



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1005894A3

NUMERO DE DEPOT : 09200730

Classif. Internat. : C08G

Date de délivrance le : 01 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 19 Aout 1992 à 15H00 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 : PROCEDE DE PREPARATION DE POLYCARBONATE A VISCOSITE CONSTANTE.

INVENTEUR(S) : Wulff Claus, Richard-Strauss-Strasse 21, D-4150 Krefeld 1 (DE); Hucks Uwe, Am Marienstift 30, D-4234 Alpen (DE); Bachmann Rolf, Steinenkamp 35, D-5060 Bergisch Gladbach 2 (DE); Weymans Günther, Körnerstrasse 5, D-5090 Leverkusen 1 (DE)

PRIORITE(S) 20.08.91 DE DEA 4127512

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 01 Mars 1994
PAR DELEGATION SPECIALE :

G. DE CUYPERE
Secrétaire d'administration

Description

Procédé de préparation de polycarbonate à viscosité constante

Dans la préparation de polycarbonates, le procédé interfacial diphasique a techniquement fait ses preuves. Une série de publications traitent des possibilités d'amélioration des rendements des matières premières (phosgène en excès, introduction de bisphénol, quantités d'eau), ainsi que de la séparation des phases. Lorsque la réaction est menée en continu, on obtient fréquemment dans la pratique des fluctuations de dosage, ainsi que d'autres modifications dans le cours de la réaction, qui ont une influence importante sur la qualité du polycarbonate produit. Une caractéristique qualitative importante consiste à garantir la constance de la viscosité du polycarbonate, même lorsque la réaction s'amorce et s'arrête, et au cours de longs temps réactionnels, malgré de légères variations dans les quantités et les concentrations des matières utilisées.

La viscosité du polycarbonate peut être, par exemple, caractérisée par la viscosité relative qui est mesurée dans une solution de 5 g/l de polycarbonate dans du chlorure de méthylène à 25°C et pression atmosphérique par rapport à la viscosité du chlorure de méthylène pur. Une mesure sensible des variations de viscosité est l'indice de viscosité ("indice V") défini par l'équation

indice $V = 100 * (\text{viscosité relative} - 1)$

5 Selon le domaine d'utilisation technique, différentes viscosités relatives d'un polycarbonate sont préparées. Une caractéristique importante est la constance de viscosité avec une largeur de bande dans l'indice V de maximum $\pm 0,5$, de préférence, de maximum $\pm 0,3$ et, en
10 particulier, de maximum $\pm 0,1$.

On n'a pas manqué de faire des expériences pour mener la réaction de polycarbonate de sorte que la viscosité relative soit la plus reproductible possible dans
15 une installation technique au cours de longs temps réactionnels et puisse être maintenue constante avec, au maximum, des fluctuations de ce type. De plus, quelques publications améliorent, à titre supplémentaire ou complémentaire, l'utilisation des matières premières au
20 cours de la réaction. En outre, d'après l'état de la technique, une série de prescriptions différentes pour le dosage et la réaction sont mentionnées pour, entre autres, obtenir les viscosités les plus uniformes possibles pour différentes charges de production.

25

C'est ainsi que le document DE-A-2 305 144 décrit un procédé de préparation en continu de polycarbonates, dans lequel les deux phases réactives sont réunies en présence d'amines dans une zone de mélange, essentiellement dans
30 des rapports d'émulsion du type huile dans l'eau, et la phosgénéation a lieu dans une section réactionnelle faisant suite au 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 aqu-
35

euse qui facilite des réactions secondaires du phosgène.

D'après le document DE-A-2 353 939, les propriétés d'un polycarbonate préparé d'après le procédé interfacial
5 diphasique doivent être améliorées en guidant la réaction avec un réglage du pH. L'inconvénient réside dans l'excès de phosgène mis en oeuvre à cette occasion. En outre, le procédé ne se fait pas en continu.

10 D'après les enseignements du document EP 0 282 546, les produits condensés à groupes terminaux chloroformyle à bons rendements en phosgène doivent pouvoir être préparés d'après le procédé interfacial diphasique, en incorporant en continu dans une phase organique introduite
15 préalablement, simultanément une suspension stable de diphénol-eau-soude caustique et du phosgène, et en isolant ultérieurement le produit réactionnel.

Au cours de la réaction, les valeurs de pH sont
20 réglées entre 2 et 5. L'inconvénient concerne les difficultés techniques intervenant lors du dosage de la suspension, ainsi que la valeur minimale du pH qui augmente fortement le temps de phosgénation. En l'occurrence, des mesures pour une polycondensation ne sont pas décrites.

