

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 000 753

A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 78100539.2

(51)

Int. Cl.²: C 08 G 63/62

(22)

Anmeldetag: 28.07.78

(30)

Priorität: 09.08.77 DE 2735775

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.02.79 Patentblatt 79/4

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL

(71)

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

(72)

Erfinder: Alewelt, Wolfgang, Dr.
Bodelschwinghstrasse 32
D-4150 Krefeld(DE)

(72)

Erfinder: Margotte, Dieter, Dr.
Wedelstrasse 48
D-4150 Krefeld(DE)

(72)

Erfinder: Wulff, Claus, Dr.
Kaiserstrasse 248
D-4150 Krefeld(DE)

(72)

Erfinder: Vornaleken, Hugo, Dr.
Kreuzbergstrasse 147
D-4150 Krefeld(DE)

(54)

Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten und die erhaltenen Polycarbonate.

(57)

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Polycarbonaten nach dem Phasengrenzflächenverfahren aus Diphenolen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Katalysatoren cyclische, vorzugsweise monocyclische oder bicyclische Azaverbindungen verwendet.

EP 0 000 753 A1

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk.
PS-kl

Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Polycarbonaten nach dem Phasengrenzflächenverfahren aus Diphenolen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Katalysatoren
5 cyclische, vorzugsweise monocyclische oder bicyclische Azaverbindungen verwendet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind außerdem die verfahrensgemäß erhältlichen Polycarbonate, die sich durch hohe Lichttransmission und geringe Vergilbungstendenz auch nach höherer Temperaturbelastung auszeichnen.
10

Die Farbstabilisierung von aromatischen Polycarbonaten erfolgte bisher vorzugsweise durch den Zusatz von Additiven, insbesondere von Phosphiten (vgl. DT-AS 1 128 653 (Le 1926), DT-AS 2 140 207, (Le A 13 917) und DT-OS
15 2 255 639 (Le A 14 709)) gegebenenfalls in Kombination mit anderen Additiven wie beispielsweise mit Oxetanverbindungen (DT-OS 2 510 463 (Le A 16 231)).

- 2 -

Gegenüber diesen Methoden zur Farbstabilisierung von Polycarbonaten benutzt die erfindungsgemäße Methode ein völlig anderes Prinzip, indem sie als Katalysatoren bei der Polycarbonatherstellung nach dem Zweiphasengrenzflächenpoly-

5 kondensationsverfahren (vgl. DT-PS 959 497 (Le 1693),
DT-PS 1 046 311 (Le 1747) und DT-PS 2 410 716 (Le A 15 514))
cyclische Azaverbindungen verwendet.

Als cyclische Azaverbindungen sind insbesondere monocyclische und bicyclische geeignet und hierbei wiederum vor-

10 zugsweise solche vom Pyrrolidin-Typ, Piperidin-Typ und Morphin-Typ. Die cyclischen Azaverbindungen haben vorzugsweise zwischen 4 und 20 C-Atome, insbesondere zwischen 5 und 12 C-Atome.

Erfindungsgemäß werden von 0,01 bis 10 Mol.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 5 Mol.-% und insbesondere von 0,05 bis

15 2 Mol. %, bezogen auf Mole an eingesetzten Diphenolen, an cyclischen Azaverbindungen eingesetzt.

Cyclische Azaverbindungen im Sinne vorliegender Erfindung sind solche, die weder eine Doppelbindung an Aza-Stickstoffatom, noch eine sekundäre Amin-Gruppierung enthalten. Auch

20 dürfen die cyclischen Azaverbindungen keine unter den Bedingungen des Phasengrenzflächenverfahrens reaktive Substituenten enthalten.

- 3 -

Folgende Einzelverbindungen sind beispielsweise geeignet:

5 N-C₁-C₆-Alkyl-pyrrolidine, N-C₁-C₆-Alkyl-piperidine,
N-C₁-C₆-Alkyl-morpholine, N-C₁-C₆-Alkyl-dihydroindole,
N-C₁-C₆-Alkyl-dihydroisindole, N-C₁-C₆-Alkyl-tetra-
hydroisochinoline, N-C₁-C₆-Alkyl-benzomorpholine,
1-Azabicyclo-/3.3.0/-octan, 1-Azabicyclo-/2.2.2./-octan,
N-C₁-C₆-Alkyl-2-azabicyclo-/2.2.1/-octan, N-C₁-C₆-Alkyl-2-
azabicyclo-/3.3.1/-nonan, N-C₁-C₆-Alkyl-3-azabicyclo/3.3.1/-
nonan.

