

Die Herstellung von Polycarbonat nach dem Lösungsverfahren¹⁾

Von FRED SCHIMKE

Inhaltsübersicht

Es wird eine Arbeitsweise zur Herstellung hochmolekularer Polycarbonate beschrieben, nach welcher Dihydroxyverbindungen, die keiner besonderen Feinreinigung unterworfen worden sind, umgesetzt werden können. Der mögliche Reaktionsablauf wird angegeben.

Bei der Herstellung von Polycarbonaten sowohl nach dem Lösungs-²⁾ als auch nach dem Schmelzverfahren³⁾ ist für die Erreichung hoher Molekulargewichte die Reinheit der Ausgangsmaterialien von größter Bedeutung. Bei der Arbeitsweise nach dem Lösungsverfahren werden die hohen Reinheitsforderungen besonders an die Dihydroxykomponente gerichtet. Phosgen und Alkali können in technischer Qualität verwendet werden.

Als Dihydroxykomponente findet vorwiegend, im technischen Ausmaß wohl ausschließlich, 4,4'-Dihydroxydiphenylpropan-2,2 Verwendung. In der Literatur wird es kurz als Bisphenol A oder Dian bezeichnet. Die Darstellung im technischen Maßstab wird schon seit der Verwendung für Epoxydharze- und -kleber durchgeführt. Die Reinheit des Dians spielt in diesem Fall aber für die Qualität der Endprodukte nicht eine so wesentliche Rolle. Anders ist dies beim Aufbau von linearen Hochpolymeren. Monofunktionelle und mehr als zweiwertige Hydroxyverbindungen, die als Nebenprodukte bei der Kondensation aus Aceton und Phenol entstehen, führen zum Kettenabbruch oder zu Vernetzungen. Beide Reaktionen sind unerwünscht.

¹⁾ Zum Teil Auszug aus der Dissertation von F. SCHIMKE, Berlin 1961.

²⁾ Patente der Farbenfabrik Bayer AG.: Deutsche Patentschrift 959497 (27. 3. 55), DAS 1007996 (26. 3. 55), 1045657 (2. 6. 56), 1046311 (6. 4. 56), 1047430 (30. 11. 56).

³⁾ Patente der Farbenfabrik Bayer AG.: DAS 1020184 (21. 12. 55), 1024710 (13. 8. 58), 1026958 (21. 12. 55), Patente Eastman Kodak: USP 2789509 (8. 12. 53), 2789964 (8. 12. 53), 2789965 (8. 12. 53), 2789966 (2. 2. 54), 2789967 (2. 2. 54), 2789968 (8. 12. 53), 2789969 (8. 12. 53), 2789970 (8. 12. 53), 2789971 (8. 12. 53), 2789972 (8. 12. 53), 2799666 (26. 1. 56), 2808390 (26. 7. 54), 2943567 (20. 12. 54).

Der übliche Weg, um die Nebenreaktionen auszuschließen, ist die Reinigung des Dians vor dem Einsatz zur Polykondensation. Diese kann durch Umkristallisation, Extraktion, Destillation oder Umfällung erreicht werden. Gewöhnlich werden zwei oder mehr dieser Verfahren hintereinander angewandt, oder es wird z. B. mehrmals umkristallisiert, um den gewünschten Reinheitsgrad zu erreichen.

Um zu hochmolekularem Polyester zu gelangen, kann aber auch durch Abänderung der Verfahrensweise bei der Polykondensation die Feinreinigung des Dians umgangen werden. Es wurde ein geeignetes Verfahren gefunden, bei dem die Dihydroxyverbindungen, ohne einer intensiven Reinigung unterworfen werden zu müssen, eingesetzt werden können. Nähere Untersuchungen ergaben, daß der Reaktion ein neuer Chemismus zugrunde liegt.