25

Le document EP 0 263 432 propose de préparer des produits condensés à groupes terminaux chloroformyle ou des polycarbonates obtenus à partir d'une solution aqueuse de diphénolate et d'une solution organique en incor-
30 porant 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 phosgénation avec un dosage ultérieur simultané de lessives alcalines ou alcalino-
35 terreuses. Des rapports de phases préférés sont les rap-

ports eau:huile de 0,4 à 1:1, l'eau étant dosée ultérieurement.

A partir des enseignements du document DE-A-2 725
5 967, un procédé en continu est favorable pour le rendement en phosgène; il convient de réunir d'abord dans un tube une phase aqueuse et une phase organique qui contient du phosgène dissous et de les introduire ensuite dans un réacteur du type réservoir. Le temps de séjour
10 dans ce tube doit être de l'ordre de 0,5 à 15 secondes. L'excès de phosgène dans la réaction s'élève à au moins 10 % en mole. L'inconvénient reste l'excès encore assez élevé de phosgène. En outre, le procédé a pour inconvénient que la phosgénation a lieu dans des rapports de
15 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 la publication EP 0 306 838, la phosgénation
20 est surveillée in situ en utilisant un détecteur automatique de Cl. Par cette technique opératoire, les fluctuations dans le chimisme de la réaction sont supprimées et les propriétés techniques des polycarbonates sont soi-disant nettement améliorées. L'idée de base du procédé
25 consiste à renvoyer dans le processus le diphénolate n'ayant pas réagi. Toutefois, l'inconvénient concerne les réactions secondaires du phosgène qui se manifestent également dans cette mesure de réinjection. En outre, la
constance quant à l'indice V laisse encore à désirer.

30

D'après le document EP 0 339 503 A2, il est connu que les réactions secondaires du phosgène augmentent particulièrement en cas de concentration de départ élevée en soude caustique. En conséquence, dans ce brevet, la
35 solution de diphénol-soude caustique-eau dans un rapport

alcali-hydroxyle inférieur à 2:1 (quantité insuffisante de lessive alcaline) est 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, les réactions secondaires du phosgène restent toujours très défavorables. Le problème quant à la constance de l'indice V n'est pas résolu en l'espèce.

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

20

Le document WO 88/01996 décrit un procédé de préparation de produits réactionnels de phosgène et de dihydroxyphénols. L'incorporation de suspensions spécifiques de bisphénol doit diminuer les réactions secondaires du phosgène et permettre de contrôler plus facilement le procédé. En l'occurrence, on part d'un mélange de bisphénol-A cristallin, de lessive alcaline et d'eau dans des compositions déterminées et une suspension stable est produite à partir de ce mélange par agitation vigoureuse en un laps de temps d'au moins 30 minutes, suspension qui est ajoutée par exemple en continu à la synthèse de polycarbonate. Des compositions 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 entre 20 et 50 % de bisphénol-A, 8 et 16 %

de lessive alcaline et 40 et 70 % d'eau peuvent, en outre, être mises en oeuvre. Les températures habituelles de phosgénéation se situent entre 14 et 40°C. Les suspensions ne sont pas des suspensions très fines et le temps
5 nécessaire à leur préparation est trop long - en particulier lors de la mise en oeuvre d'une réaction en continu - étant donné que les particules cristallines de bisphénol-A doivent d'abord subir une "dissolution" dans la suspension.

10

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

25

D'après le document AT 341 225, les suspensions de bisphénolate présentent des avantages en cas de mise en oeuvre sous forme de solutions aqueuses dans la réaction
30 interfaciale diphasique, puisqu'elles permettent d'obtenir des polycarbonates de bonne qualité avec des rendements élevés des matières premières. En outre, ces suspensions offrent l'avantage de ne nécessiter qu'une quantité minime d'eau lors de la réaction.

35

D'après le document EP 0 369 442 A2, par la grada-

tion optimale dans le temps du dosage d'agents de rupture de chaîne, la quantité en monocarbonates est maintenue à un niveau faible lors de la préparation de polycarbonates. Ceci laisse entendre que l'élimination de fluctuations de la concentration de monocarbonate améliore également la viscosité relative d'une solution de polycarbonate quant à sa constance.

Le document EP 0 262 695 A1 revendique l'addition d'un agent de rupture de chaîne à groupes terminaux chloroformyle pour la préparation de polycarbonates. De cette manière, la quantité en monocarbonates doit particulièrement diminuer. La publication se réfère à cet effet aux documents EP-A 0 036 080, EP-A 0 010 602 et EP-A 0 078 943.

Le document DE-A 1 943 803 décrit un procédé spécifique de préparation en continu d'oligomères de polycarbonate, dans lequel les oligomères sont préparés en continu dans un réacteur tubulaire et sont constitués en polymères par dosage ultérieur d'un quelconque régulateur de poids moléculaire et par addition de catalyseurs.

