toe, die buiten de omvang van de onderhavige uitvinding valt. Dit voorbeeld wordt voor vergelijkingsdoeleinden verschaft.

In een mengsel van 2283 g 2.2.-bis(4-hydroxyfenyl)propan (smeltpunt 156-157°C; 10,0 mol). 5700 g water, 9275 g dichloormethaan, 32,0 g fenol
25 (0,34 mol) en 10,0 g triethylamine leidde men in verloop van 97 minuten bij omgevingstemperatuur 1180 g fosgeen, terwijl men de pH van het tweefasensysteem op ca. 11, d.w.z. op pH 10-12,5, hield door ... gelijktijdig 25%'s natronloog toe te voegen. Na afloop van de toevoeging bedroeg de pH van de waterfase 11,7 en het bisfenol-A gehalte van deze fase bedroeg minder dan
30 1 gew.deel per miljoen (ppm), bepaald met ultraviolet-analyse.

De dichloormethaanfase werd van de waterfase gescheiden, met een overmaat verdund (0,01 N) zoutzuur gewassen en daarna driemaal met gedioniseerd water gewassen. Het polymeer werd met stoom neegeslagen^{en} bij 95°C gedroogd. Het verkregen, vrijwel zuivere bisfenol-A polycarbonaat, dat een intrinsieke
35 viscositeit (IV) in dichloormethaan bij 25°C had van 0,510 dl/g werd naar een extrudeerinrichting gevoerd, die men bij ca. 288°C liet werken en het extrudaat werd tot korrels verkleind. De korrels werden daarna in een inrichting voor bepaling van de smeltindex gebracht en de stromingssnelheid van het polymeer werd gemeten volgens ASTM D1238-70, conditie 0. De smelt-

vloeisnelheid is weergegeven in tabel C. Voorts werden de korrels bij ca. 315°C door spuitgieten tot proefmonsters verwerkt voor bepaling van de schokvastheid volgens de Izod-proef, ASTM D256 en voor bepaling van de vervormingstemperatuur volgens ASTM D648. De resultaten van deze proeven 5 zijn eveneens in tabel C weergegeven.

Het als controle opgegeven monster in tabel C is de polycarbonaat-hars van voorbeeld 1, die zonder de bishalogeenformiaten van de onderhavige uitvinding bereid werd.

De onderstaande voorbeelden tonen de bereiding van enkele van de bis- 10 halogeenformiaten, die geschikt zijn bij de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding.

VOORBEELD II

In een driehals-reaktiekolf van 1 liter, voorzien van een roerder, een terugvloeikoeler met vast kooldioxide en een inlaatbuis voor gas 15 condenseerde men ca. 3-5 mol fosgeen (uit 300-500 g) met behulp van een koelbad, waarin de kolf was ondergedompeld. Nadat de gewenste hoeveelheid fosgeen vloeibaar was geworden in de reaktiekolf, verving men de gasinlaatbuis door een toevoertrechter, waaruit men druppelsgewijs 1 mol (90,12 g) 1.4-butaaandiol toevoegde. De matig exotherme reactie, waarbij men het vrijkomen- 20 de chloorwaterstofzuur liet ontsnappen, maar de overmaat fosgeen terugvoerde door de met vast kooldioxide werkende koeler, werd geregeld met behulp van zowel de toevoersnelheid van het reagens als door de koeling in het koelbad. Nadat de toevoeging van het 1.4-butaaandiol in verloop van ca. 1-2 uren voltooid was, verwijderde men de overmaat fosgeen door desillatie, wat ge- 25 volgd werd door destillatie van het bishloorformiaat onder verlaagde druk. Enkele van de karakteristieke fysische eigenschappen van het bishloorformiaat-produkt, dat in praktisch kwantitatieve opbrengst verkregen werd, zijn opgegeven in tabel B.

VOORBEELD III

30 De werkwijze van voorbeeld II werd herhaald, echter met dit verschil, dat men 1 mol (90,12 g) 2-methyl 1.3-propaandiol gebruikte in plaats van het 1.4-butaaandiol.

VOORBEELD IV

De werkwijze van voorbeeld II werd herhaald, echter met dit verschil 35 dat men 1 mol (76,10 g) 1.3-propaandiol gebruikte in plaats van het 1.4-butaaandiol.

VOORBEELD V

De werkwijze van voorbeeld II werd herhaald, echter met dit verschil dat men 1 mol (104,15 g) 2.2-dimethyl 1.3-propaandiol gebruikte in plaats

van het 1.4-butaandiol.

