



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1005919A3

NUMERO DE DEPOT : 09200776

Classif. Internat. : C07C C08G

Date de délivrance le : 08 Mars 1994

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 02 Septembre 1992 à 14H30 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : BAYER Aktiengesellschaft
D-5090 LEVERKUSEN(REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE)

représenté(e)s par : de KEMMETER François, CABINET BEDE, Place de l'Alma, 3 - B
1200 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : SUSPENSIONS TRES FINES DE BISPHENOL, DE LESSIVE DE SOUDE ET D'EAU.

INVENTEUR(S) : Wulff Claus, Richard-Strauss-Strasse 21, D-4150 Krefeld 1 (DE); Schomäcker Reinhard, Schmalenbruch 4, D-5090 Leverkusen 3 (DE); Kadelka Jürgen, Carl-Duisberg-Strasse 28, D-4150 Krefeld 11 (DE); Heuser Jürgen, Minkweg 29a, D-4150 Krefeld 1 (DE)

PRIORITE(S) 05.09.91 DE DEA 4129546

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 08 Mars 1994
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur

DESCRIPTION

Suspensions très fines de bisphénol, de lessive de soude et d'eau.

Lors de la préparation de polycarbonates, le procédé interfacial diphasique a fait techniquement ses preuves. Etant un procédé en continu, il présente en général l'inconvénient que, pour accélérer la réaction et pour améliorer la séparation des phases, la quantité de phosgène mise en oeuvre doit être supérieure à celle nécessaire pour le bilan du produit. L'excès en phosgène est alors décomposé, lors de la synthèse, sous forme de sous-produits - par exemple du chlorure de sodium supplémentaire ou encore de composés de carbonates de métaux alcalins.

Les tentatives n'ont pas manqué pour diminuer cet excès en phosgène. Certaines des mesures d'amélioration envisagent la mise en oeuvre de solutions spécifiques de bisphénolate. En outre, l'état de la technique recommande diverses consignes de dosage et de réaction.

C'est ainsi que le document DE-A-2 305 144 décrit un procédé de préparation continue de polycarbonates, dans lequel les deux phases réactives sont réunies en présence d'amines dans une zone de mélange, essentiellement dans des rapports d'émulsion du type huile dans l'eau et la phosgénation a lieu dans une section réactionnelle après le mélange. Des dispositions spécifiques quant aux techniques d'écoulement doivent faire en sorte que le rendement

espace/temps de la réaction augmente. L'inconvénient réside dans la quantité importante de phase aqueuse qui facilite des réactions secondaires du phosgène.

5 D'après le document DE-A-2 353 939, les propriétés d'un polycarbonate préparé d'après le procédé interfacial diphasique, doivent pouvoir être améliorées par le contrôle de la réaction avec un réglage du pH. L'inconvénient porte alors sur l'excès de phosgène mis en oeuvre en l'occurrence.
10 ce. En outre, le procédé ne se fait pas en continu.

D'après les enseignements du document EP 0 282 546, des produits de condensation à groupes terminaux chloroformyle doivent pouvoir être préparés d'après le procédé
15 interfacial diphasique avec de bons rendements en phosgène, en incorporant simultanément en continu dans une phase organique introduite au préalable une suspension stable de diphénol-eau-lessive de soude et du phosgène, et en isolant ultérieurement le produit réactionnel. Au cours de la
20 réaction, le pH est réglé entre 2 et 5. L'inconvénient réside dans les difficultés techniques intervenant lors du dosage de la suspension, ainsi que dans la valeur minimale du pH qui augmente fortement le temps de la phosgénéation. En l'occurrence, des mesures de polycondensation ne sont pas
25 décrites.

Le document EP 0 263 432 révèle que des produits de condensation à groupes terminaux chloroformyle ou des polycarbonates obtenus à partir d'une solution aqueuse de
30 diphénolate et d'une solution organique peuvent être préparés en incorporant du phosgène dans un mélange hétérogène à des valeurs de pH entre 8 et 11, à des températures entre 15 et 50°C et avec un excès de phosgène d'au moins 10 % en mole, et en poursuivant la phosgénéation avec, simulta-
35 nément, une incorporation ultérieure par dosage de lessives

alcalines ou alcalino-terreuses. Des rapports de phases préférés sont les rapports eau:huile de 0,4 à 1:1, de l'eau étant incorporée ultérieurement par dosage.