L'état susmentionné de la technique décrit une série d'enseignements pour l'amélioration des rendements en matières premières, de la séparation des phases, ainsi que des prescriptions spécifiques en matière d'appareillage et de dosage qui permettent de mener plus avantageusement la réaction interfaciale diphasique. Force est toutefois de constater que, dans les réactions ainsi menées, la viscosité relative du polycarbonate n'est pas suffisamment reproductible et doit être maintenue constante.

Des polycarbonates appropriés pour le procédé sont

ceux à base de diphénols connus et de mélanges de diphénols connus. Ils possèdent des poids moléculaires M_w calculés comme moyenne pondérale de la répartition des poids moléculaires par chromatographie sur gel dans du chlorure de méthylène, entre 15.000 et 200.000 g/mole dans le cas d'hétérogénéités $U_n = M_w/M_n - 1$, où M_n représente la moyenne arithmétique de la répartition des poids moléculaires, entre 0,1 et 10, de préférence entre 0,2 et 2. Les polycarbonates peuvent être aussi bien des homopolymères que des copolymères. Les copolymères peuvent être préparés aussi bien comme copolymères statistiques que comme copolymères séquencés. En outre, les polymères peuvent être ramifiés et contenir des groupes terminaux spécifiques.

15

Des diphénols appropriés sont ceux de formule HO-Z-OH, dans laquelle Z représente un radical aromatique contenant 6 à 45 atomes de carbone, qui peut contenir un ou plusieurs noyaux aromatiques, qui peut être substitué et qui peut contenir des radicaux aliphatiques ou cycloaliphatiques, ou encore des hétéroatomes comme éléments de liaison. Des exemples sont notamment :

- l'hydroquinone
- la résorcine
- les dihydroxydiphényles
- les bis-(hydroxyphényl)-alcanes
- les bis-(hydroxyphényl)-cycloalcanes
- les bis-(hydroxyphényl)-sulfures
- les bis-(hydroxyphényl)-éthers
- les bis-(hydroxyphényl)-cétones
- les bis-(hydroxyphényl)-sulfones
- les bis-(hydroxyphényl)-sulfoxydes
- les α, α' -bis-(hydroxyphényl)-diisopropylbenzènes et leurs composés à noyaux alkylés et à noyaux halogé-

nés.

Ces diphénols, ainsi que d'autres diphénols appropriés également, sont par exemple décrits dans les brevets US-PS 3 028 365, 2 99 835, 3 148 172, 3 275 601, 2 991 273, 3 271 367, 3 062 781, 2 970 131 et 2 999 846, dans les documents DE-A 1 570 703, 2 063 050, 2 063 052, 2 211 956, dans le brevet français 1 561 518 et dans la publication DE-OS 3 833 953 (Le A 26396).

10

Les diphénols préférés sont

le 2,2-bis-(4-hydroxyphényl)-propane
(bisphénol-A),

15

le 2,2-bis-(3,5-diméthyl-4-hydroxyphényl)-propane
(TMBPA),

le 1,1-bis-(hydroxyphényl)-cyclohexane
20 (bisphénol-Z),

le 1,1-bis-(4-hydroxyphényl)-3,3,5-triméthylcyclohexane
(HIP-Bisphénol).

25 Il convient d'insister sur le fait que le procédé selon l'invention peut être mis en oeuvre pour quasi tous les diphénols connus qui, en présence de lessive alcaline et d'eau, se dissolvent dans une phase aqueuse ou forment des suspensions qui permettent une transformation pratiquement complète des diphénols dans une réaction interfaciale diphasique.
30

Des agents de rupture de chaînes et des agents de ramification appropriés sont connus dans la littérature.
35 Certains de ces agents sont décrits par exemple dans la

publication DE-OS 3 833 953. Des agents de rupture de chaînes préférés sont le phénol, le cumylphénol, l'isooctylphénol, le para-tert.-butylphénol. Des agents de ramification préférés sont les triphénols et les tétra-
5 phénols, ainsi que le 3,3-bis-(3-méthyl-4-hydroxy-
-phényl)-2-oxo-2,3-hydroindole.

Les lessives alcalines mises en oeuvre sont la soude caustique ou la potasse caustique, éventuellement des
10 lessives alcalino-terreuses. La soude caustique est recommandée.

Les catalyseurs utilisés sont en principe tous les catalyseurs connus pour la préparation de polycarbonates
15 d'après le procédé interfacial diphasique. Sont préférés, la N-éthylpipéridine et la triéthylamine.

La phase organique contient des solvants ou un mélange de solvants, qui dissout le polycarbonate. Les
20 solvants appropriés sont tous les solvants connus qui sont en mesure de dissoudre un polycarbonate à des températures de 25°C à concurrence d'au moins 5% en poids, ainsi que les mélanges de ceux-ci, même avec des non-dissolvants organiques de polycarbonates, tels que par
25 exemple le n-heptane. Sont préférés le chlorure de méthylène, le toluène, l'acétone, le monochlorobenzène; sont particulièrement préférés le chlorure de méthylène, le monochlorobenzène et un mélange des deux, en particulier des mélanges de chlorure de méthylène:monochlorobenzène
30 de l'ordre de 20:80 parts en poids à 75:25 parts en poids.

