

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 000 060
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 78100103.7

(51)

Int. Cl.²: C 07 C 69/96, C 08 G 65/32,
C 08 G 63/66

(22)

Anmeldetag: 06.06.78

(30)

Priorität: 11.06.77 DE 2726416

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.12.78 Patentblatt 78/1

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

(71)

Anmelder: Bayer Aktiengesellschaft,
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen Bayerwerk,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

(72)

Erfinder: Schreckenber, Manfred, Dr.,
Doerperhofstrasse 15,
D-4150 Krefeld (DE)

(72)

Erfinder: Freitag, Dieter, Dr.,
Hasenheide 10,
D-4150 Krefeld 1 (DE)

(72)

Erfinder: Lindner, Christian, Dr.,
Riehler Strasse 200,
D-5000 Köln 60 (DE)

(72)

Erfinder: Süling, Carlhans, Dr.,
Carl-Leverkus-Strasse 10,
D-5068 Odenthal (DE)

(72)

Erfinder: Bartl, Herbert, Dr.,
Eichendorffweg 10,
D-5068 Odenthal (DE)

(72)

Erfinder: König, Klaus, Dr.,
Heymannstrasse 50,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

(54)

Verfahren zur Herstellung von Kohlensäure-bis-diphenol-estern von über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiolen und ihre Verwendung zur Herstellung von hochmolekularen, segmentierten, thermoplastisch verarbeitbaren Polyäther-Polycarbonaten.

(57)

Verfahren zur Herstellung von Kohlensäure- bis-diphenolestern von über Carbonat- Gruppen- verlängerten Polyalkylenoxiddiolen und ihre Verwendung zur Herstellung von hochmolekularen, segmentierten, thermoplastisch verarbeitbaren Polyäther- Polycarbonaten.

Man erhitzt Polyalkylenoxiddiolen mit Kohlensäure- bis-arylestern im Vakuum bei Temperaturen zwischen 100 und 200°C wobei pro OH-Gruppe des Polyalkylenoxiddiols weniger als 1 Mol Kohlensäure- bis-arylester eingesetzt wird. Anschliessend werden Diphenolen zugesetzt.

Das erhaltene Reaktionsprodukt wird mit anderen Diphenolen und mit Phosgen bei pH-Werten zwischen 9 und 14 und Temperaturen zwischen 0° und 80°C zu Polyäther-Polycarbonaten umgesetzt.

EP 0 000 060 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

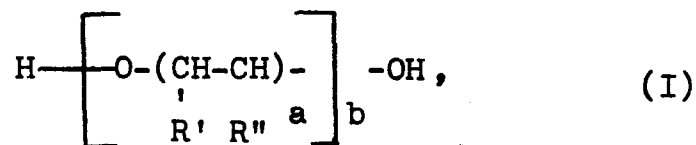
Patente, Marken und Lizenzen

PS/kl

Verfahren zur Herstellung von Kohlensäure-bis-diphenol-
estern von über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylen-
oxiddiolen und ihre Verwendung zur Herstellung von hoch-
molekularen, segmentierten, thermoplastisch verarbeitbaren
Polyäther-Polycarbonaten.

Die deutsche Patentanmeldung P 2 650 533.9 (Le A 17 516)
beansprucht ein Verfahren zur Herstellung von Kohlensäure-
arylestern von über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalky-
lenoxiddiolen aus Polyalkylenoxiddiolen mit $\overline{M}_n$ über 135, vor-
zugsweise über 800, und Kohlensäurebisarylestern, das dadurch
gekennzeichnet ist, dass man Polyalkylenoxiddiole mit Mole-
kulargewichten $\overline{M}_n$ (Zahlenmittel) über 135, vorzugsweise bei
5 Temperaturen zwischen 100°C und 200°C im Vakuum unterhalb
35 Torr zusammen mit Kohlensäure-bis-arylestern in Gegenwart
10 von Katalysatoren erhitzt, wobei pro OH-Gruppe weniger als
ein Mol Kohlensäure-bis-arylester eingesetzt wird, und die
entstehende Hydroxylarylverbindung abdestilliert wird.

Als Polyalkylenoxiddiole sind insbesondere solche



worin

- R' und R" unabhängig voneinander H oder C₁-C₄-Alkyl sind,
a eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist und
b eine ganze Zahl von 3 bis 350, insbesondere
5 von 3 bis 250, ist, geeignet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist nun die Verwendung der gemäss der obengenannten deutschen Patentanmeldung P 2 650 533.9 erhältlichen Kohlensäurearylester zur Herstellung von über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol-bis-diphenol-carbonaten; ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die erfindungsgemäss erhaltenen über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol-bis-diphenol-carbonate sowie deren Verwendung zur Herstellung von Polyäther-Polycarbonaten. Ein weiterer Gegenstand der vor-
15 liegenden Erfindung sind die erfindungsgemäss erhaltenen Polyäther-Polycarbonate mit einer verbesserten Phasentrennung zwischen Weichsegment und Hartsegment, die zu besseren anwendungstechnischen Eigenschaften der entsprechenden Polycarbonat-Elastomeren führt.

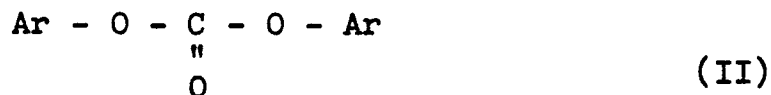
20 Die Umesterung der gemäss der deutschen Patentanmeldung P 2 650 533.9 erhältlichen über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol-bis-arylcarbonate mit überschüssigen Diphenolen zu den entsprechenden über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol-bis-diphenol-carbonaten erfolgt überraschend glatt ohne Nebenreaktionen selbst bei
25 Reaktionstemperaturen bis 200°C. Weder ändert sich die von den Ausgangsprodukten her gegebene molekulare Verteilung, noch erfolgt Rückbildung von Polyalkylenoxiddiolen, noch erfolgt Polykondensation zu Polycarbonaten.

30 Das erfindungsgemässe Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man über Carbonat-Gruppen-verlängerte Polyalkylenoxiddiol-

- diol-bis-arylcarbonate, die gemäss der deutschen Patentanmeldung P 2 650 533.9 dadurch erhältlich sind, dass man Polyalkylenoxiddiöle mit Molekulargewichten $\bar{M}_n$ (Zahlenmittel) über 135, vorzugsweise über 800, mit Kohlensäure-bis-arylethern
- 5 bei Temperaturen zwischen 100°C und 200°C, vorzugsweise zwischen 110°C und 180°C, im Vakuum unterhalb 35 Torr, vorzugsweise zwischen 25 Torr und 0,1 Torr, in Gegenwart von Katalysatoren erhitzt, wobei pro OH-Gruppe des Polyalkylenoxiddiöls weniger als ein Mol Kohlensäure-bis-arylester eingesetzt wird,
- 10 und die entstehende Hydroxyarylverbindung abdestilliert wird, mit Diphenolen bei Temperaturen zwischen 100°C und 200°C, vorzugsweise zwischen 110°C und 180°C im Vakuum unterhalb 35 Torr, vorzugsweise zwischen 25 Torr und 0,1 Torr, in Gegenwart von Katalysatoren erhitzt, wobei für eine Kohlensäure-
- 15 arylestergruppe des über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiölbis-arylcarbonates mehr als 1 Mol Diphenol, vorzugsweise zwischen 1,1 Mol und 2 Mol Diphenol, eingesetzt werden, und die entstehende Hydroxyarylverbindung abdestilliert wird.
- 20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit über Carbonat-Gruppen-verlängerte Polyalkylenoxiddiölbis-diphenol-carbonate, erhalten nach diesem erfindungsgemässen Verfahren.

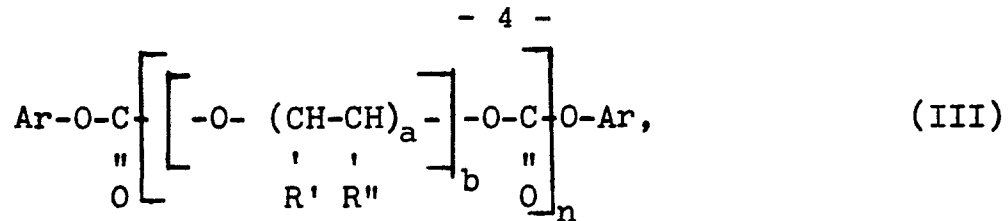
Insbesondere werden die gemäss der deutschen Patentanmeldung P 2 650 533.9 (Le A 17 516) aus den Polyalkylenoxiddiölen

25 der Formel I mit Kohlensäure-bis-arylethern der Formel II



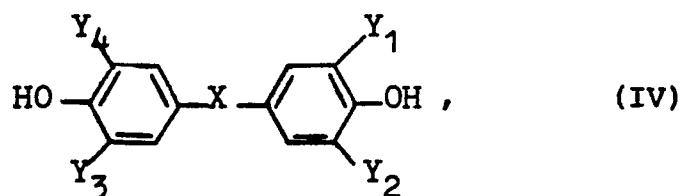
worin

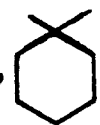
- Ar ein substituierter oder unsubstituierter Arylrest mit 6 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise Phenyl
- 30 ist, erhältlichen Polyalkylenoxiddiölbis-arylcarbonate der Formel III



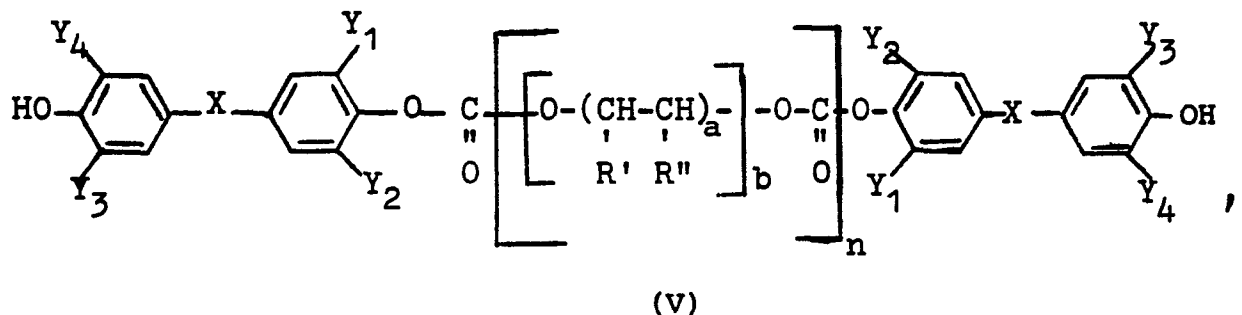
worin n eine ganze Zahl von 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10, bedeutet,

5 Ar, R', R'', a und b die für die Formel I und II genannte Bedeutung haben, mit den Diphenolen der folgenden Formel IV



worin X $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}-$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$, , O, S oder SO₂ bedeuten, und

10 Y₁ bis Y₄ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Halogen, wie beispielsweise Chlor oder Brom, bedeuten, zu den über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol-bis-diphenol-carbonaten der Formel V umgesetzt



worin n,

R', R'', a, b, X und Y₁ die für die Formeln III und IV genannte Bedeutung haben.

Geeignete Katalysatoren für die erfindungsgemäße Herstellung der über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol-bis-diphenol-carbonate sind basische Umesterungskatalysatoren wie Alkali- oder Erdalkaliphenolate, Alkali- oder Erdalkalialkoholate, tertiäre Amine wie beispielsweise Triäthylendiamin, Morpholin, Pyrrolidin, Triäthylamin und Tributylamin und Pyridin oder Metallverbindungen wie beispielsweise Antimontrioxid, Zinkchlorid, Titan-tetrachlorid und Titan-tetrabutylester.

Der Katalysator wird in Mengen zwischen 10 ppm und 200 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht des jeweils eingesetzten über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol-bis-aryl-carbonats und des jeweils eingesetzten Diphenols, verwendet.