10 Besonders geeignet sind:

N-Äthylpyrrolidin, N-Äthylpiperidin, N-Äthylmorpholin, N-
Isopropylpiperidin, N-Isopropylmorpholin.

15 Die erfindungsgemäße Herstellung der hochmolekularen Poly-
carbonate erfolgt nach dem Phasengrenzflächenverfahren. Da-
zu werden Diphenole, insbesondere Dihydroxydiarylalkane
bzw. -cycloalkane, wobei neben den unsubstituierten Dihy-
droxydiarylalkanen bzw. -cycloalkanen auch solche geeignet
sind, die in o-Stellung zu den phenolischen Hydroxylgruppen
substituiert sind, in wäßrig-alkalischer Phase gelöst, und
20 es wird ein für das Polycarbonat geeignetes Lösungsmittel zu-
gefügt. Dann wird bei einer Temperatur zwischen 0 und 100°C
und einem pH-Wert zwischen 9 und 14 Phosgen eingeleitet.
Nach dem Phosgenieren erfolgt die Polykondensation. Die Zu-
gabe der cyclischen Azaverbindungen als Katalysator kann

- 4 -

sowohl vor dem Phosgeneinleiten wie auch nach dem Phosgeneinleiten vor der Polykondensation erfolgen. Die Phosgeneinleitungszeiten betragen zwischen 1 und 60 Minuten, die Nachkondensation zwischen 2 und 120 Minuten. Zur Isolierung der fertigen Polycarbonate wird die organische Polymerlösung abgetrennt und mit Wasser elektrolytfrei gewaschen. Anschließend kann das Polycarbonat durch Abdampfen des Lösungsmittels oder durch Ausfällen mit Nichtlösungsmitteln, wie z.B. Methanol oder Benzin isoliert werden. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polycarbonate können in bekannter Weise auch verzweigt sein.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Polycarbonate haben mittlere Molekulargewichte (M_w = Gewichtsmittel) zwischen 10.000 und 200.000, vorzugsweise zwischen 20.000 und 100.000, die aus der relativen Viskosität der Polycarbonate (gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 Gew.-%) ermittelt werden können.

Geeignete Diphenole sind z. B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bis-(hydroxyphenyl)-alkane, wie beispielsweise C_1 - C_8 -Alkylen- bzw. C_2 - C_8 -Alkylidenbisphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane wie beispielsweise C_5 - C_6 -Cycloalkylen- bzw. C_5 - C_6 -Cycloalkyliden-bisphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide, -äther, -ketone, -sulfoxide oder -sulfone. Ferner λ , λ' -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole sowie die entsprechenden kernalkylierten bzw. kernhalogenierten Verbindungen. Bevorzugt sind Polycarbonate auf Basis Bis-((4-hydroxy-phenyl)-propan-2,2 (Bisphenol A), Bis-(4-hydroxy-3,5-dichlor-phenyl)-propan-2,2 (Tetrachlorbisphenol A), Bis-(4-hydroxy-3,5-dibromphenyl)-propan-2,2 (Tetrabrombisphenol A),

- 5 -

5 Bis-(4-hydroxy-3,5-dimethyl-phenyl)-propan-2,2 (Tetramethyl-
bisphenol A), Bis-(4-hydroxy-3-methyl-phenyl)-propan-2,2,
Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan-1,1 (Bisphenol Z) sowie auf
Basis von Dreikernbisphenolen wie α, α' -Bis-(4-hydroxy-phenyl)-
p-diisopropylbenzol.

10 Weitere für die Herstellung von Polycarbonaten geeignete
Diphenole sind in den US-Patenten 3 028 265, 2 999 835,
3 148 172, 3 271 368, 2 991 273, 3 271 367, 3 280 078,
3 014 891, 2 999 846 sowie den deutschen Offenlegungsschriften
2 063 050 (Le A 13 359), 2 063 052 (Le A 13 425), 2 211 957
(Le A 14 240) und 2 211 956 (Le A 14 249) beschrieben.