5 A partir des enseignements du document DE-A-2 725 967, il est favorable pour le rendement en phosgène d'un procédé en continu de réunir d'abord dans un tube une phase aqueuse et la phase organique qui contient du phosgène dissous et de les introduire ensuite dans un réacteur du type réservoir. Le temps de séjour dans ce tube doit être de 0,5 à 15
10 secondes. L'excès de phosgène de la réaction s'élève à 10 % en mole au moins. L'inconvénient est toujours l'excès encore très élevé de phosgène. En outre, le procédé a comme inconvénient que la phosgénation a lieu dans des rapports
15 de phases défavorables (huile:eau = 0,2 à 1) pour que la séparation des deux phases soit possible à coup sûr, une fois la réaction terminée.

 D'après le document EP 0 306 838 A2, la phosgénation
20 est surveillée in situ en utilisant un détecteur automatique de Cl. Par cette technique opératoire, les fluctuations du chimisme de la réaction sont supprimées et les propriétés techniques des polycarbonates sont soi-disant nettement améliorées. L'idée de base du procédé consiste à renvoyer
25 dans le processus le diphénolate n'ayant pas réagi. Toutefois, l'inconvénient concerne les réactions secondaires du phosgène qui se manifestent également dans cette remise en circulation.

30 D'après le document EP 0 339 503 A2, il est connu que les réactions secondaires du phosgène augmentent particulièrement par la présence d'une concentration de départ élevée en lessive de soude. Dans ce brevet, la solution de diphénol-lessive de soude-eau dans un rapport alcali-hydro-
35 xyle inférieur à 2:1 (quantité insuffisante en lessive

alcaline) est par conséquent réunie à la phase organique, des oligomères à poids moléculaire entre 300 et 3000 g/mole se formant dans cette première étape réactionnelle. Les rapports de phase eau-huile sont supérieurs à 1. En outre, 5 les réactions secondaires du phosgène restent très défavorables.

D'après le document EP 0 304 691 A2, il ressort que - du moins en cas d'excès très élevé en phosgène (excès de 10 l'ordre de 20 à 100 % en mole), une émulsion fine - obtenue à l'aide d'une puissance de mélange élevée - est favorable pour le déroulement de la réaction dans un procédé interfacial diphasique. L'utilisation d'une quantité importante de phosgène donne lieu à une bonne séparation 15 des phases, malgré un mélange intensif de l'émulsion au début de la réaction. Toutefois, le rendement en phosgène est très défavorable.

Le document WO 88/01 996 décrit un procédé de préparation 20 de produits réactionnels de phosgène et de dihydroxyphénols. L'incorporation de suspensions spécifiques de bisphénol doit réduire les réactions secondaires de phosgène et permettre de guider plus facilement le procédé. En l'occurrence, du bisphénol-A cristallin, de la lessive 25 alcaline et de l'eau dans des compositions données sont mélangés et une suspension stable est produite à partir de ce mélange par agitation vigoureuse pendant au moins 30 minutes, laquelle est ajoutée par exemple en continu ou en discontinu à la synthèse de polycarbonate. Des compositions 30 préférées de la suspension sont : 47,9 à 52,0 % de bisphénol-A, 52 à 47,9 % d'eau et 0,01 à 0,2 % de lessive alcaline. En général, des compositions de 20 à 50 % de bisphénol-A, de 8 à 16 % de lessive alcaline et de 40 à 70 % d'eau peuvent, en outre, être mises en oeuvre. Les tempé- 35 tures habituelles de phosgénéation se situent entre 14 et

40°C. Les suspensions ne sont pas des suspensions très fines et le temps nécessaire pour leur préparation est trop long - en particulier lors de la mise en oeuvre d'une réaction en continu - car les particules cristallines de bisphénol-A doivent d'abord subir une "dissolution" dans la suspension.

