



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8002431**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze ter bereiding van copolyester-carbonaten.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C08G63/64.
- ⑦1 Aanvrager: General Electric Company te Schenectady, New York, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.H. Boelsma c.s.
Octrooibureau Polak & Charlois
Laan Copes van Cattenburch 80
2585 GD 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 8002431.
- ②2 Ingediend 25 april 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 26 april 1979.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 33390 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 28 oktober 1980.

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

Werkwijze ter bereiding van copolyester-carbonaten.

De uitvinding heeft betrekking op een nieuwe werkwijze ter bereiding van copolyester-carbonaten door direkte polymerisatie van difenolen en zuurdichloriden. De Amerikaanse octrooischriften 3.030.331, 3.169.121 en 3.207.814 beschrijven verschillende werkwijzen voor het bereiden van
5 copolyester-carbonaten. Een werkwijze voor het bereiden van aromatische polycarbonaten, waarbij men de pH op een waarde tussen 8,0 en 10,2 houdt, wordt beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.989.672. Verder beschrijft de Amerikaanse octrooiaanvraag 755.352 een werkwijze voor het bereiden van polyester-carbonaten volgens een grensvlakpolymerisatiemethode,
10 waarbij de verkregen copolymeren zowel carboxylaat- als carbonaatgroepen bevatten. De Amerikaanse octrooiaanvraag 844.285 beschrijft een werkwijze voor het bereiden van copolyester-carbonaten uit een gemengde polyanhydride-ester van een dicarbonzuur en een halogeen bevattende ester van koolzuur en een polyhydroxyverbinding. Een gelijktijdig met de onderhavige aanvraag
15 ingediende aanvraag van dezelfde aanvraagster beschrijft een werkwijze voor het bereiden van copolyester-carbonaten onder toepassing van zuurdichloriden en een pH-profiel tijdens de werkwijze.

Hoewel deze bekende methoden geschikt zijn, zijn ze niet volledig bevredigend daar hierbij complexe chemische reacties optreden en kostbare
20 apparatuur nodig is, of dure uitgangsmaterialen vereist zijn of deze methoden tijdrovend zijn, zodat de bereiding van de copolyester-carbonaten volgens deze bekende methoden oneconomisch is.

Gevonden werd nu dat de tekortkomingen van de bekende methoden voor het bereiden van copolyester-carbonaten door toepassing van de werkwijze
25 volgens de uitvinding opgeheven of tot een minimum beperkt kunnen worden. In het algemeen worden volgens de onderhavige werkwijze een difenol en een dizuurchloride direkt gepolymeriseerd bij één pH-niveau van circa 10-12 en bij voorkeur 10,5 - 11,5, onder verkrijging van copolyester-carbonaten, waarbij de molverhouding tussen tweewaardig fenol en zuurdichloride circa
30 90:10 - 55:45 en bij voorkeur 70:30 - 60:40 bedraagt.

De tweewaardige fenolen die volgens de uitvinding kunnen worden toegepast, zijn bisfenolen zoals bis(4-hydroxyfenyl)methaan, 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propaan (bisfenol-A), 2,2-bis(4-hydroxy-3-methylfenyl)propaan, 4,4-bis(4-hydroxyfenyl)heptaan, 2,2-bis(4-hydroxy-3,5-dichloorfenyl)propaan,
35 2,2-bis(4-hydroxy-3,5-dibroomfenyl)propaan, enz.; tweewaardige fenolethers, zoals bis(4-hydroxyfenyl)ether, bis(3,5-dichloor-4-hydroxyfenyl)ether, enz.; dihydroxydifenylverbindingen zoals p,p'-dihydroxydifenol, 3,3'-dichloor-4,4-dihydroxydifenyl, enz.; dihydroxyarylsulfonen zoals bis(4-hydroxyfenyl)sulfon,

800 24 31

bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyfenyl)sulfon, enz.; dihydroxybenzeenverbindingen zoals resorcinolen, hydrochinon; door halogeen of alkyl gesubstitueerde dihydroxybenzeenverbindingen zoals 1,4-dihydroxy-2,5-dichloorbenzeen, 1,4-dihydroxy-3-methylbenzeen, enz; en dihydroxydifenylsulfoxiden zoals bis(4-hydroxyfenyl)sulfoxide, bis(3,5-dibroom-4-hydroxyfenyl)sulfoxide, enz.