Die in den folgenden Beispielen verwendeten Ausgangsmaterialien
werden wie folgt charakterisiert (Teile = Gew. Teile):

- 6 -

1. Verfahren 1: (Phosgenierung in Methylenchlorid)

Diskontinuierliche Herstellung eines Polycarbonats

456 Teile 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 9,5 Teile
p.-tert.-Butylphenol werden in 1,5 l Wasser suspendiert.
5 In einem 3-Halskolben, ausgestattet mit Rührer und Gas-
einleitungsrohr, wird der Sauerstoff aus der Reaktions-
mischung entfernt, indem unter Rühren 15 Min. lang Stick-
stoff durch die Reaktionsmischung geleitet wird. Dann
werden 355 Teile 45 %ige Natronlauge und 1000 Teile Methy-
10 lenchlorid zugegeben. Die Mischung wird auf 25°C abge-
kühlt. Unter Aufrechterhaltung dieser Temperatur durch
Kühlen werden 237 Teile Phosgen während einer Zeitdauer
von 60 Min. zugegeben. Eine zusätzliche Menge von je
75 Teilen einer 45 %igen Natronlauge wird nach 15 und
15 30 Min. zugegeben, nachdem die Phosgenaufnahme begonnen
hat. Zu der entstandenen Lösung wird der Katalysator
(siehe Beispiele) zugegeben und die Mischung weitere
15 Min. gerührt. Eine hochviskose Lösung wird erhalten,
deren Viskosität durch Zugabe von Methylenchlorid regu-
20 liert wird. Die wäßrige Phase wird abgetrennt. Die or-
ganische Phase wird mit Wasser salz- und alkalifrei ge-
waschen. Polycarbonat wird aus der ausgewaschenen Lösung
isoliert und getrocknet. Das Polycarbonat hat eine rela-
tive Viskosität von 1,30 - 1,31, gemessen in einer 0,5
25 %igen Lösung von Methylenchlorid bei 20°C. Das entspricht
ungefähr einem Molekulargewicht von 34.000. Das so ge-
wonnene Polycarbonat wird extrudiert und granuliert.

2. Verfahren 2: (Phosgenierung in Chlorbenzol)

Kontinuierliche Herstellung eines Polycarbonats

30 In einem Umpumpreaktor mit 4,25 l Reaktionsvolumen, wie
in DT-AS 2 410 716 beschrieben, werden folgende Lösungen
eingepumpt:

- 7 -

1. 91,2 Teile/Stunde einer Alkalisalzlösung von Bisphenol A
 folgender Zusammensetzung:
 130 Teile Bisphenol A
 631 Teile Wasser
 5 103,2 Teile 45 %ige Natronlauge
 0,05 Teile Natriumborhydrid
 2,3 Teile p.-tert.-Butylphenol
 Katalysator (siehe Beispiele)
2. 6.7 Teile/Stunde Phosgen mit
 10 88 Teilen/Stunde Chlorbenzol und
3. 0,5 Teile/Stunde 45 %ige Natronlauge.

Die Reaktionstemperatur beträgt 72°C; die Konzentration der OH-Ionen in der wäßrigen Reaktionsphase 0,08 %. Die mittlere Verweilzeit beträgt 1,4 Min.

- 15 Der aus dem Umpumpreaktor abfließenden Emulsion wird zur Erhöhung der OH-Konzentration auf 0,3 bis 0,35 % weitere Natronlauge zugeführt. Die Aufkondensation des Oligocarbonats wird in einem Reaktionsrohr, wie es in DT-OS 1 920 302 bzw. US-PS 3 674 740 beschrieben, durchgeführt. Die mittlere Verweilzeit
 20 beträgt 4 Min.; die Temperatur 83°C.

Die wäßrige Reaktionsphase enthält 0,32 % OH- und 0,51 % CO₃; Bisphenol ist nicht nachzuweisen.

- 25 Die Polycarbonatlösung, deren Feststoffgehalt 15,1 % beträgt, wird elektrolytfrei gewaschen, eingedampft und über einen Ausdampfextruder isoliert. Das Polycarbonat hat eine relative Viskosität von 1,30 bis 1,31, gemessen in einer 0,5 %igen Lösung von Methylenchlorid bei 20°C. Das entspricht ungefähr einem Molekulargewicht von 34.000.