Diese Katalysatormengen können gegebenenfalls noch unterschritten werden, wenn die Ausgangsprodukte bei Verwendung der sauren Katalysatoren keine basischen Verunreinigungen, und bei Verwendung der basischen Katalysatoren keine sauren Verunreinigungen enthalten. Im Interesse einer möglichst geringen Eigenfarbe der erfindungsgemäßen Produkte sind möglichst geringe Katalysatormengen zu bevorzugen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol-bis-diphenol-carbonate erfolgt vorzugsweise in Abwesenheit von Lösungsmitteln für die Reaktanten, insbesondere in Substanz. Gegebenenfalls können unter den Reaktionsbedingungen inerte Lösungsmittel wie beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, die unsubstituiert oder beispielsweise durch Nitrogruppen substituiert sein

können, eingesetzt werden.

Die Reaktionszeit für das Umesterungsverfahren zur Herstellung der über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol-bis-diphenol-carbonate beträgt in Abhängigkeit von
5 Reaktionstemperatur sowie Art und Menge des Katalysators zwischen 1/2 und 24 Stunden.

Die Herstellung der über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol-bis-diphenol-carbonate erfolgt beispielsweise dadurch, dass man eine Mischung aus über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol-bis-phenyl-carbonat erhalten
10 gemäss der deutschen Patentanmeldung P 2 650 533.9 (Le A 17 516) einem Diphenol und Katalysator im Vakuum auf Temperaturen zwischen 100°C und 200°C, vorzugsweise zwischen 110°C und 180°C, erhitzt und das mit fortschreitender Reaktion gebildete Phenol aus dem Reaktor abdestilliert. Hierbei
15 wird das Diphenol im Überschuss eingesetzt, wobei pro Kohlensäurephenylestergruppe des Polyalkylenoxiddiol-bis-phenylcarbonats mehr als 1 Mol Diphenol, vorzugsweise zwischen 1,1 Mol und 2 Mol Diphenol verwendet werden. Gemäss
20 einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird mit dem Dinatriumphenolat des Bisphenols A als Katalysator die Reaktion aus einem über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol-bis-phenyl-carbonat, erhalten gemäss
P 2 650 533.9 (Le A 17 516), und Bisphenol A im Molverhältnis
25 Bis-phenylcarbonat zu Bisphenol A von 1:3 bei 150°C im Vakuum zwischen 25 und 0,1 Torr umgesetzt.

Die für die erfindungsgemässe Herstellung der über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol-bis-diphenol-carbonate notwendigen über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol-bis-arylcarbonate werden gemäss der deutschen Patentanmeldung P 2 650 533.9 (Le A 17 516) herge-
30

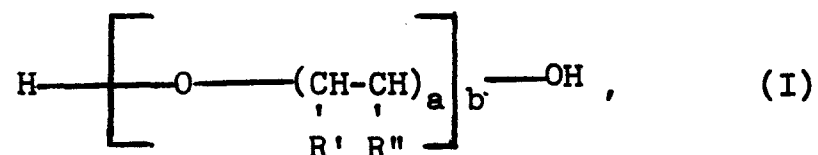
- 7 -

stellt. Aus dieser Patentanmeldung ist der folgende Teil
übernommen:

- Gegenstand der deutschen Patentanmeldung P 2 650 533.9
(Le A 17 516) ist ein Verfahren zur Herstellung von Bis-
5 Kohlensäuremonoarylethern von über -OCOO-Gruppen-verlänger-
ten Polyalkylenoxiddiolen mit $\bar{M}_n$ über 135, vorzugsweise über
800, und Kohlensäure-bis-arylethern, dadurch gekennzeichnet,
dass man Polyalkylenoxiddiole mit Molekulargewichten $\bar{M}_n$
(Zahlenmittel) über 135, vorzugsweise über 800, mit Kohlen-
10 säure-bis-arylethern bei Temperaturen zwischen 100°C und
200°C, vorzugsweise zwischen 110°C und 180°C, im Vakuum
unterhalb 35 Torr, vorzugsweise zwischen 25 und 0,1 Torr,
in Gegenwart von Katalysatoren erhitzt, wobei pro OH-Gruppe
des Polyalkylenoxiddiols weniger als ein Mol Kohlensäure-
15 bis-arylester eingesetzt wird und die entstehenden Hydroxy-
aryl-Verbindungen abdestilliert werden.

Ein weiterer Gegenstand von P 2 650 533.9 sind die erhalte-
nen Bis-Kohlensäurearylester von über -OCOO-Gruppen-ver-
längerten Polyalkylenoxiddiolen.

- 20 Polyalkylenoxiddiole gemäss P 2 650 533.9 sind insbesondere
die der Formel I



worin

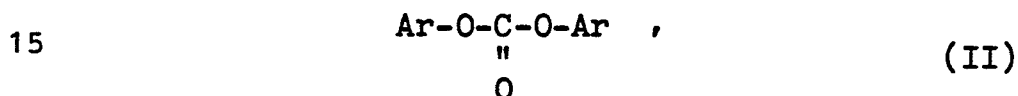
R' und R'' unabhängig voneinander H oder C₁-C₄-Alkyl sind

- 8 -

- a eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist und
 b eine ganze Zahl von 3 bis 350, insbesondere
 3 bis 250 ist.

Als Beispiele sind in P 2 650 533.9 Poly-(äthylenoxid)-gly-
 5 krole, Poly-(1,2-propylenoxid)-glykole,
 Poly-(1,3-propylenoxid)-glykole, Poly-(1,2-
 butylenoxid)-glykole, Poly-(tetrahydrofuran)-glykole, die
 entsprechenden Poly-(pentylenoxid)-glykole, Poly-(hexamethy-
 lenoxid)-glykole, Poly-(heptamethylenoxid)-glykole, Poly-
 10 (octamethylenoxid)-glykole, Poly-(nonamethylenoxid)-glykole
 und die Copolymeren oder Blockmischpolymeren aus beispiels-
 weise Äthylenoxid und Propylenoxid genannt.

Kohlensäure-bis-arylester gemäss P 2 650 533.9 sind insbeson-
 dere die der Formel II



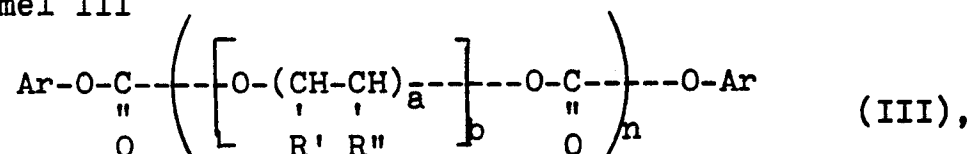
worin

Ar ein substituierter oder unsubstituierter Aryl-
 rest mit 6 bis 18 C-Atomen ist.

Als Substituenten kommen insbesondere C₁-C₄-Alkyle sowie
 20 Nitro, Halogen, wie beispielsweise Chlor oder Brom in Frage.
 Beispiele dafür sind Diphenylcarbonat, alkylsubstituierte
 Diphenylcarbonate wie die Di-toluyllcarbonate, halogensubsti-
 tuierte Diphenylcarbonate wie die Di-chlorphenylcarbonate,
 Dinaphthylcarbonat sowie alkyl-substituierte und halogensub-
 25 stituierte Dinaphthylcarbonate; hierbei können die Nitro-,
 Alkyl- oder Halogensubstituenten an beiden Phenylkernen bzw.
 an beiden Naphthylkernen der Diarylcarbonate gleich oder un-
 gleich sein bzw. symmetrisch oder unsymmetrisch zueinander

sein. Es sind also beispielsweise auch Phenyl-toluy-carbonat, Phenyl-chlorphenyl-carbonat, 2-Toluy-4-toluy-carbonat oder 4-Toluy-4-chlorphenyl-carbonat für das erfindungsgemässe Verfahren geeignet.

- 5 Bis-Arylcarbonate von über -OCOO-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiolen gemäss P 2 650 533.9 sind somit insbesondere die der Formel III



- worin Ar, R', R'', a und b die oben genannte Bedeutung haben
 10 und n eine ganze Zahl von 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10, bedeutet.

- Geeignete Katalysatoren für das Verfahren gemäss P 2 650 533.9 sind basische Umesterungskatalysatoren wie beispielsweise Alkali- oder Erdalkaliphenolate, Alkali- oder Erdalkalialko-
 15 holate und tertiäre Amine wie beispielsweise Triäthylendiamin, Morpholin, Pyrrolidin, Pyridin, Triäthylamin oder Metallverbindungen wie Antimontrioxid, Zinkchlorid, Titan-tetrachlorid und Titansäuretetra-butylester.

- Der Katalysator wird in Mengen zwischen 20 ppm und 200 ppm,
 20 bezogen auf das Gesamtgewicht des eingesetzten Polyalkylenoxidpolyols und des eingesetzten Kohlensäure-bis-arylesters, verwendet.

- Diese Katalysatoren können gegebenenfalls noch unterschritten werden, wenn die Ausgangsprodukte bei Verwendung der
 25 sauren Katalysatoren keine basischen Verunreinigungen, und bei Verwendung der basischen Katalysatoren keine sauren Verunreinigungen enthalten. Im Interesse einer möglichst

geringen Eigenfarbe der erfindungsgemäss hergestellten Kohlensäureester von Polyalkylenoxidpolyolen sind möglichst geringe Katalysatormengen zu bevorzugen.

5 Das Verfahren gemäss P 2 650 533.9 wird vorzugsweise in Substanz durchgeführt, also in Abwesenheit von Lösungsmittel. Gegebenenfalls können jedoch auch unter den Reaktionsbedingungen inerte Lösungsmittel wie aliphatische Kohlenwasserstoffe oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die beispielsweise Nitrogruppen enthalten können, verwendet werden.

10 Die Reaktionszeit richtet sich nach der Reaktionstemperatur und der Art und Menge des verwendeten Katalysators und beträgt 1 bis 20 Stunden.

15 Die bei dem Verfahren gemäss P 2 650 533.9 entstehenden Hydroxyarylverbindungen können nach beendeter Reaktion entfernt werden, indem bei diskontinuierlicher Verfahrensweise die Hydroxyaryl-Verbindungen während der Umsetzung destillativ abgetrennt werden. Führt man die Umesterungsreaktion nach einer kontinuierlichen Verfahrensweise durch, dann werden die Hydroxyarylverbindungen durch eine fraktionierte Destillation aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt.

25 Gemäss einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens gemäss P 2 650 533.9 werden mit Natriumphenolat als Katalysator in einer Mischung Polyalkylenoxiddiol und Kohlensäure-bis-arylester bei 110°C bis 150°C umgesetzt, wobei pro OH-Gruppe des Polyalkylenoxiddiols weniger als ein Mol Kohlensäure-bis-arylester eingesetzt wird.

Nach dem Verfahren gemäss P 2 650 533.9 können also Bis-Kohlensäuremonoarylester von über -OCOO-Brücken-verlängerten Polyalkylenoxiddiolen dargestellt werden; dabei zeigte sich

überraschenderweise, dass die Verlängerung glatt abläuft, wobei gleichzeitig eine quantitative Veresterung der endständigen Hydroxylgruppen stattfindet. Ausserdem war überraschend, dass die molekulare Uneinheitlichkeit der Ausgangs-

5 polyalkylenoxiddiöle während der Verlängerung unter gleichzeitiger Veresterung praktisch unverändert bleibt. In Abbildung 1 sind die Gelpermeations-Chromatogramme einiger dieser Bis-Kohlensäuremonoarylester und deren Ausgangsprodukte wiedergegeben: Kurve (1) zeigt das Gelpermeations-

10 Chromatogram (GPC) von Polytetrahydrofurandiol mit einem Molekulargewicht $\bar{M}_n$ von 2000. Kurve (2) zeigt dessen GPC nach Verdoppelung auf ein $\bar{M}_n$ von 4000 und Veresterung der endständigen OH-Gruppen mit Diphenylcarbonat. Kurve (3) zeigt das GPC von Polytetrahydrofurandiol mit einem Molekulargewicht

15 $\bar{M}_n$ von 1000; Kurven (4), (5) und (6) zeigen dessen GPC's nach Verdoppelung, Vervierfachung und Versechsfachung auf Molekulargewichte $\bar{M}_n$ von 2000, 4000 und 6000 und Veresterung der endständigen OH-Gruppen. Es ist zu ersehen, dass die molekulare Uneinheitlichkeit, die durch die Halbwertsbreite

20 der GPC-Kurven bestimmt ist, praktisch konstant bleibt.