VOORBEELD VI

De werkwijze van voorbeeld II werd herhaald, echter met dit verschil, dat men 1 mol (62,07 g) 1.2-ethaandiol gebruikte in plaats van het 1.4-5 butaandiol.

VOORBEELD VII

De werkwijze van voorbeeld II werd herhaald, echter met dit verschil, dat men 1 mol (166,18 g) triethyleenglycol gebruikte in plaats van het 1.4-butaandiol.

10

VOORBEELD VIII

De werkwijze van voorbeeld II werd herhaald, echter met dit verschil, dat men 1 mol (178,19 g) bis(1.3-propaandiol)carbonaat gebruikte in plaats van het 1.4-butaandiol.

VOORBEELD IX

15 De werkwijze van voorbeeld II werd herhaald, echter met dit verschil, dat men 1 mol (263,2 g) tetraethyleenglycol gebruikte in plaats van het 1.4-butaandiol.

De gegevens in tabel D tonen de in de voorbeelden II-IX verkregen bischloorformiaten, benevens sommige van de fysische eigenschappen van 20 deze bischloorformiaten.

De onderstaande voorbeelden lichten de bereiding toe van de polycarbonaten van de onderhavige uitvinding onder toepassing van enkele van de bischloorformiaten van de voorafgaande voorbeelden als één van de co-reaktiecomponenten.

25

VOORBEELD X

De werkwijze van voorbeeld I werd in hoofdzaak herhaald, echter met dit verschil, dat men vóór het invoeren van fosgeen 129 g (0,6 mol) van het produkt van voorbeeld II geleidelijk toevoegde en de pH van het tweefasensysteem weer op een waarde van ca. 11 liet komen door toevoeging van 30 waterige loog via een automatisch toevoersysteem. Toen de toevoeging van het bischloorformiaat voltooid was, werd vervolgens de fosgenering uitgevoerd als beschreven in voorbeeld I. De reactie en de verdere verwerking werden uitgevoerd als opgegeven in voorbeeld I. Enkele van de fysische eigenschappen van het verkregen polymeer zijn weergegeven in tabel C.

35

VOORBEELDEN XI-XXI

De werkwijze van voorbeeld X werd herhaald met modificaties in hoeveelheden en soorten van de als co-reaktiecomponenten gebruikte bischloorformiaten en in de hoeveelheden als ketenstopper gebruikt fenol. De verschillende bischloorformiaten en de daarvan gebruikte hoeveelheden, bene-

vens de hoeveelheden als ketenstopper gebruikt fenol zijn weergegeven in tabel C.

VOORBEELD XXII

Een mengsel van het polycarbonaat van voorbeeld XI en een bisfenol-A polycarbonaat met een intrinsieke viscositeit van 0,54 werd bereid door het volgens voorbeeld XI bereide polycarbonaat en het bisfenol-A polycarbonaat in een gewichtsverhouding van 1:1 innig te mengen. Het verkregen mengsel had een intrinsieke viscositeit van 0,498 en een smeltvloeitijd van 21,3 g/10 minuten.

VOORBEELD XXIII

Een mengsel van het polycarbonaat van voorbeeld XIII en een polycarbonaat van voorbeeld XVIII werd bereid door het polycarbonaat van voorbeeld XIII en een polycarbonaat van voorbeeld XVIII in een gewichtsverhouding van 2:1 innig met elkaar te mengen. Het verkregen mengsel had een smeltvloeitijd van 28,9 g/10 minuten, een vervormingstemperatuur van 123,2°C en een Izod-kerfslagwaarde van 20,2 Nm/25,4 mm.

VOORBEELD XXIV

Dit voorbeeld toont een polycarbonaat, dat buiten de onderhavige uitvinding valt, aangezien een betrekkelijk grote hoeveelheid bischloorformiaat als reaktiecomponent gebruikt wordt. Het verkregen polycarbonaat vertoont een slechte schokvastheid.

De werkwijze van voorbeeld X werd in hoofdzaak herhaald, echter met dit verschil, dat men 20 mol % van het bischloorformiaat van voorbeeld VI gebruikte met 4,6 mol % van een fenol als ketenstopper. Het verkregen polycarbonaat had een intrinsieke viscositeit van 0,412, een vervormingstemperatuur van 122,2°C, een smeltvloeitijd van meer dan 30 g/10 minuten en een kerfslagwaarde volgens Izod van 2,98 Nm/25,4 mm.