Le document US 4 447 655 décrit un procédé spécifique de purification du bisphénol-A, dans lequel est révélé le lavage de suspensions de bisphénol-A à l'aide d'un agent de lavage organique dans une colonne d'extraction en continu à contre-courant et à plusieurs étages. En ce qui concerne la suspension, ce document souligne que le rapport eau/bisphénol-A ne joue pas de rôle dans le lavage. Les suspensions sont préparées tout en agitant par introduction de l'eau à basse température à partir d'une masse fondue de bisphénol, de sorte que le mélange refroidisse à des températures de 60 à 70°C et que, par refroidissement ultérieur, se forment ensuite à partir de la solution aqueuse des cristaux qui peuvent être soumis à la purification décrite.

D'après le document AT 341 225, des suspensions de bisphénolate présentent des avantages en cas d'utilisation sous forme de solutions aqueuses dans la réaction interfaciale diphasique puisqu'elles sont à l'origine de la formation de polycarbonates de bonne qualité avec un rendement élevé des matières premières. En outre, ces suspensions offrent l'avantage de la faible quantité d'eau à mettre en oeuvre pour la réaction.

Par conséquent, bien qu'il existe une série d'avantages à la mise en oeuvre de suspensions de bisphénolate dans la réaction interfaciale diphasique, qui vont de l'amélioration du rendement en phosgène à l'augmentation de la

qualité du polycarbonate, la préparation reproductible de telles suspensions et leur incorporation dans la synthèse est encore liée à des inconvénients.

5 C'est avec surprise qu'il a été découvert que ces inconvénients pouvaient être évités en préparant des suspensions de bisphénolate plus fines que celles obtenues jusqu'à présent par un programme de température spécifique.

10 L'objet de la présente invention concerne un procédé de préparation de suspensions très fines à base de 2,2-bis-(4-hydroxyphényl)-propane (= bisphénol-A, "BPA"), de lessive de soude et d'eau, caractérisé

15 a) en ce qu'une masse fondue de bisphénol-A est intégrée à de la lessive de soude et à de l'eau en mettant en oeuvre une puissance de mélange élevée ($> 0,5$ Watt/litre),

20 b) une température de 60 à 90°C étant réglée - éventuellement, par refroidissement - après l'opération de mélange, pendant 1 minute maximum et

c) en ce que les rapports de bisphénol-A et NaOH
25 utilisés sont choisis de sorte que, par mole de bisphénol-A, soient mis en oeuvre entre 1,5 et 2,2 moles de NaOH et que, par 100 parts en poids d'eau, soient présentes 15 parts en poids à 40 parts en poids de la somme de BPA et de NaOH, et

30

d) en ce que 50 % maximum du BPA mis en oeuvre - éventuellement sous la forme de son sel alcalin - soient précipités à ces températures, et

35

e) enfin, en ce que la solution aqueuse est refroidie tout en continuant à mélanger vigoureusement (puissance de mélange supérieure à 0,5 watt/litre) à des températures entre 10 et 35°C dans des laps de temps de 1 seconde à 30
5 minutes, une suspension opaque très fine étant ainsi obtenue.

L'objet de la présente invention concerne également des suspensions très fines obtenues conformément au procédé
10 selon l'invention.

Un autre objet de la présente invention concerne l'utilisation des suspensions très fines obtenues conformément à l'invention, pour la préparation de polycarbonates
15 d'après le procédé interfacial diphasique.

En général, la masse fondue de bisphénol-A se trouve à des températures légèrement supérieures au point de fusion, par conséquent entre 160 et 200° C. Le contact avec
20 l'oxygène est ainsi évité dans toute la mesure du possible au cours de cette étape opératoire et de toutes les étapes ultérieures. En appliquant une puissance de mélange très élevée, en général supérieure à 0,5 watt/litre, de préférence supérieure à 1 watt/litre, en particulier supérieure
25 à 1,2 watt/litre, la masse fondue chaude est très finement dispersée en l'absence d'oxygène dans de la lessive de soude - qui se trouve à des températures de 20 à 70°C et est éventuellement déjà diluée avec de l'eau - à laquelle une quantité d'eau supplémentaire peut être ensuite ajoutée
30 pour le réglage de la stoechiométrie requise. Le mélange peut s'effectuer dans tous les appareils qui permettent, en un bref temps de séjour et en appliquant une puissance de mélange élevée, d'obtenir un refroidissement uniforme et rapide de la masse fondue de bisphénol en présence de
35 lessive de soude. Des éléments de mélange appropriés à cet

effet sont en particulier des tuyères binaires dans lesquelles sont réunies la lessive de soude aqueuse et la masse fondue de bisphénol - éventuellement, en appliquant une pression exercée par un gaz inerte, la tension étant
5 relâchée dans un récipient.