Bei dem Verfahren gemäss P 2 650 533.9 wird das gewünschte Molekulargewicht $\bar{M}_n$ eines verlängerten und veresterten Polyalkylenoxiddiöls III durch die Menge des mit dem Polyalkylenoxiddiol I zur Reaktion gebrachten Diarylcarbonates II bestimmt; es gilt allgemein, dass man n Mole I mit (n + 1)

25 Molen II zur Reaktion bringen muss, um zu einem n-fach-, über -OCOO-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol mit endständigen Arylcarbonatgruppen zu gelangen (n hat die in Formel III angegebenen Werte).

30 Bei Durchführung des Verfahrens gemäss P 2 650 533.9 können neben den Polyalkylenoxiddiölen bekannte Polyalkylenoxidtri-

ole und/oder bekannte Polyalkylenoxidditetraole mit $\bar{M}_n$ über 135, vorzugsweise über 800 in molaren Mengen, bezogen auf Mole eingesetztes Polyalkylenoxiddiol, bis zu etwa 50 Mol-% miteingesetzt werden. Die daraus resultierenden Kohlensäure-
 5 arylderester gemäss P 2 650 533.9 haben verzweigte Struktur.

Bei Durchführung des Verfahrens gemäss P 2 650 533.9 können neben den Polyalkylenoxiddiolen Polyalkylenoxiddiolen mit $\bar{M}_n$ über 135, vorzugsweise über 800 in molaren Mengen, bezogen auf Mole eingesetztes Polyalkylenoxiddiol, bis zu etwa
 10 50 Mol-% mit eingesetzt werden. Die daraus resultierenden Kohlensäurearylderester gemäss P 2 650 533.9 haben demzufolge spezielle Endgruppen.

Beide Variationen des Verfahrens gemäss P 2 650 533.9 können ausserdem kombiniert werden.

15 Die durch diese Variationen des Verfahrens gemäss P 2 650 533.9 unter Mitverwendung von Polyalkylenoxiddiolen und/oder Polyalkylenoxiddiolen und/oder Polyalkylenoxidditetriolen erhältlichen Kohlensäurearylderester können, analog den erfindungsgemässen, nur aus über $-O-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-O-$ Gruppen-verlängerten Polyalkylen-
 20 oxiddiolen hergestellten Kohlensäurearylderestern gewerblich verwertet werden.

Die in den nachfolgenden Beispielen aufgeführten mittleren Molekulargewichte sind Zahlenmittel $\bar{M}_n$, die osmometrisch ermittelt wurden.

25 Der angeführt Staudinger-Index $[\eta]_{\text{THF}}^{25}$ wurde in THF bei 25°C gemessen und ist in $\frac{\text{dl}}{\text{g}}$ angegeben. Zur Definition des Staudinger-Index siehe: H.G. Elias: "Makromoleküle", Hüthig & Wepf-Verlag, Basel, s. 265.

Die Trennungen mittels Gelpermeations-Chromatographie wurden in einem Gerät der IN-AP der Bayer AG in THF ausgeführt. Hierbei wurden 4 Waters-Säulen (je 1,2 m lang) und Styragel (Waters-Bezeichnung: $10^7 + 10^6 + 10^5 + 10^4$) verwendet und bei 5 28°C mit 0,5 ml/min. je 2,2 mg Polymeres (Konzentration 1,5 g/l) eluiert. Aus den Halbwertsbreiten der Gelchromatogramme, die bei molekular einheitlichen, anionisch hergestellten Polystyrolen ca. 0,8 counts (count = 5 ml) betrugen, können die molekularen Uneinheitlichkeiten berechnet werden (siehe dazu: M. Hoffmann; H. Krömer; R. Kuhn, Polymeranalytik, 10 Bd. I, Georg Thiema Verlag, Stuttgart (1976)).

Beispiele aus P 2 650 533.9

1) 2000 Gew.-Teile Polytetrahydrofurandiol mit einem Molekulargewicht $\bar{M}_n$ von 2000 und mit einer durch Kurve (1) in Abb. 1 15 wiedergegebenen GPC-Kurve, 321 Gew.-Teile Diphenylcarbonat, 0,1 Gew.-Teile Natriumphenolat und 0,2 Gew.-Teile 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol werden unter Rühren, Stickstoff und einem Vakuum von 6 Torr 1,5 Stunden bei 110°C , 2 Stunden bei 130°C und 2 Stunden bei 150°C erhitzt; während dieser Zeit wird aus dem 20 Reaktionsgemisch Phenol abdestilliert. Falls gewünscht, können anschliessend restliche Spuren Phenol bei $190^{\circ}\text{C}/0,1$ Torr im Dünnschichtverdampfer abgetrennt werden. Man erhält ein farbloses, viskoses Öl mit einem Molekulargewicht $\bar{M}_n$ von 4200 und einem Staudinger-Index $[\eta]_{\text{THF}} = 0,24$. Die OH-Zahl beträgt 25 Null. Die GPC-Kurve dieses Produktes ist als Kurve (2) in Abb. 1 wiedergegeben.

2) 2000 Gew.-Teile Polytetrahydrofurandiol mit einem Molekulargewicht $\bar{M}_n$ von 1000 und mit einer durch Kurve (3) in Abb. 1 wiedergegebenen GPC-Kurve, 642 Gew.-Teile Diphenylcarbonat, 30 0,12 Gew.-Teile Natriumphenolat und 0,2 Gew.-Teile 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol werden unter Rühren, Stickstoff und einem Vakuum von 3 Torr 1,5 Stunden bei 110°C , 2 Stunden bei 130°C

und 2 Stunden bei 150°C erhitzt. Während dieser Zeit wird aus dem Reaktionsgemisch Phenol abdestilliert. Falls gewünscht, können anschliessend restliche Spuren Phenol bei 190°C/0,1 Torr im Dünnschichtverdampfer abgetrennt werden. Man erhält ein farbloses viskoses Öl mit einem Molekulargewicht $\bar{M}_n$ von 2200 und einem Staudinger-Index $[\eta]_{\text{THF}} = 0,143$. Die OH-Zahl beträgt Null. Die GPC-Kurve dieses Produktes ist als Kurve (4) in Abb. 1 wiedergegeben.

3) 2000 Gew.-Teile Polytetrahydrofurandiol mit einem Molekulargewicht $\bar{M}_n$ von 1000 und mit einer durch Kurve (5) in Abb. 1 wiedergegebenen GPC-Kurve, 496 Gew.-Teile Diphenylcarbonat, 0,12 Gew.-Teile Natriumphenolat und 0,2 Gew.-Teile 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol werden unter Rühren, Stickstoff und einem Vakuum von 1 Torr 6 Stunden bei 150°C erhitzt. Während dieser Zeit wird aus dem Reaktionsgemisch Phenol durch fraktionierte Destillation abgetrennt.

Man erhält ein farbloses viskoses Öl, das beim Lagern zu einem Wachs erstarrt, mit einem Molekulargewicht $\bar{M}_n$ von 6200 und einem Staudinger-Index $[\eta]_{\text{THF}} = 0,295$. Die OH-Zahl beträgt Null. Die GPC-Kurve dieses Produktes ist als Kurve (6) in Abb. 1 wiedergegeben.

4) 2047 Gew.-Teile Polypropylenoxiddiol mit einem Molekulargewicht $\bar{M}_n$ von 2000, 292 Gew.-Teile Diphenylcarbonat, 0,1 Gew.-Teile Natriumphenolat und 0,2 Gew.-Teile 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol werden unter Rühren, Stickstoff und einem Vakuum von 2 Torr 1,5 Stunden bei 110°C, 2,5 Stunden bei 130°C und 1 Stunde bei 150°C erhitzt; während dieser Zeit wird aus dem Reaktionsgemisch Phenol abdestilliert. Falls gewünscht, können anschliessend restliche Spuren Phenol bei 190°C/0,1 Torr im Dünnschichtverdampfer abgetrennt werden. Man erhält ein farbloses viskoses Öl, mit einem Molekulargewicht $\bar{M}_n$ von 4200 und einem Staudinger-Index $[\eta]_{\text{THF}} = 0,18$. Die OH-Zahl beträgt Null.

Für die erfindungsgemäße Herstellung der über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol-bis-diphenol-carbonate geeignete Diphenole sind:

Hydrochinon

5 Resorcin

Dihydroxydiphenyle

Bis-(hydroxyphenyl)-alkane

Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide

10 Bis-(hydroxyphenyl)-äther

Bis-(hydroxyphenyl)-ketone

Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone

α, α -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole

sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen.

15 Diese und weitere geeignete aromatische Dihydroxyverbindungen sind z.B. in den US-Patentschriften 3 028 365, 2 999 835, 3 148 172, 3 271 368, 2 991 273, 3 271 367, 3 280 078, 3 014 891 und 2 999 846 und in den deutschen Offenlegungsschriften 2 063 050, 2 211 957 aufgeführt.

Geeignete Diphenole sind beispielsweise

Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan

4,4'-Dihydroxydiphenyl

2,4-Bis-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan

5 α, α -Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol

2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan.

Bevorzugte Diphenole sind beispielsweise

2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan

1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan

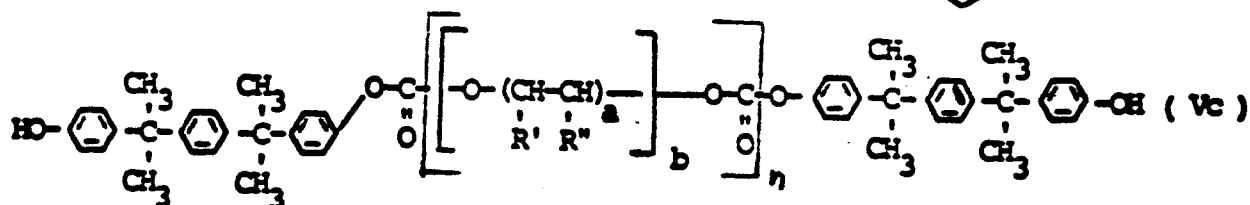
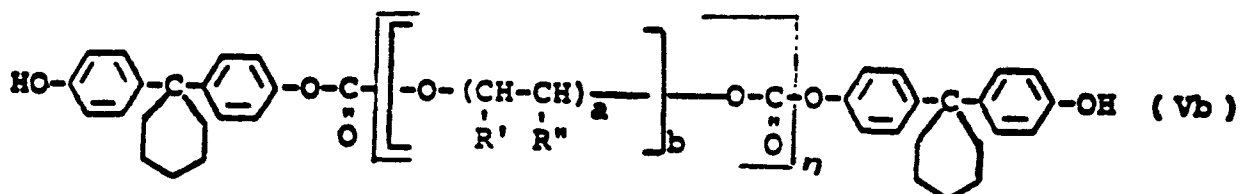
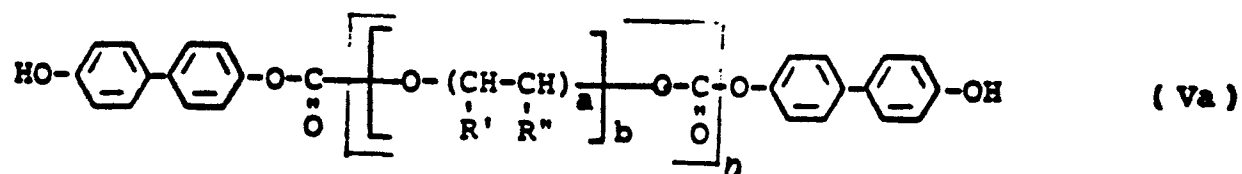
10 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und