Tevens is een verscheidenheid van verdere tweewaardige fenolen beschikbaar, zoals die welke beschreven worden in de Amerikaanse octrooischriften 2.999.835, 3.028.365 en 3.153.008. Eveneens geschikt zijn copolymeren die bereid zijn uit de bovengenoemde tweewaardige fenolen en halogeen bevattende tweewaardige fenolen zoals 2,2-bis(3,5-dichloor-4-hydroxyfenyl)propaan, 2,2-bis(3,5-dibroom-4-hydroxyfenyl)propaan enz. Het is ook mogelijk twee of meer verschillende tweewaardige fenolen toe te passen of een copolymeer van een tweewaardig fenol met een glycol of met een polyester met eindstandige hydroxy- of zuurgroepen of met een tweebasisch zuur, alsmede mengsels van de bovengenoemde materialen.

De zuurdichloriden die kunnen worden toegepast, zijn ondermeer de zuurchloriden van verzadigde alifatische tweebasische zuren die zijn afgeleid van paraffinische koolwaterstoffen met onvertakte keten zoals oxaalzuur, malonzuur, dimethylmalonzuur, barnsteenzuur, glutaarzuur, adipienzuur, pimelienzuur, kurkzuur, azelaienzuur en sebaaienzuur, en de door halogeen gesubstitueerde alifatische tweebasische zuren. Chloriden van alifatische carbonzuren met hetero-atomen in de alifatische keten, zoals thiodiglycolzuur of diglycolzuur, alsmede onverzadigde zuren zoals maleienzuur of fumaarzuur, kunnen eveneens worden gebruikt.

Voorbeelden van geschikte aromatische en alifatische aromatische dicarbonzuren zijn ftaalzuur, isoftaalzuur, tereftaalzuur, homoftaalzuur, o-, m- en p-fenyleendiazijnzuur; veelkernige aromatische zuren zoals 2,2'-difenyldicarbonzuur en 1,4-naftaleendicarbonzuur. Zuurdichloriden die de voorkeur verdienen, zijn isoftaloyldichloride(IFCl_2) en tereftaloyldichloride(TFCl_2), alsmede mengsels hiervan.

De copolyester-carbonaten van de uitvinding worden bereid onder toepassing van een middel voor het regelen van het molecuulgewicht (d.w.z. een ketenstopper, die eindstandige groepen aan het molecuul invoert) en in representatieve gevallen een zuuracceptor, een carbonaat-voorproduct en een katalysator. Niet-beperkende voorbeelden van toe te passen ketenstoppers: zoals fenol, zijn eenwaardige fenolen chroman-1, para-tert.butylfenol, parabroomfenol, primaire en secundaire aminen, enz. Bij voorkeur gebruikt men fenol als ketenstopper.

Men kan een organische of anorganische zuuracceptor gebruiken.

800 24 31

Voorbeelden van geschikte organische zuuracceptoren zijn tertiaire aminen zoals pyridine, triethylamine, dimethylaniline, tributylamine enz. Voorbeelden van anorganische zuuracceptoren zijn alkalimetaal- en aardalkalimetaalhydroxiden, -carbonaten, -bicarbonaten en -fosfaten.

5 Als carbonaat-voorprodukt kan men een carbonylhalogenide, een carbonaatester of een halogeenformiaat gebruiken. Voorbeelden van toe te passen carbonylhalogeniden zijn carbonylbromide, carbonylchloride en mengsels hiervan. Voorbeelden van toe te passen carbonaatesters zijn di-
10 fenylcarbonaat, di(halogeenfenyl)carbonaten zoals di(chloorfenyl)carbonaat, di(broomfenyl)carbonaat, di(trichloorfenyl)carbonaat, di(tribroomfenyl)-carbonaat, enz., di(alkylfenyl)carbonaten zoals di(tolyl)carbonaat enz., di(nafty)carbonaat, di(chloornafty)carbonaat, fenyltolylcarbonaat, chloor-
fenylchloornafty)carbonaat, enz., en mengsels hiervan. Voorbeelden van ge-
15 schikte halogeenformiaten zijn bishalogeenformiaten van tweewaardige fenolen (bischloorformiaat van hydrochinon, enz.) of glycolen (bishalogeenformiaten van ethyleenglycol, neopentylglycol, polyethyleenglycol, enz.). Carbonyl-
chloride, ook wel fosgeen genoemd, verdient de voorkeur hoewel ook andere carbonaat-voorprodukten gebruikt kunnen worden.