TABEL B

Voorbeeld	Bischloorformiaat	Kookpunt °C/kPa	Brekingsindex $n_D(T)$
II	Cl-CO-O-(CH ₂) ₄ -O-CO-Cl	81-82/27	1,4520/23
III	Cl-CO-O-CH ₂ CH(CH ₂) ₂ -O-CO-Cl	71-72/33	1,4490/20
IV	Cl-CO-O-(CH ₂) ₃ -O-CO-Cl	68-69/27	1,4520/20
V	Cl-CO-O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -CO-Cl	65-66/20	1,4462/20
VI	Cl-CO-O-(CH ₂) ₂ -O-CO-Cl	44-46/13	1,4490/22
VII	Cl-CO-O-(CH ₂ CH ₂ -O) ₃ -CO-Cl	150-151/87	1,4556/22
VIII	Cl-CO-O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CO-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CO-Cl	162-165/20	1,4596/19
IX	Cl-CO-O-(CH ₂ -CH ₂ -O) ₄ -CO-Cl	-	1,4600/19

TABEL C

Voorbeeld	Bischloorformiaat	Mol % Bischloorformiaat	Mol % Fenol
I	-	0	3,4
X	Cl-CO-O-(CH ₂) ₄ -O-CO-Cl	6,0	3,4
XI	"	6,0	3,6
XII	"	2,0	4,0
XIII	"	8,0	3,4
XIV	Cl-Co-O-(CH ₂) ₃ -O-CO-Cl	4,0	4,0
XV	Cl-CO-O-(CH ₂) ₂ -O-CO-Cl	4,0	4,0

TABEL C (vervolg)
EIGENSCHAPPEN VAN POLYCARBONAAT

Voorbeeld	Intrinsieke viscositeit	Smeltvloei g/10 min.	Izod kerfslagwaarde N.m./25,4 mm	DTUL ¹⁾ , °C	% Ductiliteit
I	0,510	7,17	21,7	129,5	100
X	0,486	25,4	21,6	123,4	100
XI	0,475	28,2	22,0	123,3	100
XII	0,477	18,9	21,4	125,8	100
XIII	0,487	30	21,0	123,7	100
XIV	0,454	29	20,9	125,5	100
XV	0,447	25,6	20,7	127,0	100

*) Vervormingstemperatuur onder belasting van 1820 kpa

TABEL C (vervolg)

Voorbeeld	Bischloorformiaat	Bischloorformiaat	Mol %	Mol % fenol
XVI	Cl-CO-O-CH ₂ -CH(CH ₃)-CH ₂ -OCO-Cl		4,0	4,0
XVII	Cl-CO-O-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -O-CO-Cl		3,1	3,8
XVIII	Cl-CO-O-(CH ₂ -CH ₂ -O-) ₃ -CO-Cl		4,0	3,4
XIX	Cl-CO-O-CH ₂ -  -CH ₂ -O-CO-Cl		4,0	3,8
XX	"		4,0	4,0
XXI	Cl-CO-O-(CH ₂ -CH ₂ -O-) ₄ -CO-Cl		2,0	3,4

TABEL C (vervolg)
EIGENSCHAPPEN VAN POLYCARBONAAT

Voorbeeld	Intrinsieke viscositeit	Smeltvloei g/10 min.	Izod kerfslagwaarde N.m/25,4 mm	DTUL, °C	% Ductiliteit
XVI	0,440	28,0	20,0	125,8	100
XVII	0,481	18,4	18,7	125,2	100
XVIII	0,472	26,6	9,8	119,4	40
XIX	0,465	22,4	20,7	126,3	100
XX	0,461	23,8	19,7	127,1	100
XXI	0,488	22,0	17,9	120,2	80

* Vervormingstemperatuur onder belasting van 1820 kPa.

Zoals blijkt uit de gegevens van tabel C, bezitten de polycarbonaten van de onderhavige uitvinding, d.w.z. die welke bereid zijn volgens de werkwijzen van de voorbeelden X-XXI, een verbeterde verwerkbaarheid (hogere stromingssnelheid) in vergelijking met de polycarbonaten van de stand der 5 techniek, d.w.z. die bereid zijn volgens de werkwijze van voorbeeld I. De polycarbonaten van de onderhavige uitvinding vertonen een verbeterde verwerkbaarheid, terwijl ze tegelijkertijd praktisch de meeste van hun andere voordelige fysische eigenschappen, zoals vervormingstemperatuur en Izod-kerfslagwaarde, behouden.