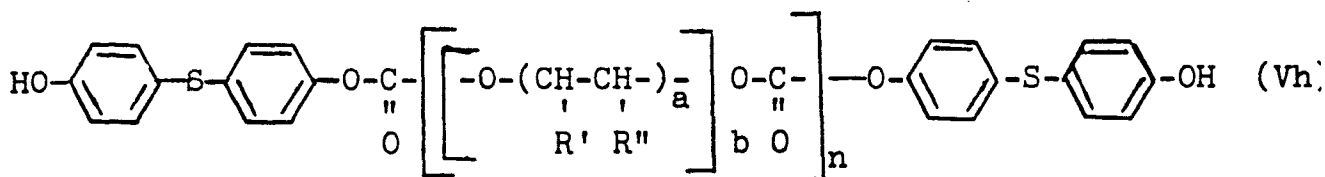
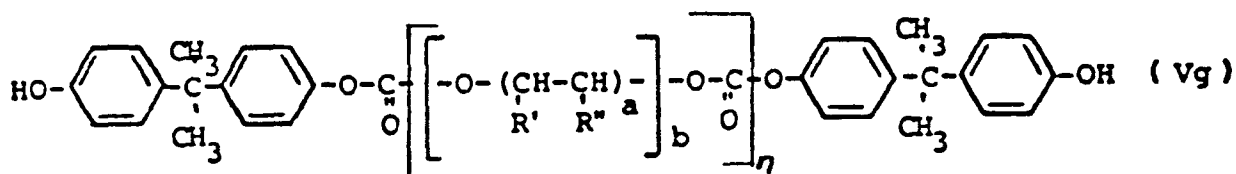
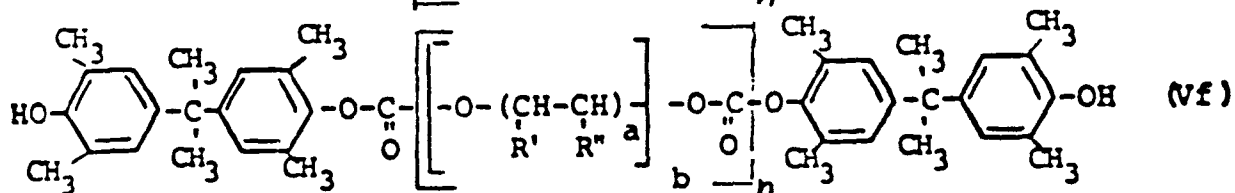
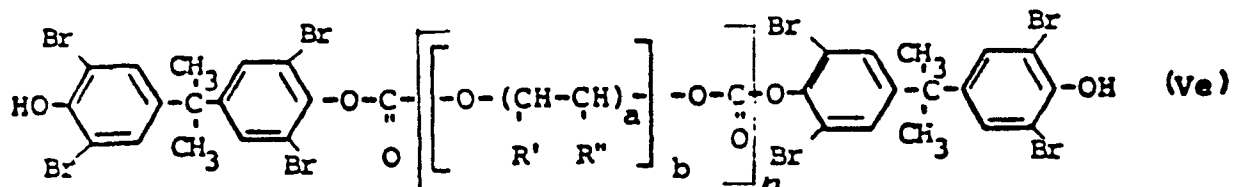
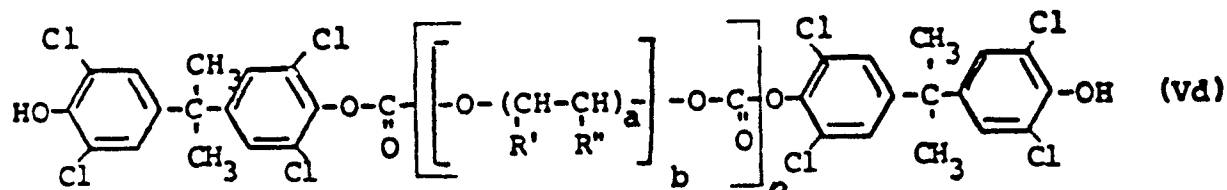
2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Die erfindungsgemäss geeigneten Diphenole können sowohl allein als auch zu mehreren eingesetzt werden.

Erfindungsgemässe über Carbonat-Gruppen-verlängerte Polyalky-

15 lenoxiddiol-bis-diphenol-carbonate sind somit beispielsweise die der Formeln Va - Vh:





R', R'', n, a und b Haben in den Formeln Va bis Vh die für die Formeln I bzw. III genannte Bedeutung.

Die erfindungsgemässen über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol-bis-diphenol-carbonate können als Ausgangsbisphenole bei der Herstellung für Polycarbonate nach dem bekannten
5 Zweiphasengrenzflächenpolykondensationsverfahren eingesetzt werden. Man erhält so Polyäther-Polycarbonate eines bestimmten Aufbaus.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung dieser Polyäther-
10 Polycarbonate ist dadurch gekennzeichnet, dass man die erfindungsgemässen über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol-

bis-diphenol-carbonate, insbesondere die der Formel V, mit anderen Diphenolen, insbesondere mit denen der Formel IV, und mit Phosgen nach dem für die Polycarbonatherstellung bekannten Zweiphasengrenzflächenpolykondensationsverfahren bei pH-Werten zwischen 9 und 14 und Temperaturen zwischen 0°C und 80°C, vorzugsweise zwischen 15°C und 40°C umgesetzt. Die erfindungsgemäss erhaltenen Polyäther-Polycarbonate sind charakterisiert durch das Vorliegen einer amorphen (weichen) Polyätherphase und einer kristallinen (harten) Polycarbonatphase bzw. einer amorph-kristallinen (harten) Polycarbonatphase.

Morphologisch gesehen weisen die Polyäther-Polycarbonate zwei verschiedene, räumlich getrennte Phasen, d.h. Bereiche auf, die sich einer einer kontinuierlichen amorphen Polyätherphase und einer kristallinen bzw. amorph-kristallinen Polycarbonatphase zusammensetzen.

Die hochmolekularen, segmentierten, thermoplastisch verarbeitbaren Polyäther-Polycarbonate, hergestellt aus über Carbonatgruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol-bis-diphenol-carbonaten zeigen gegenüber anderen Polyäther-Polycarbonaten, beispielsweise auch denen der deutschen Offenlegungsschrift 2 636 784 (Le A 17 025) zusätzliche Vorteile, wie z.B. eine noch bessere Phasentrennung, die zu besseren anwendungstechnischen Eigenschaften der entsprechenden Polyäther-Polycarbonate führt.

Die erfindungsgemässen Polyäther-Polycarbonate haben aufgrund ihrer Mehrphasigkeit eine bessere Wärmeformbeständigkeit als vergleichbare einphasige Polyäther-Polycarbonate.

Einphasige Polyäther-Polycarbonate sind beispielsweise in US-Patent 3 151 615 beschrieben. Sie sind nach verschiedenen Verfahren erhältlich, vorzugsweise jedoch nach dem von der Polycarbonatherstellung bekannten "Pyridinverfahren".

Die Herstellung von zweiphasigen Polymeren, beispielsweise von Polycarbonat-Polycaprolactonen, gelingt bislang nur mittels Bischlorameisensäureestern von Polycaprolactonen und Polycarbonat-Oligomeren (Siehe französische Patentschrift
5 2 235 965).

Entsprechendes gilt auch für die obwohl nicht als zweiphasig ausgewiesenen Polyäther-Polycarbonate der DT-AT
1 162 559.

Die erfindungsgemässe Verwendung der erfindungsgemässen über
10 Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol-bis-diphenol-carbonate hat gegenüber der Verwendung von entsprechenden Bischlorameisensäureestern den Vorteil der Hydrolyseunempfindlichkeit und somit besseren Lagerfähigkeit und eindeutig bifunktionellen Reaktivität.

15 Die erfindungsgemässen Polyäther-Polycarbonate haben insbesondere aufgrund ihrer kristallinen Polycarbonatphase eine verbesserte Wärmeformbeständigkeit.

Das Erkennen der verschiedenen Phasen der erfindungsgemässen Polyäther-Polycarbonate gelingt mit Hilfe der Differential-
20 thermoanalyse, wobei beispielsweise die Polyätherphase eine Einfriertemperatur $< 20^{\circ}\text{C}$ aufweist, der amorphe Anteil bei der Polycarbonatphase eine Einfriertemperatur zwischen 100°C und 150°C hat und der kristalline Anteil der Polycarbonatphase einen Kristallitschmelzpunkt zwischen 170°C und 250°C
25 besitzt.

Die hochmolekularen, segmentierten, thermoplastisch verarbeitbaren Polyäther-Polycarbonate, hergestellt nach dem erfindungsgemässen Verfahren, zeigen neben der besonderen thermischen Belastbarkeit gute Transparenz, hochelastisches Ver-
30 halten und hervorragende Reißdehnung von $> 400\%$.

- Die für die erfindungsgemäße Herstellung der Polyäther-Polycarbonate aus den erfindungsgemäßen über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol-bis-diphenol-carbonaten geeigneten anderen Diphenole sind die bereits für die Herstellung der über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol-bis-diphenyl-carbonate auf Seite 16-17 dieser Patentanmeldung genannten, insbesondere die der Formel IV von Seite 4 dieser Patentanmeldung; geeignet sind beispielsweise
- 4,4'-Dihydroxy-diphenyl
 - 10 Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan
 - 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan
 - α, α -Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol
 - 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan
 - Bis-(hydroxyphenyl)-sulfid und
 - 15 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan.

Vorzugsweise werden für die erfindungsgemäße Herstellung der Polyäther-Polycarbonate als andere Diphenole 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan verwendet. Es können auch beliebige Mischungen dieser anderen Diphenole eingesetzt werden.

Durch den Einbau geringer Mengen an tri- oder mehr als trifunktionellen Verbindungen, insbesondere solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Hydroxygruppen, vorzugsweise zwischen 0,05 - 2 Mol.-% (bezogen auf die eingesetzten Diphenole), erhält man verzweigte Produkte mit besserem Fließverhalten bei der Verarbeitung.

Als tri- bzw. mehr als trifunktionelle Verbindung sind beispielsweise geeignet:

Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(3-hydroxyphenyl)-heptan-2, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(3-hydroxyphenyl)-äthan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis-
5 [4,4-(4,4'-dihydroxyphenyl)cyclohexyl]-propan, 2,4,-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, 2,6-Bis-(2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2,4-Dihydroxybenzoesäure, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan und 1,4-Bis-(4',4"-dihydroxytriphenyl-methyl)-benzol und 3,3-Bis-
10 (4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol sowie 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

Die Verzweigung der erfindungsgemässen Polyäther-Polycarbonate kann auch über die Polyätherkomponente erfolgen, und zwar dadurch, dass man die gemäss Patentanmeldung P 2 650
15 533.9 (Le A 17 516) erhältlichen über Carbonat-Gruppen-verlängerten Kohlensäurearylester von Polyätherpolyolen mit drei oder vier Arylgruppen mit den vorstehend genannten Di-, Tri- und/oder Tetraphenolen zu entsprechenden Polyätherpolyol-poly-polyphenol-carbonaten entsprechend dem Verfahren der
20 vorliegenden Erfindung umsetzt, und die so erhaltenen Polyphenole in molaren Mengen bis zu 50 Mol.-%, bezogen auf Mol eingesetzte Polyätherdiol-bis-diphenol-carbonate, bei der Polyäther-Polycarbonat-Synthese gemäss der vorliegenden Erfindung mitverwendet.

25 Die Kettenlänge der Polyäther-Polycarbonate kann durch Zugabe eines Kettenabbrechers, z.B. eine monofunktionellen Phenols wie Phenol, 2,6-Dimethylphenol, p-Bromphenol oder p-tert.-Butylphenol eingestellt werden, wobei pro Mol an eingesetztem Diphenol zwischen 0,1 und 10 Mol.-% Kettenabbrecher eingesetzt werden können.
30

Gegebenenfalls kann die Kettenlänge der Polyäther-Polycarbonate beispielsweise durch Zugabe von Polyäthermonool-mono-diphenol-carbonaten in molaren Mengen, bezogen auf Mole

eingesetzten Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyätherdiol-bis-diphenol-carbonaten, bis zu etwa 50 Mol.-% eingestellt werden.