Nach den bekannten Patent- und Literaturangaben wird nach dem Lösungsverfahren die in überschüssiger Natronlauge gelöste hochgereinigte Dihydroxyverbindung mit einem Überschuß von Phosgen umgesetzt. Die Phosgenmenge reicht jedoch nicht zur Neutralisation der Natronlauge aus, so daß die Lösung alkalisch bleibt. Nach SCHNELL⁴⁾ liegen zu diesem Zeitpunkt niedermolekulare Polycarbonate mit —O—CO—Cl -Endgruppen vor. Beim weiteren starken Rühren, eventuell unter Zugabe von Katalysatoren, bildet sich der hochmolekulare Ester. Die fortschreitende Polykondensation muß so erklärt werden, daß die —O—CO—Cl -Endgruppen mit noch vorhandenen —O—Na -Endgruppen reagieren. Nach den bisherigen Kenntnissen über die Kohlen säurederivate ist es verwunderlich, daß die —O—COCl -Endgruppen längere Zeit — die Zeitspanne bis zum Erreichen des Endpolymerisationsgrades kann zwei Stunden betragen — beständig sind. Die maximal erreichbaren K-Werte⁵⁾ hängen nach dieser Verfahrensweise entscheidend vom Reinheitsgrad der Ausgangsmaterialien, weiterhin von der Art und Menge der Katalysatoren und in geringem Umfange von der Temperatur, Rührgeschwindigkeit und dem Verhältnis Alkalilauge menge zur Methylenchloridmenge ab.

Um Dihydroxyverbindungen, die nicht frei von Verunreinigungen sind, verwenden zu können, wird das Verfahren in zwei Stufen unterteilt. Die erste Stufe des Verfahrens umfaßt die Umsetzung der Dihydroxyverbindung mit Phosgen zu einem niedermolekularen Polyester. Im zweiten Arbeitsgang wird der niederpolymeren Ester durch Behandlung

⁴⁾ H. SCHNELL, *Angew. Chem.* **68**, 633—640 (1956).

⁵⁾ H. FIKENTSCHER, *Cell. Chem.* **13**, 58, 71 (1932).

mit frischem wäßrigen Alkali in das gewünschte hochmolekulare Polycarbonat überführt.

Zunächst wird Phosgen in die alkalische Lösung der Dihydroxyverbindung in Gegenwart von Methylenchlorid eingeleitet. Beim Neutralpunkt der Lösung, bei dem die Reaktion abgebrochen wird, liegt ein niedermolekulares Polycarbonat vor, das je nach den eingehaltenen Reaktionsbedingungen und der Reinheit der eingesetzten Dihydroxyverbindung K-Werte zwischen 15 und 40 aufweist. Um in der folgenden Stufe zu einem hochmolekularen Polyester zu gelangen, ist es günstig, wenn nach dem ersten Arbeitsgang K-Werte zwischen 30 und 40 vorliegen.

Im weiteren Arbeitsgang wird die Methylenchloridschicht, welche das niedermolekulare Polycarbonat enthält, von der wäßrigen Phase abgetrennt. Nach Zusatz von frischer verdünnter Alkalilauge und gegebenenfalls Katalysatoren wird gerührt, wobei unter Emulsionsbildung die Polykondensation zum hochmolekularen Polycarbonat fortschreitet. Aus Dian, das nach dem Einstufenverfahren infolge seiner Verunreinigung einen Polyester mit einem maximalen K-Wert von 60 ergibt, kann auf diese Weise ein Polyester vom K-Wert 85 gewonnen werden. Trotzdem die Gießlösungen eine braune Farbe zeigen, sind sie zur Herstellung von Fotofilmunterlage gut geeignet.

Die Durchführung des Zweistufenverfahrens ähnelt weitgehend dem bekannten Prozeß. Es scheint zunächst abwegig, für die Polykondensation in der zweiten Stufe einen anderen Chemismus als den der Umsetzung von $-O-CO-Cl$ -Endgruppen mit Phenolatgruppen anzunehmen. Es überraschte aber, daß Ansätze, die nach der ersten Umsetzungsstufe eine Woche und länger unter schwach alkalischer Mutterlauge stehen blieben, sich ebensogut wie frisch hergestellte Ansätze zu hochmolekularem Polyester aufarbeiten ließen. Der Chlorgehalt der unter Mutterlauge gestandenen Proben war infolge Hydrolyse der $-OCOCl$ -Endgruppen nachweisbar zurückgegangen. Es ergab sich weiter, daß auch Polycarbonate, die völlig chlorfrei sind, durch eine Alkalibehandlung der Methylenchloridlösung ohne Schwierigkeiten in hochpolymere Polycarbonate überführt werden können. Eine Reaktion über $-O-CO-Cl$ -Endgruppen ist hier ausgeschlossen. Die Polykondensationsreaktion in der zweiten Stufe muß daher nach einem andersartigen Mechanismus ablaufen.