C O N C L U S I E S:

1. Aromatisch polycarbonaat met hoog molecuulgewicht, dat een verbeterde verwerkbaarheid vertoont, met het kenmerk, dat het samengesteld is uit gepolymeriseerde reaktieproducten van (i) een carbonylhalogenide als carbonaat-voorprodukt; (ii) tenminste één tweewaardig fenol; en (iii) tenminste één bishalogenformiaat gekozen uit bishalogenformiaten voorgesteld door de algemene formules (1) en (2), waarin elk van de symbolen X onafhankelijk van elkaar chloor of broom voorstelt; R een alkyleengroep, een cycloalkyleengroep of een tweewaardige groep met de algemene formule (1b) voorstelt, waarbij R^1 en R^2 elk onafhankelijk van elkaar alkyleengroepen voorstellen, elke R^5 onafhankelijk van elkaar een alkylgroep voorstelt, A een cycloalkyleengroep voorstelt, de letters b en c onafhankelijk van elkaar 0 of 1 voorstellen, waarbij de som van b en c tenminste 1 bedraagt en p een getal met een waarde van 0 tot het aantal vervangbare waterstofatomen, dat aan A aanwezig is, voorstelt; R^3 en R^4 elk onafhankelijk van elkaar een alkyleengroep voorstellen; en Z één van de volgende tweewaardige groepen voorstelt: -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -O-CO-, -O-CO-O-, een groep $-(R^6)_d-Ar-(R^7)_e-$, waarin Ar een tweewaardige eenkernige, tweekernige of veelkernige aromatische rest voorstelt, R^6 en R^7 elk een alkyleengroep voorstellen en de letters d en e elk onafhankelijk van elkaar het getal 0 of 1 zijn, of een tweewaardige organische alifatische niet-cyclische heterorest, die tenminste één heterogroep bevat, gekozen uit -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -O-CO- en -O-CO-O.
- 25 2. Polycarbonaat volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de bishalogenformiaten gekozen worden uit verbindingen met de algemene formule (1).
3. Polycarbonaat volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat R een alkyleengroep met 1 tot ca. 30 koolstofatomen voorstelt.
4. Polycarbonaat volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat R een cycloalkyleengroep met 4 tot ca. 30 koolstofatomen voorstelt.
- 30 5. Polycarbonaat volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat R een tweewaardige groep voorstelt met de algemene formule (1b), waarin A een cycloalkyleenrest met 4-6 koolstofatomen voorstelt, R^1 en R^2 elk onafhankelijk van elkaar een alkyleengroep met 1 tot ca. 20 koolstofatomen voorstellen en p een getal is met een waarde van 0 tot en met 4.
- 35 6. Polycarbonaat volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de bishalogenformiaten gekozen zijn uit de verbindingen met de algemene formule (2).
7. Polycarbonaat volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat R^3 en R^4 onafhankelijk van elkaar alkyleengroepen met 1 tot ca. 30 koolstofatomen voorstellen.

8. Polycarbonaat volgens conclusie 7, met het kenmerk dat R^6 en R^7 elk onafhankelijk van elkaar een alkyleengroep met 1 tot ca. 30 koolstofatomen voorstellen en Ar een fenyleengroep, een door lage alkyl gesubstitueerde fenyleengroep, een bisfenyleengroep of een door lage alkyl gesubstitueerde bifenyleengroep voorstelt.

9. Polycarbonaat volgens conclusie 7, met het kenmerk dat de tweewaardige organische alifatische niet-cyclische heterorest een polyetherrest is met de algemene formule (38), waarin R^8 een alkyleengroep en y een getal met een waarde van 2 tot ca. 350 voorstelt.

10. Polycarbonaat volgens conclusie 9, met het kenmerk dat R^8 een lage alkyleengroep met 1 tot ca. 5 koolstofatomen voorstelt.

11. Polycarbonaat volgens conclusies 1-10, met het kenmerk, dat het als reaktiecomponent gebruikte bishalogeenformiaat aanwezig is in een hoeveelheid, die werkzaam is om de verwerkbaarheid van het carbonaatpolymeer te verbeteren, maar onvoldoende om de voordelige eigenschappen van het carbonaatpolymeer in aanmerkelijke mate schadelijk te beïnvloeden.