Die erfindungsgemäße Herstellung der hochmolekularen, segmentierten, thermoplastisch verarbeitbaren Polyäther-Polycarbonate erfolgt nach dem Zweiphasengrenzflächen-Polykondensationsverfahren. Dazu werden eines der vorgenannten anderen Diphenole oder Gemische der vorgenannten anderen Diphenole in alkalischer wässriger Lösung gelöst. Ebenso werden die erfindungsgemässen über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol-bis-diphenylol-carbonate, insbesondere die der Formel V, oder deren Gemische in einem mit Wasser nicht mischbaren inerten organischen Lösungsmittel gelöst und hinzugefügt. Dann wird bei einer Temperatur zwischen 0°C und 80°C, bevorzugt zwischen 15°C und 40°C und einem pH-Wert zwischen 9 und 14 Phosgen eingeleitet. Nach dem Phosgenieren erfolgt die Polykondensation durch Zugabe von 0,2 - 10 Mol.-% tertiärem aliphatischem Amin, bezogen auf Mol Diphenol. Hierbei werden für die Phosgenierung Zeiten zwischen 5 Min. und 90 Min., für die Polykondensation Zeiten zwischen 3 Min. und 3 Stunden benötigt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Herstellung von Polyäther-Polycarbonaten, die dadurch gekennzeichnet ist, dass man die erfindungsgemässen über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol-bis-diphenol-carbonate, insbesondere die der Formel V, mit anderen Diphenolen, insbesondere denen der Formel IV, und mit Phosgen in einem Flüssigkeitsgemisch aus inerten organischen Lösungsmittel und alkalischer wässriger Lösung bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C, vorzugsweise zwischen 15°C und 40°C, bei einem pH-Wert zwischen 9 und 14 umsetzt, und nach der Phosgenzugabe durch Zusatz von 0,2 Mol-% bis 10 Mol-% an tertiärem aliphatischem Amin, bezogen auf die Molmenge an Diphenol, polykondensiert, wobei das Gewichtsver-

hältnis von über Carbonat-Gruppen-verlängerten-Polyalkylen-oxiddiol-bis-diphenolcarbonat zu anderem Diphenol von dem Polycarbonatanteil und dem Polyätheranteil der Polyäther-Polycarbonate bestimmt wird.

- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Polyäther-Polycarbonate erhalten nach diesem erfindungsgemässen Verfahren.

Die erhaltenen Lösungen der Polyäther-Polycarbonate in den organischen Lösungsmitteln werden analog den Lösungen der
10 nach dem Zweiphasengrenzflächenverfahren hergestellten thermoplastischen Polycarbonate aufgearbeitet, wobei die Polyäther-Polycarbonate ausserdem nachbehandelt werden, und zwar werden sie entweder

- a) isoliert nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch
15 Ausfällen mit Methanol oder Äthanol, und anschliessend getrocknet und getempert, oder Scherkräften unterworfen oder in organischen Lösungsmitteln gelöst und gelieren lassen oder
- b) bei der Isolierung beispielsweise im Ausdampfextruder
20 bereits Scherkräften unterworfen, oder
- c) vor der Isolierung in dem bei der Herstellung der Polyäther-Polycarbonate nach dem Zweiphasengrenzflächenverfahren verwendeten Lösungsmittel gelieren lassen.

Als inerte organische Lösungsmittel für das erfindungsgemässe
25 Herstellungsverfahren der Polyäther-Polycarbonate sind mit Wasser nicht mischbare aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform und 1,2-Dichloräthan, oder chlorierte Aromaten, wie Chlorbenzol, Dichlorbenzol und Chlortoluol oder Mischungen aus diesen Lösungsmitteln ge-
30 eignet.

Als alkalisch wässrige Lösungen für das erfindungsgemässe Verfahren eignen sich Lösungen von Li OH , NaOH , KOH , Ca(OH)_2 und/oder Ba(OH)_2 in Wasser.

Als tertiäre aliphatische Amine für das erfindungsgemässe Verfahren sind solche mit 3 bis 15 C-Atomen geeignet, also beispielsweise Trimethylamin, Triäthylamin, n-Tripropylamin und n-Tributylamin und varriert je nach eingesetztem Diphenol zwischen 0,2 - 5 Mol-%, bei Einsatz von tetramethylsubstituierten Diphenolen zwischen 5 - 10 Mol-%, bezogen jeweils auf die Gesamtmolmenge an eingesetzten Diphenolen (= jeweilige Summe aus über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol-bis-diphenol-carbonaten und anderen Diphenolen).

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Polyäther-Polycarbonate können nach folgenden Verfahren isoliert werden:

- a. Durch Abdestillieren des organischen Lösungsmittels bis zu einer bestimmten Konzentration, wobei eine hochprozentige (etwa 30-40 Gew.-%) Polymerlösung erhalten wird, beim anschliessenden langsamen Verdampfen des restlichen Lösungsmittels geliert das Polyäther-Polycarbonat.
- b. Durch Fällern der Polyäther-Polycarbonate aus der organischen Phase mit organischen Lösungsmitteln, wobei zum Ausfällen sich beispielsweise Methanol, Äthanol, Isopropanol, Aceton, aliphatische Kohlenwasserstoffe und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe eignen.
- c. Durch Isolierung der Polyäther-Polycarbonate im Ausdampfextruder, bei Temperaturen von etwa 160 - 240°C unter den für die Polycarbonatextrusion bekannten Bedingungen und unter Anwendung von Scherkräften.

Die Gelierung der nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Polyäther-Polycarbonate, sei es ohne Isolierung in der aufgearbeiteten organische Phase des Zweiphasenreaktionsgemisches oder in separater Lösung der vorher
5 isolierten Polyäther-Polycarbonate in organischen Lösungsmitteln, erfolgt durch Abkühlen der hochprozentigen Polymerlösung, wobei für die Gelierung je nach Polyäther- oder Polycarbonatanteil Zeiten zwischen 5 Min. und 12 Stunden bei Temperaturen zwischen 0°C und 40°C benötigt werden.

- 10 Das gelierte Produkt kann zu einem Pulverkorngemisch aufgearbeitet werden, wobei das erhaltene Polyäther-Polycarbonat 48 Stunden bei 50°C und 24 Stunden bei 100°C im Vakuum getrocknet wird.

Als Lösungsmittel für die separate Gelierung der isolierten
15 Polyäther-Polycarbonate eignen sich organische Lösungsmittel wie beispielsweise Methylenchlorid, Benzol, Toluol oder Xylol.

Die Temperung der isolierten Polyäther-Polycarbonate erfolgt zwischen 5 Minuten und 24 Stunden bei Temperaturen zwischen
20 40°C und 170°C.

- Die Einwirkung von Scherkräften auf die isolierten Polyäther-Polycarbonate erfolgt zwischen 0,5 und 30 Minuten, bei Temperaturen zwischen 130 und 240°C und unter Scherkräften zwischen 0,2 und 0,7 KWh pro kg Polymer.
- 25 Die Phosgenmenge richtet sich nach dem eingesetzten Diphenol, der Rührwirkung und der Reaktionstemperatur, die zwischen etwa 0°C und etwa 80°C liegen kann, und beträgt im allgemeinen 1,1-3,0 Mol Phosgen pro Mol Diphenol.

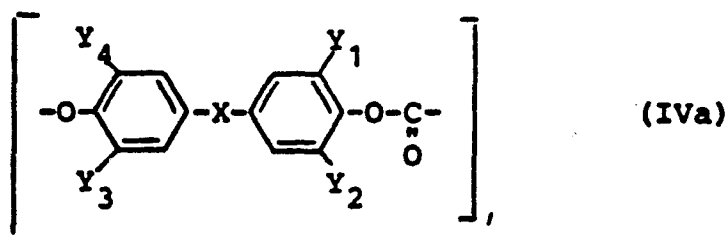
Die erfindungsgemässe Umsetzung der erfindungsgemässen über

- Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol-bis-diphenol-carbonate mit Diphenolen und mit Phosgen nach dem Zweiphasengrenzflächenverfahren erfolgt quantitativ; somit bestimmt sich das jeweilige Reaktantenverhältnis von über Carbonat-
- 5 Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol-bis-diphenol-carbonat zu anderem Diphenol aus dem Polycarbonatanteil und dem Polyätheranteil der jeweils zu synthetisierenden Polyäther-Polycarbonate.

- Der Polycarbonatanteil in den nach dem erfindungsgemässen
- 10 Verfahren hergestellten Polyäther-Polycarbonaten liegt, je nach gewünschtem Eigenschaftsbild, etwa zwischen 30 und 95, vorzugsweise etwa zwischen 35 und 80 Gew.-%, wobei mit steigendem Polycarbonatanteil die Härte und Wärmeformbeständigkeit zunimmt und die Elastizität und Reißdehnung abnimmt.
- 15 Als Polycarbonatanteil der erfindungsgemässen Polyäther-Polycarbonate ist die Gewichtsmenge an aromatischen Polycarbonatstruktureinheiten der folgenden Formel VI



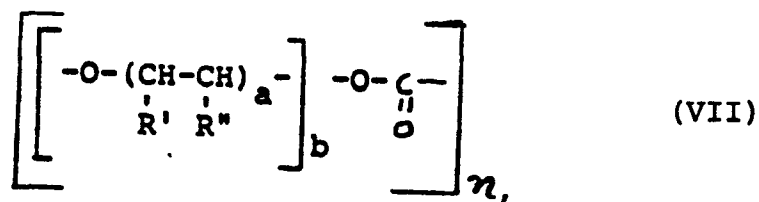
- worin D für die Diphenolat-Reste im Polyäther-Polycarbonat
- 20 steht, insbesondere an aromatischen Polycarbonatstruktureinheiten der Formel IVa zu verstehen



- 27 -

worin X und Y₁ bis Y₄ die für Formel IV genannte Bedeutung haben.

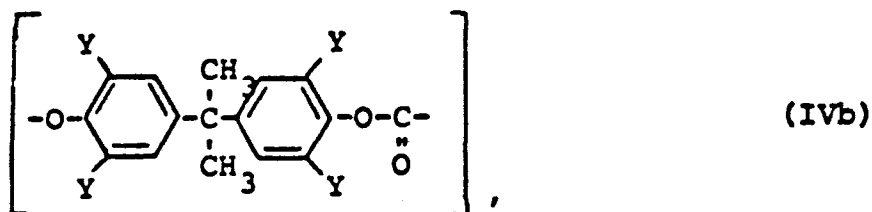
Als Polyätheranteil der erfindungsgemässen Polyäther-Polycarbonate ist demzufolge die Gewichtsmenge über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiolat-Blockeinheiten, insbesondere solchen der Formel VII zu verstehen,



worin R', R'', a, b die für die Formel I genannte Bedeutung haben und n eine ganze Zahl von 2 bis 20, vorzugsweise 2 - 10, bedeutet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit auch Polyäther-Polycarbonate, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie etwa aus 30 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise etwa aus 35 bis 80 Gew.-%, an aromatischen Polycarbonatstruktureinheiten der Formel VI, insbesondere solchen der Formel IVa, und etwa aus 70 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise etwa aus 65 bis 20 Gew.-% an über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiolat-Blockeinheiten, insbesondere solchen der Formel VII, bestehen.

Erfindungsgemässe Polyäther-Polycarbonate sind beispielsweise solche, die 30 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise aus 35 bis 80 Gew.-% an Polycarbonatstruktureinheiten der Formel IVb bestehen



worin

- Y H, Cl, Br oder CH₃ ist, und aus 70 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 65 bis 20 Gew.-% an über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiolat-Blockeinheiten der Formel VII bestehen.

- Die erfindungsgemässen Polyäther-Polycarbonate sollen mittlere Molekulargewichte $\bar{M}_w$ (Gewichtsmittel) von 25000 bis 250000, vorzugsweise von 40000 bis 150000 haben, ermittelt nach der Lichtstreuungsmethode mit dem Streulichtphotometer.
- Die relativen Lösungsviskositäten η_{rel} (gemessen an 0,5 g in 100 ml CH₂Cl₂ bei 25°C) der erfindungsgemässen Polyäther-Polycarbonate liegen zwischen 1,3 und 3,0, vorzugsweise zwischen 1,4 und 2,6.
- Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten hochmolekularen, segmentierten, thermoplastisch verarbeitbaren Polyäther-Polycarbonate sind dadurch gekennzeichnet, dass, gemessen mittels Differentialthermoanalyse der Polyätheranteil amorph vorliegt und eine Einfriertemperatur zwischen -100°C und +100°C, vorzugsweise zwischen -80°C und +20°C, hat, und dass der Polycarbonatanteil teilweise kristallin vorliegt mit einer Kristallitschmelztemperatur des kristallinen Polycarbonatanteils von mindestens 160°C, vorzugsweise zwischen 165°C und 250°C, und dass die Einfriertemperatur des amorphen Polycarbonatanteils über 80°C, vorzugsweise über 100°C liegt.