Dans ce récipient, le mélange est à nouveau énergiquement agité, les températures régnant dans le récipient se réglant entre au moins 60°C et au plus 90°C. Lors de la
10 préparation en continu des suspensions selon l'invention, le récipient - en fonction de la dissipation de la chaleur - est éventuellement légèrement refroidi pour atteindre la gamme de température souhaitée.

15 Avant le début de la mesure e) selon l'invention, les rapports de mélange des substances mises en oeuvre sont choisis de sorte que 1,5 à 2,2 moles de NaOH soient mises en oeuvre par mole de bisphénol-A, de préférence moins de 2,1 moles de NaOH par mole de bisphénol-A et en particu-
20 lier, de 1,8 à 2,05 moles de lessive de soude par mole de bisphénol-A pour 100 parts en poids d'eau. 15 parts en poids à 40 parts en poids de la somme de bisphénol-A et de NaOH, de préférence 15 à 35 parts en poids sont généralement mises en oeuvre par 100 parts en poids d'eau. En
25 outre, avec ces rapports molaires, les concentrations en bisphénol sont choisies de telle sorte que, avant le début de la mesure e), au maximum 50 % du bisphénol mis en oeuvre, de préférence entre 2 et 20 %, précipitent sous forme de fines particules. En l'occurrence, les particules
30 précipitées peuvent être aussi bien du bisphénol-A pur qu'un mélange de bisphénol-A et de bisphénolate ou encore du bisphénolate pur.

Dans la mesure e), la solution est refroidie tout en
35 continuant à agiter vigoureusement et en refroidissant

simultanément à des températures de 10 à 35°C en une période d'1 seconde à 30 minutes, de préférence d'environ 1 minute, une quantité supplémentaire de bisphénolate de sodium précipitant ainsi sous forme de particules très
5 fines.

En général, tout en continuant d'appliquer une faible puissance de mélange, cette suspension est amenée à une solution organique qui contient du phosgène, en vue de la
10 réaction de formation de polycarbonate, la solution organique étant constituée de préférence par des solvants tels que le chlorure de méthylène, le monochlorobenzène ou des mélanges des deux, et la solution contenant, par mole de bisphénol-A, 1,05 mole à 1,35 mole, de préférence moins de
15 1,25 mole de phosgène. Après la phosgénéation, la solution cesse de réagir par l'addition de catalyseurs, d'agents de rupture de chaînes connus, ainsi que d'une quantité supplémentaire de lessive de soude dans des quantités connues pour obtenir le polycarbonate et ce dernier est isolé de
20 l'émulsion d'une manière connue.

25

30

35

Exemple

L'exemple suivant est exécuté dans un réacteur de laboratoire d'1 litre, muni d'un agitateur à ailettes
5 Büchi. Le réacteur est muni d'une enveloppe réfrigérante qui permet au besoin de dissiper la chaleur réactionnelle. Au réacteur est raccordé un récipient de stockage à température réglable à partir duquel une solution aqueuse de NaBPA peut être introduite brusquement par dosage dans le
10 réacteur.

220 g de chlorure de méthylène et 220 g de monochlorobenzène sont disposés au préalable dans le réacteur et 35,6 g (0,36 mole) de phosgène sont dissous tout en agitant
15 vigoureusement à température ambiante.