12. Polycarbonaat volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat het als reaktiecomponent gebruikte bishalogeenformiaat aanwezig is in een hoeveelheid van ca. 0,1 tot ca. 15 mol %, betrokken op de hoeveelheid als reaktiecomponent aanwezig tweewaardig fenol.

13. Polycarbonaat volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat het als reaktiecomponent gebruikte bishalogeenformiaat aanwezig is in een hoeveelheid van ca. 1 - 10 mol %, betrokken op de hoeveelheid tweewaardig fenol, die als reaktiecomponent aanwezig is.

14. Polycarbonaat volgens conclusies 1-13, met het kenmerk, dat het gemengd ermee een vlamvertragende hoeveelheid van tenminste één vlamvertragende verbinding bevat.

15. Polycarbonaatmengsel met verbeterde verwerkbaarheid, bevattende (i) tenminste één carbonaatpolymeer samengesteld uit gepolymeriseerde reaktieprodukten van (a) tenminste één tweewaardig fenol en (b) een carbonaat-voorprodukt; en (ii) tenminste één carbonaatpolymeer volgens één of meer van de conclusies 1-10.

16. Mengsel volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat het carbonaatpolymeer (ii) aanwezig is in een hoeveelheid, die werkzaam is v.w.b. het verbeteren van de verwerkbaarheid van de mengsels, maar onvoldoende om de andere voordelige eigenschappen van het mengsel in aanmerkelijke mate nadelig te beïnvloeden.

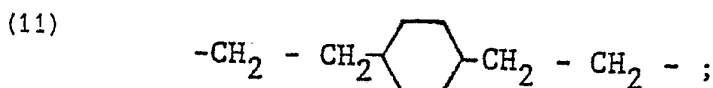
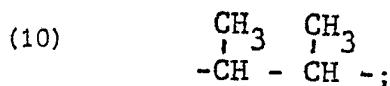
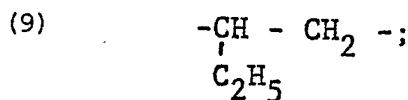
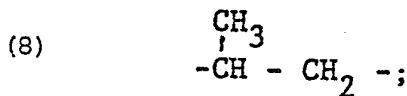
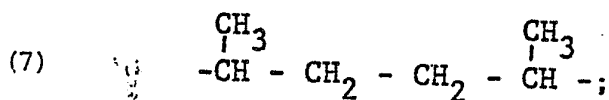
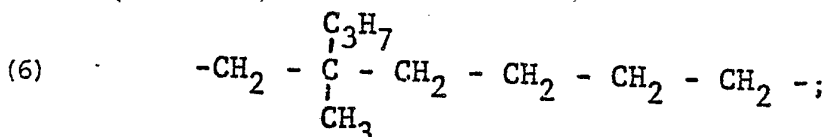
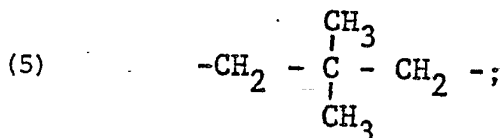
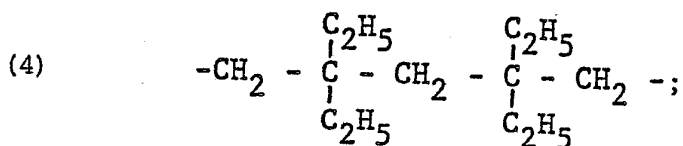
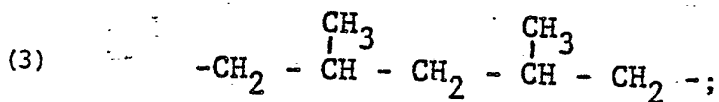
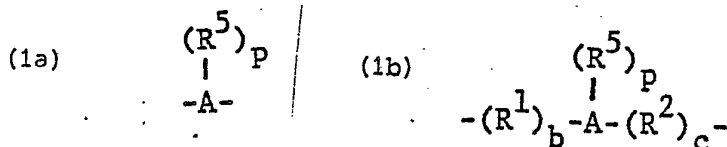
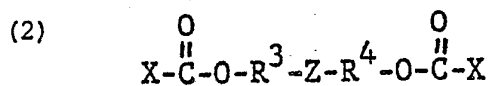
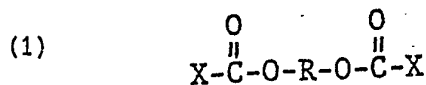
17. Mengsel volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat het carbonaatpolymeer (iii) aanwezig is in een hoeveelheid van ca. 0,5-25 gew.%.