Diese Differenzierung der Einfriertemperatur des Polyätheranteils von der Einfriertemperatur sowie die Kristallit-
schmelztemperatur des Polycarbonatanteils ist charakteristisch
für ein Vorliegen der Phasentrennung von Polyäther- und Po-
5 lycarbonatanteil.

Die Teilkristallinität, nachweisbar durch eine meßbare
Schmelzenthalpie des kristallinen Polycarbonatanteils der erfindungsge-
mässen Polyäther-Polycarbonate, die mindestens 1 - 8 cal/g
Polymer beträgt, kann durch Reckung und durch das erwähnte
10 nachträgliche Tempern (5 Min. bis 24 Stunden) bei 40 - 170°C
oder durch die erwähnte Einwirkung von Scherkräften während
der thermoplastischen Verarbeitung in einem Mehrwellenextruder
noch um 50 % gesteigert werden, wobei die Wärmeformbeständig-
keit der Produkte zunimmt, das Aussehen von transparent nach
15 opak bis intransparent sich ändert.

Die teilkristallinen elastischen Polyäther-Polycarbonate
können jeweils unterhalb oder im Bereich des Kristallit-
schmelzpunktes des kristallinen Polycarbonatanteils bei Tem-
peraturen von 130°C bis max. 250°C thermoplastisch verar-
20 beitet werden, wobei ein wesentlicher Anteil der Kristallini-
tät nicht verloren geht. Bei Verarbeitungstemperaturen ober-
halb des Kristallitschmelzpunktes des kristallinen Polycarbo-
natanteils erhält man amorphe, transparente Produkte.

Der kristalline Anteil des Polycarbonatanteils der erfin-
25 dungsgemässen Polyäther-Polycarbonate kann somit variiert
werden, wobei die Schmelzenthalpie des kristallinen Polycarbonatanteils,
um eine für die Praxis gute Wärmeformbeständigkeit der Polyäther-Polycarbo-
nate zu haben, bei etwa 1-8 cal/g Polymer, vorzugsweise bei 2,5-5,5 cal/g
Polymer liegt.
30 Erfolgt die erfindungsgemässe Aufarbeitung und Isolierung
der Polyäther-Polycarbonate ohne Temperung, ohne Gelierung

und ohne Einwirkung von Scherkräften, so erhält man einphasige Polyäther-Polycarbonate, also solche Produkte mit nur einer mittels Differentialthermoanalyse meßbaren Einfrier-temperatur.

- 5 Die UV-Stabilität und Hydrolysestabilität der erfindungsgemässen Polyäther-Polycarbonate kann verbessert werden durch für thermoplastische Polycarbonate übliche Mengen an UV-Stabilisierungsmitteln wie beispielsweise substituierte "Benzophenone" oder "Benztriazole", durch Hydrolyseschutz-
10 mittel, wie beispielsweise Mono- und vor allem Polycarbodiimide, (vgl. W. Neumann, J. Peter, H. Holtschmidt und W. Kallert, Proceeding of the 4th Rubber Technology Conference, London, 22. - 25. Mai 1962, S. 738 - 751) in Mengen von 0,2 - 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Polyäther-Poly-
15 carbonate, und durch in der Chemie der thermoplastischen Polyäther und thermoplastischen Polycarbonate bekannte Alterungsschutzmittel.

- Zur Modifizierung der erfindungsgemässen Produkte können Substanzen wie beispielsweise Ruß, Kieselgur, Kaolin, Tone,
20 CaF_2 , CaCO_3 , Aluminiumoxide sowie übliche Glasfasern in Mengen von 2 bis 40 Gew.-%, bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht der Formmasse und anorganische Pigmente sowohl als Füllstoffe als auch als Nucleierungsmittel zugesetzt werden.

- Werden flammwidrige Produkte gewünscht, können ca. 5 bis
25 15 Gew.-%, bezogen jeweils auf das Gewicht der Polyäther-Polycarbonate, in der Chemie der thermoplastischen Polyäther und thermoplastischen Polycarbonate bekannten Flammenschutzmittel, wie z.B. Antimontrioxid, Tetrabromphthalsäureanhydrid, Hexabromcyclododecan, Tetrachlor- oder Tetrabrombisphenol-A
30 oder Tris-(2,3-dichlorpropyl)-phosphat zugemischt werden, wobei in den Polycarbonatanteilen der erfindungsgemässen

Polycarbonate statistisch eingebaute Tetrachlor- und Tetrabrombisphenole ebenfalls flammwidrige Eigenschaften zeigen.

Weiterhin können in der Chemie der thermoplastischen Polyäther und thermoplastischen Polycarbonate bekannte Verarbeitungshilfsmittel, wie Trennhilfsmittel, in wirksamer Weise verwendet werden.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhaltenen Polyäther-Polycarbonate können mit Vorteil überall dort angewendet werden, wo eine Kombination von Härte und Elastizität, insbesondere von Kälteflexibilität erwünscht ist, z.B. im Karosseriebau, für die Herstellung von Niederdruckreifen für Fahrzeuge, für Ummantelungen von Schläuchen, Platten, Rohren und für flexible Antriebsscheiben.

Die in nachfolgenden Beispielen aufgeführten mittleren Molekulargewichte sind Zahlenmittel $\bar{M}_n$ und durch Bestimmung der OH-Zahl ermittelt.

Der im Beispiel A angeführte Staudinger-Index $[\eta]_7$ wurde in THF bei 25°C gemessen und in $\frac{dl}{g}$ angegeben.

Zu Definition des Staudinger-Index siehe:

20 H.G. Elias: 'Makromoleküle', Hüthig & Wepf-Verlag, Basel, S. 265.

Die relative Lösungsviskosität η_{rel} der Beispiele C₁-C₆ ist definiert durch die Viskosität von 0,5 g Polyäther-Polycarbonat in 100 ml Methylenchlorid bei 25°C.

25 Die Reißfestigkeit und die Reißdehnung wurde nach DIN 53 455 bzw. 53 457 gemessen.

Gelchromatographische Untersuchungen wurden im Tetrahydrofuran mit Styragelsäuren (Trennbereich $1,5 \times 10^5 \text{ \AA}$, $1 \times 10^5 \text{ \AA}$, $3 \times 10^4 \text{ \AA}$ und $2 \times 10^3 \text{ \AA}$) bei Raumtemperatur durchgeführt.

Zur Bestimmung diente die Eichung von Bisphenol A-Polycarbonat. Es wurden keine großen Abweichungen im Vergleich zu $\bar{M}_w$ -Bestimmung nach der Lichtstreuungsmethode festgestellt.

Die Differentialthermoanalyse (DTA) wurde mit dem Gerät "DuPont, Modell 900" durchgeführt. Zur Interpretation der Einfriertemperatur wurde die ungefähre Mitte des Erweichungsbereiches nach der Tangentenmethode und für den Kristallitschmelzpunkt die ungefähre Mitte des endothermen Peaks der Schmelzkurve gewählt.

Beispiel A

1) 2000 Gew.-Teile Polytetrahydrofurandiol mit einem Molekulargewicht $\bar{M}_n$ von 2000 und mit einer durch Kurve (1) in Abb. 1 wiedergegebenen GPC-Kurve, 321 Gew.-Teile Diphenylcarbonat, 0,1 Gew.-Teil Natriumphenolat und 0,2 Gew.-Teile 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol werden unter Rühren, Stickstoff und einem Vakuum von 6 Torr 1,5 Stunden bei 110°C , 2 Stunden bei 130°C und 2 Stunden bei 150°C erhitzt; während dieser Zeit wird aus dem Reaktionsgemisch Phenol abdestilliert. Falls gewünscht, können anschliessend restliche Spuren Phenol bei $190^\circ\text{C}/0,1$ Torr im Dünnschichtverdampfer abgetrennt werden. Man erhält ein farbloses, viskoses Öl mit einem Molekulargewicht $\bar{M}_n$ von 4200 und einem Staudinger-Index $[\eta]_{\text{THF}} = 0,24$. Die OH-Zahl beträgt Null. Die GPC-Kurve dieses Produktes ist als Kurve (2) in Abb. 1 wiedergegeben.

Beispiel B1

Herstellung eines Polytetrahydrofurandiol-bis-(bisphenol A)-carbonats, das noch 1 Gew.-% Bisphenol A enthält.

- 2100 Gew.-Teile Bisphenylcarbonat eines über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polytetrahydrofurandiols vom mittleren Molekulargewicht $\bar{M}_n = 4200$, das gemäss Beispiel A hergestellt wurde, 251,1 Gew.-Teile 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) und 0,3 Gew.-Teile Katalysator (Natriumbisphenolat des Bisphenol A zu Bisphenol A = 1:100) werden unter
5 Rühren und Stickstoffatmosphäre 9 Stunden bei 150°C und 0,3 Torr erhitzt. Während dieser Zeit wird aus dem Reaktionsgemisch Phenol abdestilliert. Das erhaltene Reaktionsprodukt ist ein klares, viskoses Öl.
10

Beispiel B2

- 15 Herstellung eines Carbonat-Gruppen-verlängerten Polytetrahydrofurandiol-bis-(bisphenol A)-carbonats, das noch 3,7 Gew.-% Bisphenol A enthält.

- 320 Gew.-Teile Bisphenylcarbonat eines über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polytetrahydrofurandiols vom mittleren Molekulargewicht $\bar{M}_n = 3200$, das gemäss Beispiel A hergestellt wurde, 59,4 Gew.-Teile 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) und 0,01 Gew.-Teile Natriumphenolat werden unter Rühren und Stickstoffatmosphäre zunächst 1 Stunde bei 125°C, danach 4 Stunden bei 150°C und 0,5 Torr erhitzt. Das
20 erhaltene Reaktionsprodukt ist ein klares, viskoses Öl.
25

Beispiel B3

Herstellung eines Carbonat-Gruppen-verlängerten Polypropylenoxid-di-ol-bis-(bisphenol A)-carbonats, das noch 3 Gew.-% Bisphenol A enthält.

- 34 -

- 315 Gew.-Teile Bisphenylcarbonat eines über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polypropylenoxiddiols vom mittleren Molekulargewicht $\bar{M}_n = 4200$, das gemäss Beispiel A hergestellt wurde, 44,5 Gew.-Teile Bisphenol A und 0,05 Gew.-Teile Katalysator (Natriumbisphenolat des Bisphenol A zu Bisphenol A = 1:100) werden unter Rühren und Stickstoffatmosphäre eine Stunde bei 125°C, danach 5 Stunden bei 150°C und 0,8 Torr erhitzt. Während dieser Zeit wird aus dem Reaktionsgemisch Phenol abdestilliert. Das erhaltene Produkt ist ein klares, viskoses Oel.

Beispiel B4

Herstellung eines Carbonat-Gruppen-verlängerten Polytetrahydrofurandiol-bis-diphenolcarbonats der Formel Vf, das noch 3,6 Gew.-% 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan enthält.

- 315 Gew.-Teile Bisphenylcarbonat eines über Carbonat-Gruppen-verlängerten Polytetrahydrofurandiols vom mittleren Molekulargewicht $\bar{M}_n = 4200$, das gemäss Beispiel A hergestellt wurde, 55,5 Gew.-Teile 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan und 0,25 Gew.-Teile Katalysator (Natriumbisphenolat des Bisphenol A : Bisphenol A = 1:100) werden unter Rühren und Stickstoffatmosphäre zunächst 1 Stunde bei 125°C, danach 4 Stunden bei 150°C und 0,1 Torr erhitzt. Man erhält ein klares, viskoses Oel.

Beispiel B5

- Herstellung eines Carbonat-Gruppen-verlängerten Polypropylenoxiddiol-bis-diphenolcarbonats der Formel vf, das noch 2,5 Gew.-Teile 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan enthält.