Dans le récipient de stockage, 215 g d'eau et 24 g de lessive de soude (0,6 mole) sont chauffés à environ 60°C. Dans cette solution, 68,5 g de bisphénol-A (0,3 mole) à une
20 température de 170°C dans une atmosphère de gaz inerte (azote) à une pression de 10 bar sont introduits par dispersion en 10 secondes en agitant en continu de manière intensive (puissance de mélange 1,6 watt/litre). De ce fait, la solution est légèrement réchauffée. Ensuite, tout
25 en continuant à agiter énergiquement (puissance de mélange d'au moins 1,5 watt/litre), la solution de bisphénolate de sodium est refroidie à 25°C. De cette solution est prélevé un échantillon à partir duquel, à cette température, le
30 bisphénolate de sodium a précipité sous forme d'un précipité très fin après quelques minutes, une fois l'agitation terminée. A partir du récipient d'alimentation, la suspension a été introduite brusquement par dosage dans le réacteur, tout en poursuivant l'agitation énergique. La température de l'émulsion qui se forme, s'est élevée au
35 cours de la phosgénation à environ 50-53°C. Après 10

minutes, 0,6 g de phénol (0,0063 mole) dans 8 g d'une lessive de soude à 25 % (0,05 mole) a été introduit ultérieurement par dosage. Après 30 minutes, sont ajoutés 1,36 g d'une solution à 5 % de N-éthylpipéridine dans du chlorure de méthylène et 19,4 g de lessive de soude à 50 % (0,11 mole). La température a été maintenue à 30°C. Après 10 minutes supplémentaires, la réaction a été interrompue en coupant l'agitateur et l'émulsion a été séparée.

10 Valeur d'analyse: poids moléculaire Mn (moyenne en nombre) du polycarbonate: 16.000 g/mole.
teneur en bisphénol-A de la phase aqueuse: inférieure à 1 ppm (!).
teneur en carbonate de la phase aqueuse: 1,1 %.

15

La réaction ainsi menée a donné un rendement élevé en phosgène et une émulsion facile à séparer.

20

25

30

35

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de suspensions très fines à base de 2,2-bis-(4-hydroxyphényl)-propane (= bisphénol-A, "BPA"), de lessive de soude et d'eau, caractérisé

a) en ce qu'une masse fondue de bisphénol-A est intégrée à de la lessive de soude et à de l'eau en mettant en oeuvre une puissance de mélange élevée ($> 0,5$ Watt/litre),

b) une température de 60 à 90°C étant réglée - éventuellement, par refroidissement - après l'opération de mélange, pendant une minute maximum et

c) en ce que les rapports de bisphénol-A et NaOH utilisés sont choisis de sorte que, par mole de bisphénol-A, soient mis en oeuvre entre 1,5 et 2,2 moles de NaOH et que, par 100 parts en poids d'eau, soient présentes 15 parts en poids à 40 parts en poids de la somme de BPA et de NaOH, et

d) en ce que 50 % maximum du BPA mis en oeuvre - éventuellement sous la forme de son sel alcalin - soient précipités à ces températures, et

e) enfin, en ce que la solution aqueuse est refroidie tout en continuant à mélanger vigoureusement (puissance de mélange supérieure à 0,5 watt/litre) à des températures entre 10 et 35°C dans des laps de temps de 1 seconde à 30 minutes, une suspension opaque très fine étant ainsi obtenue.

2. Suspensions très fines obtenues conformément au procédé selon la revendication 1.

3. Utilisation des suspensions très fines obtenues
5 conformément à la revendication 1, pour la préparation de polycarbonates d'après le procédé interfacial diphasique.

10

15

20

25

30

35



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 9200776
BO 3980

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
D,A	WO-A-8 801 996 (GENERAL ELECTRIC COMPANY) * revendications 1-6,8-11 * ---	1-3	C07C37/70 C08G64/24
D,A	US-A-4 447 655 (MENDIRATTA) * revendications 1-2; exemple 1 * -----	1-2	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C07C C08G
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		10 AOÛT 1993	DECOCKER L.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

1

EPO FORM 1503 03.82 (P0448)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 9200776
BO 3980

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets. 10/08/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO-A-8801996	24-03-88	US-A- 4810813	07-03-89
		EP-A- 0282546	21-09-88
		JP-T- 1500670	09-03-89

US-A-4447655	08-05-84	DE-A- 3376562	16-06-88
		EP-A, B 0110242	13-06-84