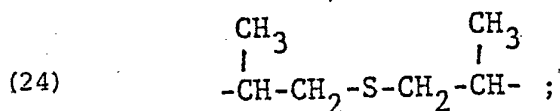
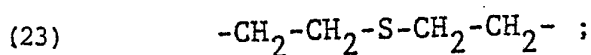
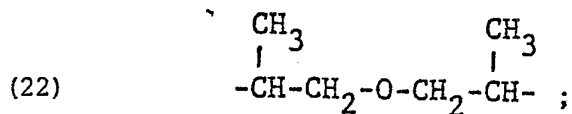
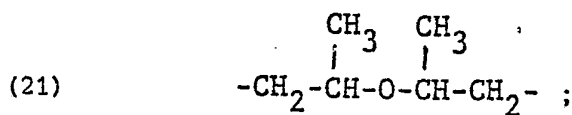
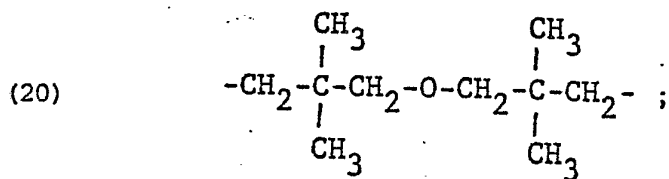
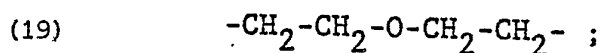
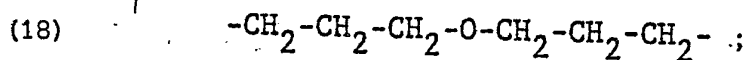
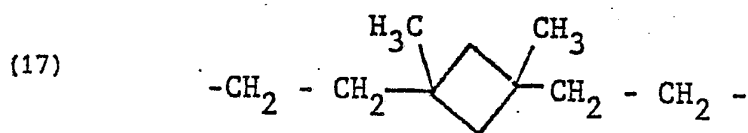
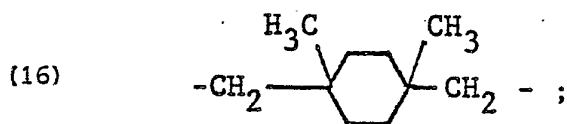
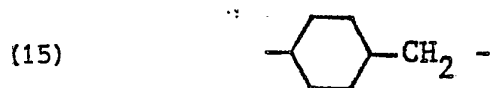
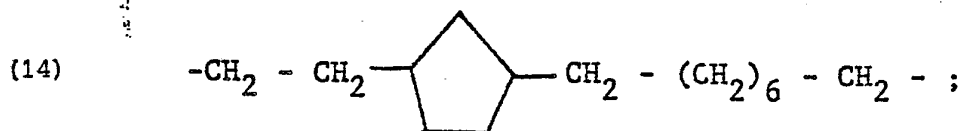
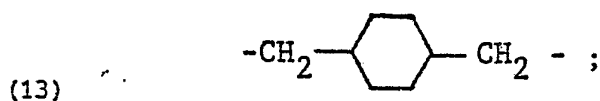
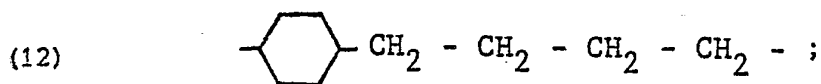
18. Mengsel volgens conclusies 15-17, met het kenmerk, dat het tevens een vlamvertragende hoeveelheid van tenminste één vlamvertragende verbinding bevat.