Ook omvat de uitvinding polymere derivaten van een twee-
20 waardig fenol, en dicarbonzuur en koolzuur. Deze materialen worden beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.169.121.

Als katalysator kan men elke geschikte katalysator gebrui-
ken die de polymerisatie van bisfenol-A en het zuurdichloride met fosgeen bevordert. Voorbeelden van geschikte katalysatoren zijn tertiaire aminen
25 zoals triethylamine, tripropylamine, N,N-dimethylaniline, kwaternaire ammoniumverbindingen zoals tetraethylammoniumbromide, cetyltriethylammo-
niumbromide, tetra-n.heptylamminiumjodide, tetra-n.propylammoniumbromide, tetramethylammoniumchloride, tetramethylammoniumhydroxide, tetra-n.butyl-
ammoniumjodide en benzyltrimethylammoniumchloride, en kwaternaire fosfonium-
30 verbindingen zoals n.butyltrifenylfosfoniumbromide en methyltrifenylfosfo-
niumbromide.

Men gebruikt een oplosmiddelsysteem waarin de reaktiekom-
ponenten kunnen worden opgenomen, maar dat inert is t.o.v. de reaktiekom-
ponenten. Zo kan men bijv. een waterig-organisch oplosmiddelsysteem toe-
35 passen, waarin het organische deel de reaktiekomponenten gemakkelijk kan opnemen maar inert is t.o.v. deze reaktiekomponenten. Voorbeelden van
deze organische materialen zijn dichloormethaan, chloorbenzeen, cyclohexa-
non, dimethylformamide, dimethylsulfoxide, tetrachloorkoolstof e.d.
Bij voorkeur is het organische deel van het oplosmiddelsysteem dichloormethaan.

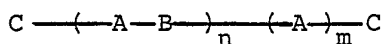
De uitvinding omvat ook vertakte copolyestercarbonaten, voor de bereiding waarvan een polyfunctionele aromatische verbinding wordt omgezet met het tweewaardige fenol, het carbonaat-voorprodukt en het zuurdichloride, onder verkrijging van een thermoplastisch copolyester-carbonaat met willekeurige verdeling van de vertakkingen.

Deze polyfunctionele aromatische verbindingen bevatten ten minste drie functionele groepen, en wel carboxylgroepen, carbonzuuranhydridegroepen, halogeenformylgroepen of mengsels hiervan. Voorbeelden van deze polyfunctionele aromatische verbindingen zijn trimellietzuuranhydride, trimellietzuur, trimellityltrichloride, 4-chloorformylftaalzuuranhydride, pyromellietzuur, pyromellietzuurdianhydride, mellietzuur, mellietzuuranhydride, trimesienzuur, benzofenontetracarbonsuur, benzofenontetracarbonsuur-anhydride en dergelijke. Polyfunctionele aromatische verbindingen die de voorkeur verdienen, zijn trimellietzuuranhydride, trimellietzuur en hun halogeenformylderivaten.

Tevens omvat de uitvinding mengsels van een lineair en een vertakt copolyester-carbonaat.

Door toepassing van de onderhavige werkwijze kan men copolyestercarbonaten verkrijgen met een verbeterde vervormingstemperatuur, een verbeterde trekvastheid en dergelijke, welke eigenschappen soortgelijk zijn aan die van aromatisch polycarbonaat met hoog molecuulgewicht.