Die Beobachtung, daß nach beendeter Reaktion in der alkalischen Mutterlauge stets monomere Dihydroxyverbindungen und Kohlendioxyd nachgewiesen werden können, läßt folgende Möglichkeit des Reaktionsverlaufes zu:

Durch die Einwirkung der verdünnten Alkalilauge wird der niedermolekulare Polyester zunächst abgebaut; und zwar deutet das freiwerdende Monomere darauf hin, daß der Abbau von den Kettenenden her erfolgt unter Abspaltung der endständigen Dianmoleküle. Die bevorzugte Abtrennung des endständigen Monomeren bei Abbaureaktionen ist auch bei anderen Polymeren schon beobachtet worden⁶⁾.

Es ist nun anzunehmen, daß die durch den Abbau neu entstehende Endgruppe $-O-CO-OH$ im Moment der Bildung besonders reaktionsfähig ist und mit der gleichen Endgruppe eines anderen Moleküls unter Abspaltung von Kohlensäure, die als Natriumcarbonat in Lösung bleibt, zu reagieren vermag. Kann diese Reaktion, z. B. bei zu geringer Konzentration der aktiven Endgruppen, nicht eintreten, so tritt unter dem Alkalieinfluß Verseifung ein und die Kohlensäure wird als Natriumcarbonat gebunden.

Bei Niederpolymeren mit $-OCO-Cl$ -Endgruppen besteht die Möglichkeit, daß die Kohlensäure teilweise auch durch Hydrolyse solcher Endgruppen entsteht, da diese ja im Überschuß vorliegen können. Die weitere Polykondensation könnte nach dem bisher angenommenen Chemismus ablaufen, wobei die Entstehung der monomeren Dihydroxyverbindung durch eine gleichzeitige, unabhängig von der Polykondensation verlaufende Abbaureaktion zu erklären wäre.

Vorhandene $-O-CO-Cl$ -Endgruppen beeinflussen die Kondensationszeit in der zweiten Stufe und den erreichbaren K-Wert eines Polyesters kaum, — chlorfreier, niederpolymerer Ester gibt bei Gleichheit aller übrigen Bedingungen das gleiche Endprodukt wie chlorhaltiges Ausgangsmaterial für die zweite Stufe. Die aktiven $-OCO-Cl$ -Endgruppen spielen demnach bei dem Zweistufenverfahren in der zweiten Stufe keine Rolle. Sie können aber durch Zusatz von monomeren Verbindungen mit aktiven Gruppen in die Reaktion mit einbezogen werden. Beispielsweise wird durch Zusatz geringer Mengen Triäthylentetramin ein völlig vernetztes Polycarbonat, das durch Methylenchlorid lediglich angequollen wird, erhalten. Chlorfreier Polyester erfährt unter gleichen Bedingungen keinerlei Veränderungen der üblichen Eigenschaften; der Polyester ist auch nach der Kondensation in der zweiten Stufe glatt löslich in Methylenchlorid.

Die Vorteile des hier beschriebenen Polykondensationsverfahrens gegenüber den bekannten Verfahren sind also folgende: Es kann einmal ein zur Folienherstellung nach dem Gießverfahren geeignetes Polycar-

⁶⁾ L. KÜCHLER, Polymerisationskinetik, Springer-Verlag 1951, S. 253.

bonat aus Ausgangsmaterialien gewonnen werden, die nicht einer besonderen Feinreinigung unterworfen wurden. So kann z. B. Dian, das durch Kondensation von Aceton und einem Überschuß von Phenol synthetisiert wurde, nach dem Abtrennen des Phenolüberschusses durch mehrstündiges Erhitzen auf 110° sofort für die Polykondensation eingesetzt werden. Bei starker Verunreinigung des Dians führt ein einmaliges Umkristallisieren aus Xylol zum erforderlichen Reinheitsgrad.