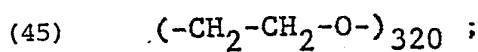
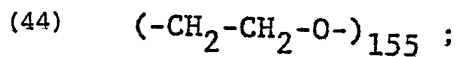
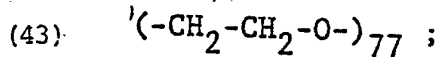
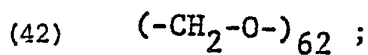
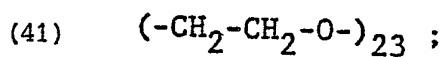
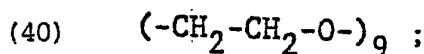
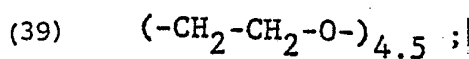
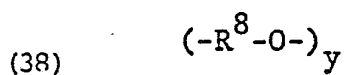
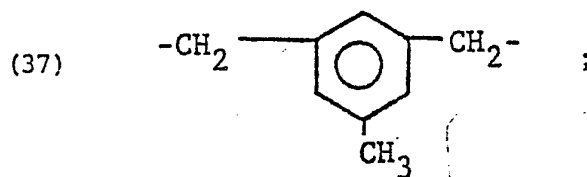
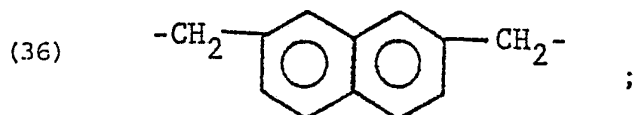
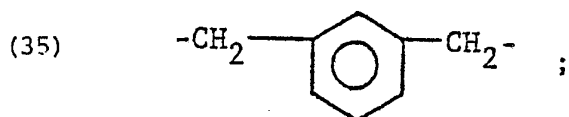
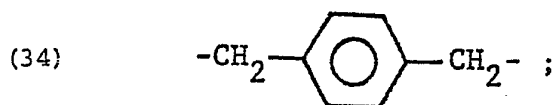
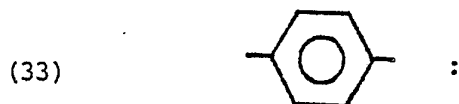
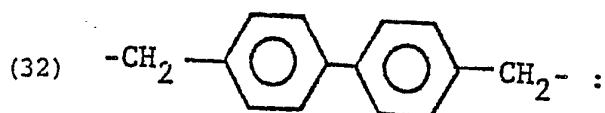
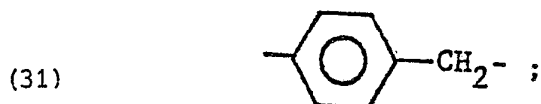
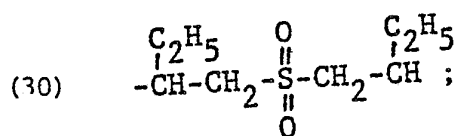
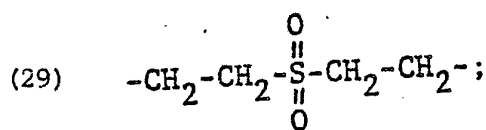
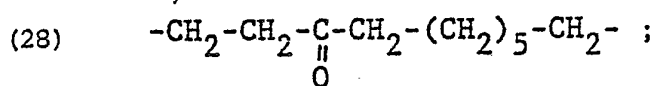
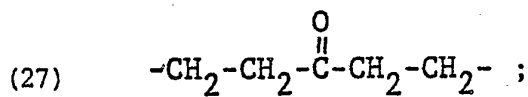
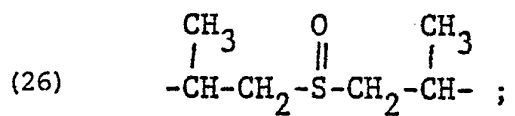
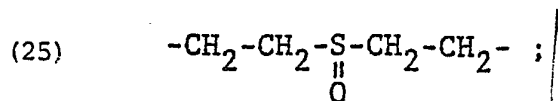
19. Polycarbonaatmengsel met verbeterde verwerkbaarheid, met het kenmerk, dat het bevat (i) tenminste één carbonaatpolymeer samengesteld uit gepolymeriseerde reaktieprodukten van tenminste één tweewaardig fenol en een carbonaat-voorprodukt en (ii) tenminste één carbonaatpolymeer samengesteld uit gepolymeriseerde reaktieprodukten van (a) tenminste één tweewaardig fenol en (b) tenminste één bishalogeenoormiaat met de algemene formule (1) en/of (2), waarin de verschillende symbolen de in conclusie 1 gegeven betekenissen hebben.