Het volgens de onderhavige werkwijze verkregen copolyester-carbonaat kan worden voorgesteld door de algemene formule



waarin het $\text{---} A - B \text{---}$ blok het polyesterdeel voorstelt, waarbij B slechts aan A gebonden is, en het $\text{---} A \text{---}$ blok het polycarbonaatdeel voorstelt. In de bovenstaande algemene formule kan A een tweewaardig fenol, een fenol-copolymeer of een mengsel hiervan voorstellen; B is een zuurdichloride of een mengsel van zuurdichloriden; C is een ketenstopper; en m en n zijn getallen met een waarde van circa 1 - 2000.

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de onderstaande voorbeelden die de voorkeursuitvoeringsvormen van de uitvinding beschrijven.

VOORBEELD I

Bereiding van copolyester-carbonaat met een molverhouding tussen zuurdichloride en tweewaardig fenol van 30:70

In een reactor van circa 38 liter bracht men 1596 g (7 mol) bisfenol-A (BFA), 6 liter dichloormethaan, 5,5 liter water, 28,2 g (3 mol %) fenol als ketenstopper, 14 ml triethylamine en 3,4 g natriumgluconaat. De pH van dit mengsel werd op 10,5 gebracht en men voegde in verloop van 5 minuten 609 g (3 mol) isoftaloyldichloride (IFCl₂) in 1 liter dichloormethaan toe,

8002431

terwijl men de pH met 35 %'s waterige loog op 10 - 11,5 regelde. Onder handhaving van de pH op een waarde van 11 voerde men gedurende 25 minuten 900 g fosgeen met een snelheid van 36 g/min toe. Opnieuw werd de pH met 35 %'s waterige loog op een waarde van 11 ingesteld.

- 5 Nadat de fosgeentoevoer voltooid was, verdunde men het mengsel met 5 liter dichloormethaan; de zoutoplossing werd van de dichloormethaan-polymeerfase gescheiden. De oplossing in dichloormethaan werd gewassen met 0,01N HCl en herhaaldelijk met water. Het copolyester-polycarbonaat werd uit het dichloormethaan door precipitatie met stoom van hoge druk geïso-
- 10 leerd in de vorm van een wit poeder. De verkregen hars werd gedroogd in een met stikstof doorgespoeld gefluidiseerd bed. De verkregen hars bezat een intrinsieke viscositeit (I.V.) in dichloormethaan van 0,48 dl/g bij 25°C.

VOORBEELD II

- 15 Men volgde dezelfde werkwijze als in Voorbeeld I, echter met dit verschil dat men 1368 g (6 mol) BFA en 812 g (4 mol) isoftaloyldichloride (IFCl_2) gebruikte. De molverhouding tussen het zuurdichloride (IFCl_2) en tweewaardig fenol (BFA) in het verkregen copolyester-carbonaat bedroeg 40:60; het copolyester-carbonaat bezat een I.V. van 0,44 dl/g.

VOORBEELD III

- 20 Men volgde dezelfde werkwijze als in Voorbeeld I, echter met dit verschil dat men 1938 g (8,5 mol) BFA, 304,5 g (1,5 mol) IFCl_2 en 93,8 g (3,5 mol %) chroman-I als ketenstopper gebruikte, onder verkrijging van een copolyester-carbonaat met een I.V. van 0,48 dl/g, waarin de molverhou-
- 25 ding IFCl_2 :BFA 15:85 bedroeg.

VOORBEELD IV

- Men volgde dezelfde werkwijze als in Voorbeeld I, echter met dit verschil dat men 2052 g (9 mol) BFA en 203 g (1 mol) tereftaloyldichloride (TFCl_2) in plaats van isoftaloyldichloride (IFCl_2) gebruikte, onder ver-
- 30 krijging van een copolyester-carbonaat met een I.V. van 0,58 dl/g, waarin de molverhouding TFCl_2 :BFA 10:90 bedroeg.

VOORBEELD V

- Men volgde dezelfde werkwijze als in Voorbeeld I, echter met dit verschil dat men 1710 g (7,5 mol) BFA en 507,6 g (2,5 mol) TFCl_2 gebruikte
- 35 onder toepassing van een copolyester-carbonaat met een I.V. van 0,60 dl/g, waarin de molverhouding TFCl_2 :BFA 25:75 bedroeg.