310 Gew.-Teile Bisphenylcarbonat eines über Carbonat-Gruppen verlängerten Polypropylenoxiddiols vom mittleren Molekulargewicht $\bar{M}_n = 6200$, das gemäss Beispiel A hergestellt wurde, 37 Gew.-Teile 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan und 0,02 Gew.-Teile Katalysator (Natriumbisphenolat des Bisphenol A : Bisphenol A = 1:100) werden unter Rühren und Stickstoffatmosphäre zunächst eine Stunde bei 125°C, danach 4 Stunden bei 150°C und 0,05 Torr erhitzt. Man erhält ein klares, viskoses Oel.

10 Beispiel C1

Herstellung des Polyäther-Polycarbonats mit 50 Gew.-% Polyätheranteil.

2.264 Gew.-Teile dieses viskosen Oels aus Beispiel B1, gelöst in 30 Ltr. CH_2Cl_2 , werden zu einer Lösung von 1545 Gew.-Tln 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) und 47,2 Gew.-Teilen p-tert.-Butylphenol in 1400 Gew.-Teilen 45 prozentiger NaOH und 30 Litern destilliertem Wasser gegeben.

Innerhalb von 40 Minuten werden bei 20 - 25°C unter Rühren und Stickstoffatmosphäre 1167 Gew.-Teile Phosgen eingeletet. Während des Einleitens werden gleichzeitig 1730 Gew.-Teile 45%ige NaOH so zugetropft, dass der pH-Wert konstant bei pH 13 bleibt. Nach dem Phosgeneinleiten werden 7,9 Gew.-Teile Triäthylamin zugegeben und 1 Stunde gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, nacheinander mit 2%iger Phosphorsäure und schliesslich mit destilliertem Wasser bis zur Elektrolytfreiheit gewaschen. Nach dem Abtrennen des Wassers kann die organische Phase nach folgenden Verfahren aufgearbeitet werden:

C. 1.1

Durch Abdestillieren des CH_2Cl_2 bis zu einer bestimmten Konzentration oder durch Zugabe von Chlorbenzol zur organischen Phase und Abdestillieren des gesamten Methylenchlorids wird
5 eine hochprozentige (etwa 30-40 Gew.-%) Polymerlösung erhalten. Durch anschliessendes langsames Verdampfen des restlichen Methylenchlorids oder des Chlorbenzols geliert das Polyäther-Polycarbonat und kann zu einem Pulver-Korn-Gemisch weiter aufgearbeitet werden. Das erhaltene Poly-
10 äther-Polycarbonat wird 48 Stunden bei 50°C und 24 Stunden bei 100°C getrocknet.

C. 1.2

Durch Abdestillieren des Lösungsmittels, Trocknen im Vakuumtrockenschrank bei etwa $80 - 110^\circ\text{C}$ und 15 Torr und an-
15 schliessendes Mahlen wird ein feinteiliges Festprodukt erhalten.

C. 1.3

Durch Füllen des Polyäther-Polycarbonats aus der organischen Phase mit beispielsweise Methanol, Äthanol, Aceton, aliphatischen Kohlenwasserstoffen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen und nachfolgender Trocknung im Vakuumtrockenschrank bei $80 - 110^\circ\text{C}$ und 15 Torr.
20

C. 1.4

Durch Einengen der organischen Phase im Eindampfextruder
25 und anschliessende Extrusion bei etwa $160-240^\circ\text{C}$ unter den für die Polycarbonatextrusion bekannten Bedingungen.

Die rel. Viskosität des nach C. 1.1 - C. 1.4 erhaltenen Polyäther-Polycarbonats beträgt $\eta_{\text{rel}} = 1.52$ (gemessen in CH_2Cl_2 bei 25°C und $c = 5 \text{ g/l}$). Nach gelchromatographischer Be-
30 stimmung zeigt das Polyäther-Polycarbonat ein Maximum bei

bei 40.000. Es hat 50 Gew.-% Polyäther und 50 Gew.-% Polycarbonatanteil. Einige mechanische Eigenschaften einer aus Methylenchlorid gegossenen Folie sind: Reißfestigkeit 45,9 (MPa) (gemessen nach DIN 53 455), Reißdehnung 483 % (gemessen nach DIN 53 455).

Das granuliert Polyäther-Polycarbonat zeigt nach Differentialthermoanalyse eine Glasübergangstemperatur des Polyätheranteils von -75°C , eine Glasübergangstemperatur des Polycarbonats von 145°C und einen Kristallitschmelzpunkt des Polycarbonatanteils von ca. 215°C .

Beispiel C2

Herstellung eines Polyäther-Polycarbonats mit 60 Gew.-% Polyätheranteil.

134.3 Gew.-Teile des viskosen Oels als Beispiel B1, gelöst in 1725 Gew.-Teilen Methylenchlorid werden zu einer Lösung von 58.2 Gew.-Teilen 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) und 1.42 Gew.-Teilen p-tert.-Butylphenol in 1300 Gew.-Teilen dest. Wasser und 56 Gew.-Teilen 45%ige Natronlauge gegeben. Innerhalb 45 Min. werden 85.6 Gew.-Teile Phosgen unter Rühren und Stickstoffatmosphäre einge-
leitet, während gleichzeitig 95 Gew.-Teile 45%ige Natronlauge zur Konstanthaltung von pH 13 zugetropft werden. Nach dem Phosgeneinleiten werden 0,32 Gew.-Teile Triäthylamin zugegeben. Der Ansatz wird zähflüssiger. Nach 1 Stunde trennt man die organische Phase ab und gewinnt das Polyäther-Polycarbonat wie im Beispiel C1 (Aufarbeitung $\text{C}_{1,1}-\text{C}_{1,4}$) beschrieben.

Die rel. Viskosität des Polyäther-Polycarbonats beträgt $\eta_{\text{rel}} = 1,62$ (in CH_2Cl_2).

Beispiel C3

Herstellung eines Polyäther-Polycarbonats mit 50 Gew.-% Polyätheranteil.

120.6 Gew.-Teile des viskosen Oels aus Beispiel B2, gelöst
5 in 1725 Gew.-Teilen Methylenchlorid werden zu einer Lösung
von 70 Gew.-Teilen 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bis-
phenol A) und 1.77 Gew.-Teilen p-tert.-Butylphenol in 1300
Gew.-Teilen dest. Wasser und 70 Gew.-Teilen 45%iger Natron-
lauge gegeben. Innerhalb 45 Min. werden 58.3 Gew.-Teile
10 Phosgen unter Rühren und Stickstoffatmosphäre eingeleitet,
während gleichzeitig 135 Gew.-Teile 45%iger Natronlauge zur
Konstanthaltung von pH 13 zugetropft werden. Nach dem Phos-
geneinleiten werden 0,4 Gew.-Teile Triäthylamin zugegeben.
Der Ansatz wird zähflüssiger. Nach 1 Stunde trennt man die
15 organische Phase ab und gewinnt das Polyäther-Polycarbonat
wie im Beispiel C1 (Aufarbeitung C_{1,1}-C_{1,4}) beschrieben.

Die rel. Viskosität des Polyäther-Polycarbonats beträgt
 $\eta_{\text{rel}} = 1.54$ (in CH₂Cl₂).

Beispiel C4

20 Herstellung eines Polyäther-Polycarbonats mit 50 Gew.-% Polyätheranteil.

115,3 Gew.-Teile des viskosen Oels aus Beispiel B3, gelöst
in 1725 Gew.-Teilen Methylenchlorid werden zu einer Lösung
von 65 Gew.-Teilen 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bis-
25 phenol A) und 1300 Gew.-Teilen dest. Wasser und 70 Gew.-
Teilen 45%iger Natronlauge gegeben. Innerhalb 45 Min. wer-
den 58.3 Gew.-Teile Phosgen unter Rühren und Stickstoffat-
mosphäre eingeleitet, während gleichzeitig 135 Gew.-Teile
45%iger Natronlauge zur Konstanthaltung von pH 13 zugetropft
30 werden. Nach dem Phosgeneinleiten werden 0,4 Gew.-Teile
Triäthylamin zugegeben. Der Ansatz wird zähflüssiger. Nach

1 Stunde trennt man die organische Phase ab und gewinnt das Polyäther-Polycarbonat wie im Beispiel C1 (Aufarbeitung C_{1,1}-C_{1,4}) beschrieben.

Die rel. Viskosität des Polyäther-Polycarbonats beträgt
5 $\eta_{rel} = 2.05$ (in CH₂Cl₂).

Das granuliertes Polyäther-Polycarbonat zeigt nach Differential Thermoanalyse eine Glasübergangstemperatur des Polyätheranteils von -57°C, eine Glasübergangstemperatur des Polycarbonats von 145°C und einen Kristallitschmelzpunkt des Polycarbonatanteils von ca. 195°C.
10

Beispiel C5

Herstellung eines Polyäther-Polycarbonats aus 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan mit 50 Gew.-% Polyätheranteil.

15 119 Gew.-Teile des viskosen Oels aus Beispiel B4 und 0,6 Gew.-Teile Tributylamin (= 1 Mol-% pro Mol Bisphenoleinheiten), gelöst in 1725 Gew.-Teilen Methylenchlorid, werden zu einer Lösung von 73,2 Gew.-Teilen 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan in 57,3 Gew.-Teilen 45%iger Natron-
20 lauge und 1300 Gew.-Teilen dest. Wasser gegeben. Innerhalb 30 Min. werden unter Rühren und Stickstoffatmosphäre 95,6 Gew.-Teile Phosgen eingeleitet, während gleichzeitig 235 Gew.-Teile 45%iger Natronlauge zur Konstanthaltung von pH 13 zugetropft werden. Nach dem Phosgeneinleiten werden zur
25 vollständigen Kondensation 5,4 Gew.-Teile Tributylamin (= 9 Mol-% pro Mol Bisphenoleinheiten) zugegeben. Der Ansatz wird zähflüssiger. Nach 3 Stunden trennt man die organische Phase ab und gewinnt das Polyäther-Polycarbonat wie in Beispiel C1 (Aufarbeitung C 1.1) beschrieben.

Die rel. Viskosität des Polyäther-Polycarbonats beträgt
 $\eta_{\text{rel}} = 1,63$ (in CH_2Cl_2).

Beispiel C6

Herstellung eines Polyäther-Polycarbonats aus 2,2-Bis-(3,5-
5 dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan mit 50 Gew.-% Polyätheran-
teil.

112,8 Gew.-Teile des viskosen Oels aus Beispiel B5 und 0,6
Gew.-Teile Tributylamin (= 1 Mol-% pro Mol Bisphenoleinhei-
ten), gelöst in 1725 Gew.-Teilen Methylenchlorid, werden in
10 einer Lösung von 79,3 Gew.-Teilen 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-
hydroxyphenyl)-propan in 57,3 Gew.-Teilen 45%iger Natronlauge
und 1300 Gew.-Teilen dest. Wasser gegeben. Innerhalb 30 Min.
werden unter Rühren und Stickstoffatmosphäre 95,6 Gew.-Teile
Phosgen eingeleitet, während gleichzeitig 235 Gew.-Teile
15 45%iger Natronlauge zur Konstanthaltung von pH 13 zugetropft
werden. Nach dem Phosgeneinleiten werden zur vollständigen
Kondensation 5,4 Gew.-Teile Tributylamin (= 9 Mol-% pro Mol
Bisphenoleinheiten) zugegeben. Der Ansatz wird zähflüssiger.
Nach 3 Stunden trennt man die organische Phase ab und ge-
20 winnt das Polyäther-Polycarbonat wie in Beispiel C1 (Aufar-
beitung C 1.1) beschrieben.