Zum anderen ist es möglich, auch ohne eine besondere Anlage zur Handhabung des stark giftigen Phosgens zu einem hochmolekularen Polycarbonat zu kommen, das sich zur Verarbeitung zu Folien über die Lösung eignet. Bekanntlich werden nach dem Schmelzverfahren Polycarbonate gewonnen, die sich wegen des niederen K-Wertes nur zur Verarbeitung über die Schmelze auf Extrusions- oder Spritzgußmaschinen eignen. Durch eine Behandlung dieser niedermolekularen Polyester mit Alkalilauge kann ein hoher K-Wert des Polyesters erreicht werden, ohne daß Phosgen direkt für die Synthese Verwendung findet. Aus dem hochmolekularen Polycarbonat lassen sich einwandfreie Gießlösungen ansetzen, die auf üblichen Gießmaschinen zu Folien verarbeitet werden können.

Experimenteller Teil

1. 600 g Dian (F: $152\text{--}156^{\circ}$, bräunlich) werden in 3700 cm^3 Wasser und 310 g NaOH gelöst und 1300 cm^3 Methylenchlorid zugesetzt. Im Verlauf von drei Stunden wird unter Rühren Phosgen bis zur Neutralität oder schwach alkalischen Reaktion der Lösung eingeleitet. Für die Erreichung hoher K-Werte ist es notwendig, eine Mindestumsetzungszeit von zwei Stunden einzuhalten, unabhängig von der umzusetzenden Menge. Die Temperatur soll bei 20°C liegen. Setzen sich die beiden Phasen wegen zu hoher Viskosität der Methylenchloridlösung ab, muß verdünnt werden. Vor der Reaktion in der zweiten Stufe soll der Ansatz mindestens einige Stunden unter der Mutterlauge stehen bleiben. Dann wird die wäßrige Phase abgezogen und zur Methylenchloridschicht, in der sich der niedermolekulare Polyester befindet, werden 100 g NaOH in 4000 cm^3 Wasser und 1,2 g Natriumacetat (oder 6 g Tetramethylammoniumbromid) gegeben und gründlich durchgerührt. Nach einer halben Stunde werden weitere $1\frac{1}{2}\text{ l}$ Methylenchlorid zugesetzt und langsam gerührt. Die entstehende Emulsion wird zusehends hochviskoser, so daß schließlich (etwa 1 Stunde) ein völlig steifer Brei erhalten wird. Dieser wird zunächst mit angesäuertem, dann mit destilliertem Wasser gewaschen und der Polyester nach dem Abtrennen des Wassers mit Aceton ausgefällt. Die Lösung kann aber auch nach dem Trocknen mit Natriumsulfat, Filtrieren und Einengen unmittelbar zu Folien verzogen werden. Der K-Wert des Polyesters liegt zwischen 70 und 80 (1proz. Lösung in Methylenchlorid bei 20°C , UBBELOHDE-Viskosimeter).

2. 250 g nach dem Umesterungsverfahren hergestelltes Polycarbonat (z. B. K-Wert 50–55) werden in 600 cm^3 Methylenchlorid gelöst und 62 g NaOH in 2500 cm^3 Wasser zugegeben. Nach Zusatz von 5 g Tetramethylammoniumbromid wird intensiv gerührt,

daß beide Schichten sich innig benetzen. Nach kurzer Zeit bildet sich eine Emulsion, die zunehmend dicker wird und nach Verdünnen mit Methylenchlorid über Nacht zum steifen Brei erstarrt. Aufarbeitung wie oben. K-Wert: 85—90. Ausbeute: etwa 90% des eingesetzten Polyesters. Aus der Mutterlauge kann Dian ausgefällt werden.

Wolfen, VEB Filmfabrik Agfa, Abteilung Perfol.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Oktober 1961.