VOORBEELD VI

- Men volgde dezelfde werkwijze als in Voorbeeld I, echter met dit verschil dat men 2052 g (9 mol) BFA, 203 g (1 mol) TFCl_2 en 80,4 (3 mol %)

8002431

chroman-I als ketenstopper gebruikte, onder verkrijging van een copoly-
ester-carbonaat met een I.V. van 0,53 dl/g, waarin de molverhouding
TFCl₂:BFA 10:90 bedroeg.

Vervolgens voerde men elk van de in de Voorbeelden I-VI verkregen
5 poedervormige copolymeerharsen in een extrudeerinrichting met een bedrijfs-
temperatuur van circa 260°C ten einde de hars te extruderen tot strengen;
de geëxtrudeerde strengen werden fijngehakt tot korrels. Hierna werden de
korrels door spuitgieten bij circa 316°C gevormd tot proefmonsters met af-
metingen van circa 7,6 cm bij circa 5,1 cm bij circa 0,32 cm. Men bepaalde
10 verschillende fysische eigenschappen van de volgens Voorbeelden I-VI ver-
kregen proefmonsters volgens de onderstaande beproevingsmethoden:

De vervormingstemperatuur onder belasting (VTOB) van de gevormde mon-
sters, met en zonder een in de handel verkrijgbare vulstof van glas, werd
bepaald volgens ASTM D-648. De gevormde monsters, die het glas als vulstof
15 bevatten, werden op dezelfde wijze als hierboven beschreven verkregen,
echter met dit verschil dat het glas in een hoeveelheid van 9 gew.%, be-
trokken op de copolymeerhars, met het copolymeerharspoeder gemengd werd
door de bestanddelen samen aan een tuimelbehandeling in een laboratorium-
tuimelinrichting te onderwerpen alvorens het mengsel geëxtrudeerd werd.

20 De geelheidsindex (GI) werd bepaald volgens ASTM D-1925 met monsters
die bij circa 316°C gevormd waren.

De kerfslagwaarde volgens Izod (KI) en de slagvastheid volgens Izod
zonder kerf (ZKI) van gevormde monsters met een dikte van circa 0,32 cm
werd bepaald volgens ASTM D-256.

25 De buiggrens (BG) en de buigmodulus (BM) werden bepaald volgens ASTM
D-790.

De rekgrens (RG), de breekspanning (BS) en het percentage rek (% R) werden
bepaald volgens ASTM D-638.

De smeltindex (SI) werd bepaald volgens een modificatie van ASTM
30 D-1238.

De verkregen resultaten zijn in de onderstaande tabel vermeld.

800 24 31

TABEL.

Fysische eigenschappen van copolyester-carbonaten, verschillende molverhoudingen
zuurdichloride: tweewaardig fenol

Monster van Voorbeeld No.	I	II	III	IV	V	VI
Molverhouding $\text{IFCl}_2/\text{TFCl}_2/\text{BFA}$	3/0/7	4/0/6	1,5/0/8,5	0/1/9	0/2,5/7,5	0/1/9
Fysische eigenschappen:						
RG (kPa x 10^{-2})	6,75	7,24	6,26	--	--	--
BS (kPa x 10^{-2})	8,34	6,33	8,69	--	--	--
% R	100,00	56,00	110,00	--	--	--
BG (kPa x 10^{-2})	10,34	10,96	9,58	--	--	--
BM (kPa x 10^{-2})	232,4	234,4	222,0	--	--	--
VTOB bij ca. 1820 kPa, °C	146,7	150,6	143,9	136,7	144,4	139,4
VTOB bij ca. 455 kPa, °C	153,9	156,7	152,2	145,0	153,9	148,3
VTOB bij ca. 1820 kPa (°C) met 9 % glas als wapening ¹⁾	153,3	157,8	151,7	146,1	153,3	150,0
KI, Joule/cm	3,20	2,78	7,85	8,11	5,07	7,79
ZKI, Joule/cm	> 21,35	> 21,35	> 21,35	> 21,35	> 21,35	> 21,35
GI van monsters die bij ca. 316°C gevormd zijn	6,20	7,00	8,70	7,90	9,5	6,7
SI	4,40	3,59	4,66	3,01	1,3	2,5

1) Owens Corning 415BB fijngehakke glasstrengen

8002431

Uit de in de bovenstaande tabel vermelde resultaten blijkt dat de volgens de onderhavige werkwijze verkregen copolyester-carbonaten een verbeterde vervormingstemperatuur en trekvastheid, alsmede een goede slagvastheid en thermische stabiliteit vertonen.