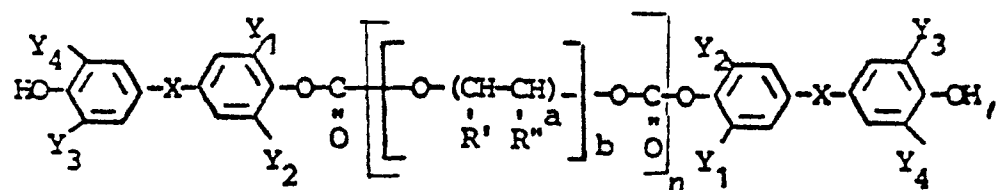
Die rel. Viskosität des Polyäther-Polycarbonats beträgt
 $\eta_{\text{rel}} = 1,66$ (in CH_2Cl_2).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von über Carbonat-Gruppen-ver-
längerten Polyalkylenoxiddiol-bis-diphenyl-carbonaten, da-
durch gekennzeichnet, dass man Polyalkylenoxiddiole mit Mo-
lekulargewichten $\bar{M}_n$ (Zahlenmittel) über 135, mit Kohlensäure-
bis-arylestern bei Temperaturen zwischen 100°C und 200°C im
5 Vakuum unterhalb 35 Torr in Gegenwart von Katalysatoren er-
hitzt, wobei pro OH-Gruppe des Polyalkylenoxiddiols weniger
als 1 Mol Kohlensäure-bis-arylester eingesetzt werden und die
10 entstehende Hydroxyarylverbindung abdestilliert wird, und die
erhaltenen Polyalkylenoxiddiol-bis-arylcarbonate mit Diphe-
nolen bei Temperaturen zwischen 100°C und 200°C im Vakuum
unterhalb 35 Torr in Gegenwart von Katalysatoren erhitzt,
wobei für eine Kohlensäurearylestergruppe des über Carbonat-
15 Gruppen-verlängerten Polyalkylenoxiddiol-bis-arylcarbonats
mehr als 1 Mol Diphenol eingesetzt werden und die entstehende
Hydroxyarylverbindung abdestilliert wird.

2. Carbonat-Gruppen-verlängerte Polyalkylenoxiddiol-bis-di-
phenyl-carbonate erhalten gemäss Verfahren des Anspruchs 1.

20 3. Carbonat-Gruppen-verlängerte Polyalkylenoxiddiol-bis-
diphenol-carbonate der Formel V



worin

R', R'' unabhängig voneinander H oder C₁-C₄-Alkyl sind

n eine ganze Zahl von 2 bis 20, vorzugsweise 2 - 10, ist

a eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,

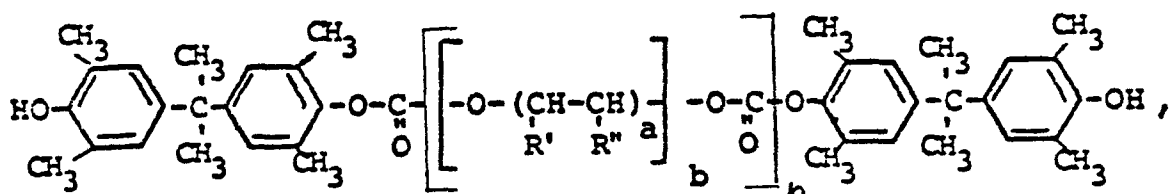
b eine ganze Zahl von 3 bis 350 ist,

X -CH₂-, CH₃, , O, S oder SO₂ ist und

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

Y₁ und Y₄ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Halogen bedeuten, erhalten gemäss Verfahren des Anspruchs 1.

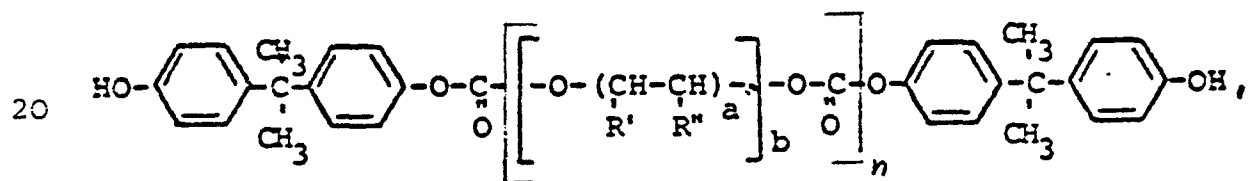
4. Carbonat-Gruppen-verlängerte Polyalkylenoxiddiol-bis-di-phenolcarbonate der Formel Vf



15 worin

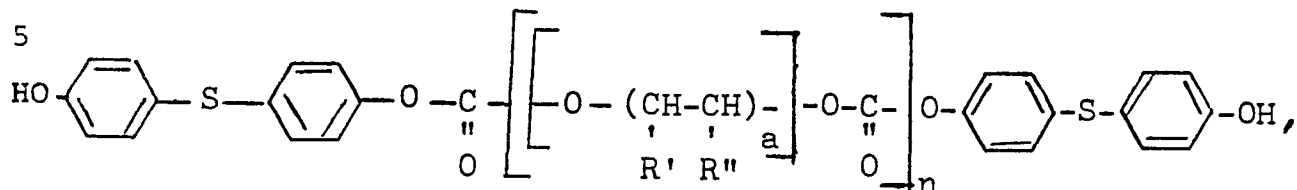
R', R'', n, a und b die in Anspruch 3 genannte Bedeutung haben.

5. Carbonat-Gruppen-verlängerte Polyalkylenoxiddiol-bis-di-phenolcarbonat der Formel Vg



worin R', R'', n, a und b die in Anspruch 4 genannte Bedeutung haben.

6. Carbonat-Gruppen-verlängerte Polyalkylenoxiddiol-bis-diphenolcarbonat der Formel V~~A~~

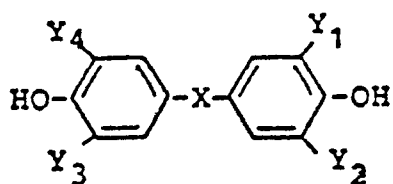


worin R', R'', n, a und b die in Anspruch 3 genannte Bedeutung haben.

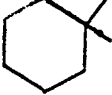
7. Verwendung der Polyalkylenoxiddiol-bis-diphenol-carbonate der Ansprüche 2 bis 6 zur Herstellung von Polyäther-Polycarbonaten.

8. Verfahren zur Herstellung von Polyäther-Polycarbonaten, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polyalkylenoxiddiol-bis-diphenol-carbonate der Ansprüche 2 bis 6 mit anderen Diphenolen und mit Phosgen in einem Flüssigkeitsgemisch aus inertem organischem Lösungsmittel und alkalischer wässriger Lösung bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C bei einem pH-Wert zwischen 9 und 14 umsetzt, und nach der Phosgenzugabe durch Zusatz von 0,2 Mol-% bis 10 Mol-% an tertiärem aliphatischem Amin, bezogen auf Molmenge an Diphenol, polykondensiert, wobei das Gewichtsverhältnis von Polyalkylenoxiddiol-bis-diphenol-carbonat zu anderem Diphenol von dem Polycarbonatanteil und dem Polyätheranteil der Polyäther-Polycarbonate bestimmt wird.

9. Verfahren gemäss Anspruch 8 dadurch gekennzeichnet, dass als andere Diphenole solche der Formel IV



umgesetzt werden, worin

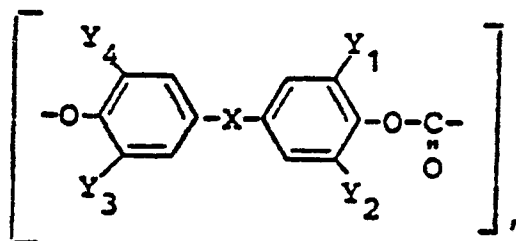
X $-\text{CH}_2-$, CH_3 , , O, s oder SO_2 bedeuten und

$-\text{C}-$
 CH_3

Y_1 bis Y_4 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff
oder Halogen bedeuten.

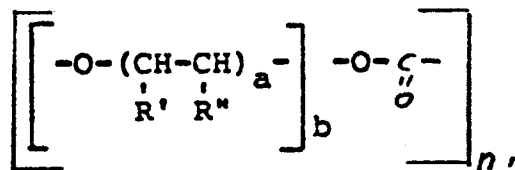
10. Polyäther-Polycarbonate erhalten gemäss Ansprüche 8
und 9.

11. Polyäther-Polycarbonate, dadurch gekennzeichnet, dass sie
etwa aus 30 bis 95 Gew.-% an aromatischen Polycarbonatstruk-
tureinheiten der Formel IVa



worin

X und Y_1 bis Y_4 die im Anspruch 9 genannte Bedeutung haben
und etwa aus 70 bis 5 Gew.-% an über Carbonat-Gruppen verlängerten Polyalkylenoxiddi-
ol-Blockeinheiten der Formel VII



worin

R', R''

unabhängig voneinander H oder C₁-C₄-Alkyl
sind,

5

a

eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist und b eine
ganze Zahl von 3 bis 350 ist, bestehen,

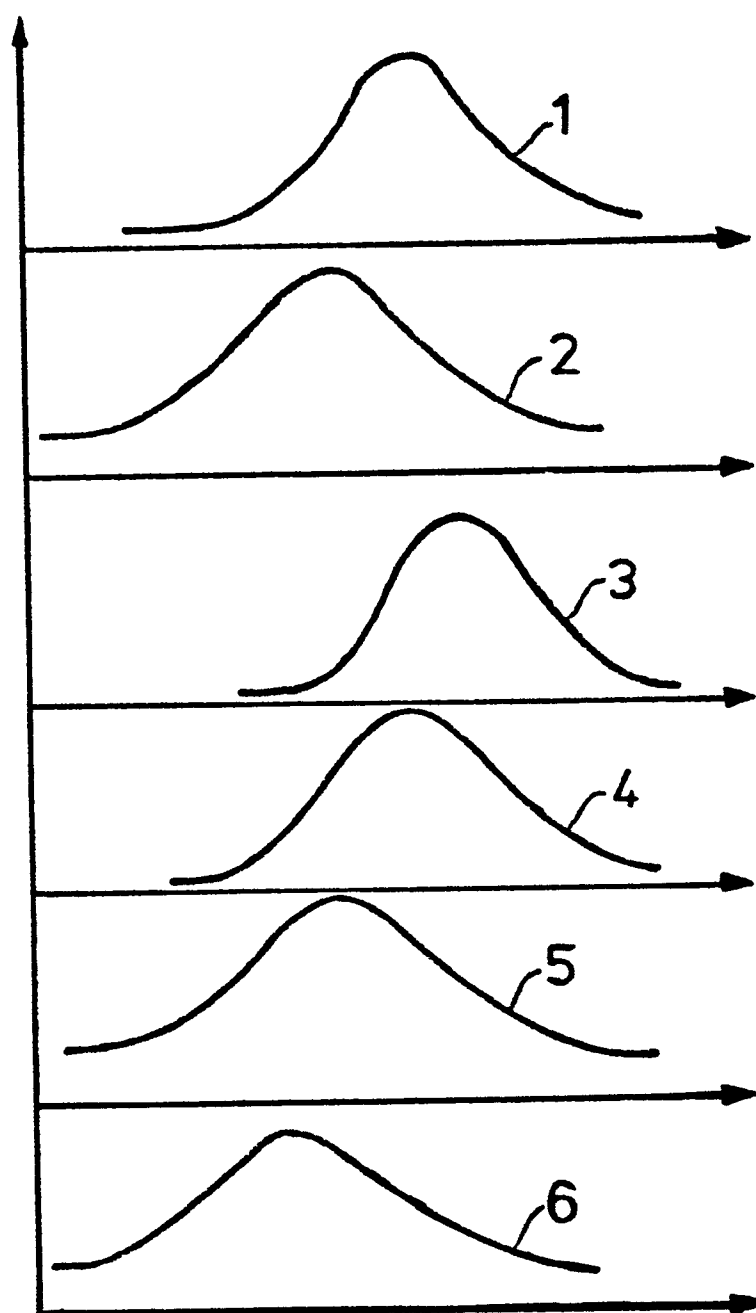
n

eine ganze Zahl von 2 bis 20, vorzugsweise
2 bis 10, bedeutet.

Erläuterung zur Abbildung 1:

GPC-Kurven einiger Polyalkylenoxiddiole sowie die GPC-Kurven nach ihrer Verlängerung über -OCOO-Gruppen und Veresterung der endständigen OH-Gruppen mit Diphenylcarbonat.

Concentration



→ counts

← molecular weight



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
DPX	<u>DE - A - 2 650 533</u> (BAYER) * Seite 13 und 14: Beispiele 5.1 und 5.2 *	1-11	C 07 C 69/96 C 08 G 65/32 C 08 G 63/66
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			C 07 C 69/96 C 08 G 65/32 C 08 G 63/66 C 08 G 63/62
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	28-08-1978	LENSSEN	