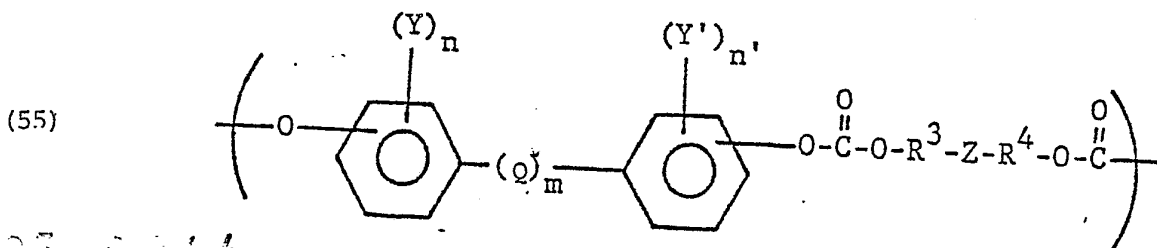
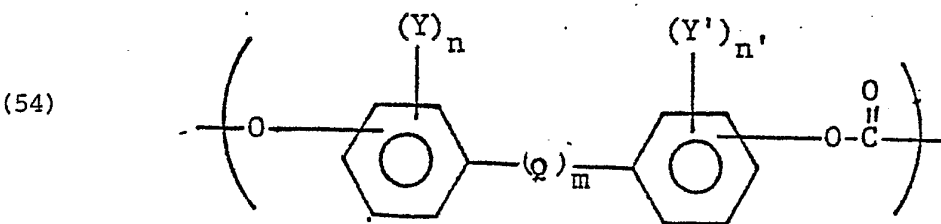
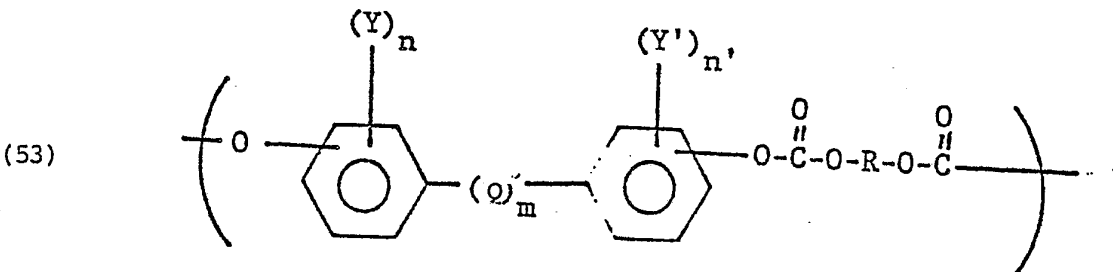
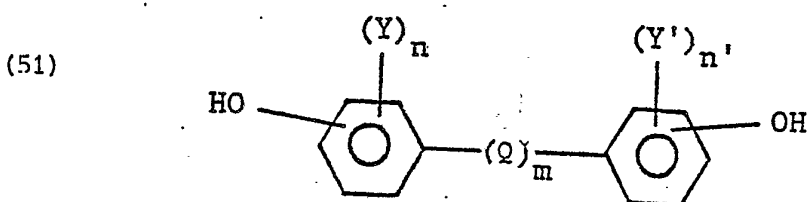
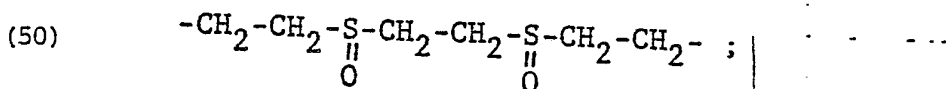
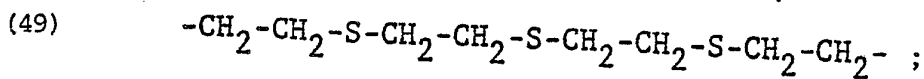
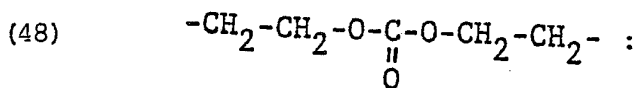
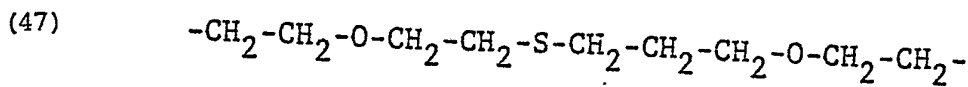
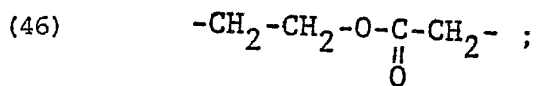
20. Mengsel volgens conclusie 19, met het kenmerk, dat het carbonaatpolymeer (ii) aanwezig is in een hoeveelheid, die werkzaam is v.w.b. het verbeteren van de verwerkbaarheid van het mengsel, maar niet voldoende om de andere voordelige eigenschappen van het mengsel in aanmerkelijke mate ongunstig te beïnvloeden.

21. Mengsel volgens conclusie 19 of 20, met het kenmerk, dat het tevens een vlamvertragende hoeveelheid van tenminste één vlamvertragende verbinding bevat.









TABEL A