5

VOORBEELD VII

Men volgde dezelfde werkwijze als in Voorbeeld I, echter met dit verschil dat men 1368 g (6 mol) BFA, 731 g tereftaloxyldichloride (TFCl_2) en 81 g isoftaloxyldichloride (IFCl_2) (in totaal 4 mol TFCl_2 en IFCl_2) gebruikte. De molverhouding tussen zuurdichloriden ($\text{TFCl}_2 + \text{IFCl}_2$):tweewaardig fenol (BFA) in het verkregen copolyester-carbonaat bedroeg 40:60 en het produkt bezat een I.V. van 0,53 dl/g. Gevormde monsters, die op de bovenbeschreven wijze uit dit copolyester-carbonaat verkregen waren, bleken een vervormingstemperatuur onder belasting (VTOB) bij circa 1820 kPa van circa 163°C en een kerfslagwaarde volgens Izod (circa 0,32 cm) van circa 3,3 Joule/cm kerf te bezitten. Deze eigenschappen zijn beter dan die van de in de bovenstaande tabel vermelde polyester-carbonaten.

10

15

- 9 -
C O N - C L U S I E S :

1. Werkwijze ter bereiding van copolyester-carbonaten, met het kenmerk dat men een tweewaardig fenol, een zuurdichloride en een ketenstopper in een oplosmiddel direkt polymeriseert bij een pH van circa 10-12 onder vorming van een reaktiemengsel, waarbij de molverhouding tussen het
5 tweewaardig fenol en het zuurdichloride circa 90:10 - 55:45 bedraagt; een carbonaat-voorprodukt aan het reaktiemengsel toevoegt terwijl de pH van het reaktiemengsel op een waarde van circa 10-12 wordt gehouden; de toevoeging van het carbonaat-voorprodukt voortzet totdat de reactie voltooid is; en uit het oplosmiddelsysteem direkt een copolyester-carbonaat isoleert.
- 10 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat men een oplosmiddelsysteem toepast dat water en dichloormethaan bevat.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat men als tweewaardig fenol bisfenol-A gebruikt.
4. Werkwijze volgens conclusies 1-3, met het kenmerk dat men als
15 zuurdichloride isoftaloyldichloride, tereftaloyldichloride of een mengsel hiervan gebruikt.
5. Werkwijze volgens conclusies 1-4, met het kenmerk dat de molverhouding tussen tweewaardig fenol en zuurdichloride circa 70:30 - 60:40 bedraagt.
- 20 6. Werkwijze volgens conclusies 1-5, met het kenmerk dat men als ketenstopper fenol gebruikt.
7. Werkwijze volgens conclusies 1-5, met het kenmerk dat men als ketenstopper chroman-I gebruikt.
8. Werkwijze volgens conclusies 1-7, met kenmerk dat men als car-
25 bonaat-voorprodukt fosgeen gebruikt.
9. Werkwijze volgens conclusies 1-8, met het kenmerk dat men de pH op een waarde van 10,5-11,5 houdt.
10. Werkwijze volgens conclusies 1-9, met het kenmerk dat men een copolyester-carbonaat volgens de algemene formule $C - \left(\underset{n}{A-B} \right) - \left(\underset{m}{A} \right) - C$
30 bereidt, in welke formule A een tweewaardig fenol, een fenol-copolymeer of een mengsel hiervan voorstelt, B een zuurdichloride of een mengsel hiervan voorstelt, C een ketenstopper is en n en m getallen met een waarde van circa 1-2000 zijn.
11. Voortbrengselen, verkregen onder toepassing van een volgens de
35 werkwijze van conclusies 1-10 bereid copolyester-carbonaat.

800 24 31