- 8 -

Folgende Katalysatoren werden zur Herstellung von Polycarbonat eingesetzt:

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel):

1,6 Teile Triäthylamin, Verfahren 1

5 Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel):

0,575 Teile Triäthylamin, Verfahren 2

Beispiel 3:

1,8 Teile N-Äthylpiperidin, Verfahren 1

Beispiel 4:

10 0,31 Teile N-Isopropylpiperidin, Verfahren 2

Beispiel 5:

1,8 Teile N-Äthylmorpholin, Verfahren 1

Beispiel 6:

1,0 Teile N-Äthylpyrolidin, Verfahren 1

15 Beispiel 7:

0,8 Teile 1-Azabicyclo-/2.2.2/-octan, Verfahren 1

Beispiel 8:

0,46 Teile N-Isopropylmorpholin, Verfahren 2

Beispiel 9:

20 Ein Polycarbonat aus 95 Mol % Bisphenol A und 5 Mol % Tetrabrombisphenol A, hergestellt nach dem Verfahren 1 mit 1,5 Teilen Triäthylamin mit einer rel. Viskosität von 1,32.

- 9 -

Beispiel 10:

Polycarbonat aus Beispiel 9, hergestellt nach dem Verfahren 1, mit 0,6 Teilen N-Äthylpiperidin.

Die Polycarbonate wurden zu Prüfkörpern verarbeitet. Die Prüfkörper werden bei 140°C im Trockenschrank getempert. Mit Hilfe eines Spektralphotometers wurde die Lichttransmission nach DIN 5033 und DIN 4646 gemessen. Der Abfall der Lichttransmission bei 420 nm im Verlauf der Wärmebehandlung ist ein Maß für die zunehmende Verfärbung des Prüfkörpers.

Tabelle

Lichttransmission der Polycarbonatprüfstäbe bei 420 nm und einer Schichtdicke von 4 mm nach Temperung bei 140°C

	Polycarbonat aus Beispiel	Temperung			
		0 Tage	6 Tage	12 Tage	21 Tage
15	1 (Vergleich)	83,0	82,7	82,2	81,3
	2 (Vergleich)	83,5	83,1	82,2	81,2
	3	86,0	85,9	85,4	85,0
	4	86,5	86,0	85,7	85,1
	5	85,9	85,7	85,1	84,8
30	6	85,8	85,5	85,0	84,6
	7	86,7	86,4	86,0	85,3
	8	86,2	86,1	85,7	85,0
	9 (Vergleich)	80,3	80,0	79,5	78,6
	10	82,0	81,9	81,5	81,1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aromatischen Polycarbonaten nach dem Phasengrenzflächenverfahren aus Diphenolen, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren cyclische Azaverbindungen verwendet.
5
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man monocyclische oder bicyclische Azaverbindungen verwendet.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Azaverbindungen in Mengen von 0,01 Mol-% bis 10 Mol-%, bezogen auf Mole an eingesetzten Diphenolen, verwendet.
10
4. Aromatische Polycarbonate erhältlich gemäß Verfahren der Ansprüche 1 bis 3.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0000753

Nummer der Anmeldung
EP 78 10 0539

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>US - A - 3 220 975</u> (C.J. FOX) * Spalte 1, Zeile 69 - Spalte 2, Zeile 20 *	1,3,4	C 08 G 63/62
X	CHEMISCHES ZENTRALBLATT, Nr. 32, 4. August 1965, Berlin (Deutschland) FUJI SHASHIN FILM KABUSHIKI KAISHA "Herstellung von Polycarbonaten", Seite 10098, Nr. 2837, JP - A - 11 447/1962	1,3,4	
DX	<u>DE - B - 1 046 311</u> (BAYER) (In der Anmeldung angeführt) * Spalte 1, Zeile 28 - Spalte 2, Zeile 21 *	1-4	C 08 G 63/62
D	<u>DE - C - 959 497</u> (BAYER) (In der Anmeldung angeführt) * Patentansprüche; Seite 2, Zeilen 49-56 *	1-4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			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
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 21-11-1978	Prüfer STIENON	