La préparation des polycarbonates d'après le procédé interfacial diphasique selon l'invention permet d'utili-
35 ser d'abord les étapes de préparation connues, partielle-

ment résumées dans l'état précité de la technique.

C'est ainsi que, dans la première étape préparatoire, la phase organique et la phase aqueuse sont réunies
5 en continu - éventuellement en utilisant un organe de mélange - la phase organique étant un solvant approprié pour le polycarbonate et contenant déjà le phosgène et la phase aqueuse se composant d'eau et d'un mélange de lessive alcaline et de composants phénoliques. De préférence,
10 ce, la formation de monocarbonates (et ainsi des produits réactionnels provenant de la réaction de 2 équivalents molaires d'agents de rupture de chaînes avec 1 équivalent molaire de phosgène) est évitée ou réduite en dosant les agents de rupture de chaînes seulement après la réaction
15 la plus avancée possible du phosgène avec les diphénols, par exemple après un temps de séjour d'au moins 1 minute après la réunion de la phase aqueuse et de la phase organique.

20 Après un temps de séjour supplémentaire, on incorpore alors en continu le catalyseur et éventuellement les agents de rupture de chaînes, on procure un temps supplémentaire de séjour dans lequel le tout est éventuellement mélangé encore de manière intensive pendant 5 à 30 minutes
25 et la phase organique et la phase aqueuse sont ensuite séparées, par exemple dans des récipients de séparation par gravité ou dans des centrifugeuses.

Pour les détails concernant l'appareillage, il est
30 fait référence à l'état de la technique dans les publications citées. Ainsi le procédé interfacial diphasique en continu est de préférence mis en oeuvre en suivant les étapes opératoires ci-après :

35 1. Réunion des solutions réactionnelles organique et

aqueuse dans une chaudière réactionnelle munie d'une boucle de transvasement, éventuellement en utilisant un organe de mélange,

5 2. une émulsion du type eau dans l'huile se formant de préférence dans la chaudière réactionnelle équipée d'une boucle de transvasement, une température inférieure à 45°C étant réglée dans la boucle de transvasement par un échangeur de chaleur malgré la chaleur réactionnelle,
10 la chaudière réactionnelle équipée d'une boucle de transvasement offrant un temps de séjour moyen d'au moins 2 minutes, de préférence de 5 à 30 minutes, et l'émulsion étant extraite en continu de la chaudière réactionnelle,

15 3. cette émulsion est alors guidée dans un réacteur tubulaire qui est équipé de zones de mélange et de séjour, et offre au total un temps de séjour d'au moins 2 minutes, de préférence entre 5 et 30 minutes, l'émulsion se transformant, pour autant qu'il s'agissait auparavant
20 d'une émulsion du type eau dans l'huile en une émulsion du type huile dans l'eau, peu avant, pendant ou peu après le dosage du catalyseur.

En outre, il est possible de faire appel aux diverses
25 possibilités de dosage et aux divers enseignements pour une meilleure exploitation des substances utilisées, tels qu'ils sont décrits par exemple dans les demandes de brevets allemands 4 118 232, les documents EP 0 262 695 A1, EP 0 369 422, DE-A 1 943 803.

30

Une autre préparation préférée des polycarbonates d'après un procédé interfacial diphasique en continu se déroule d'après les étapes opératoires :

35 1. chauffage préalable d'une solution à 25-30% de

bisphénolate de sodium à au moins 45°C, les % en poids étant rapportés au poids du bisphénolate de sodium en solution aqueuse, et la solution contenant le moins de soude caustique libre possible,

5

2. incorporation par mélange de phosgène sous forme gazeuse dans du chlorure de méthylène ou du chlorobenzène ou dans un mélange de chlorure de méthylène/chlorobenzène, éventuellement déjà sous une pression de 1 à 10 bar, dans des quantités telles que, par rapport aux quantités en bisphénolate de sodium mises en oeuvre à la mesure 1, le phosgène est présent dans un excédent molaire de 5 à 80 % en mole,

15

3. l'incorporation par mélange du phosgène ayant éventuellement lieu, pour éviter un tampon de phosgène plus important dans l'installation de production équipée d'agrégats de mélange à puissance de mélange supérieure, éventuellement sous pression également,

20

4. réunion des deux solutions dans un mélangeur qui amène l'émulsion mélangée au moins en partie dans un tube à l'encontre de la gravité,

25

5. dans lequel un dosage ultérieur de bisphénolate de sodium est éventuellement pratiqué après un temps de séjour d'au moins 10 secondes, sans dissiper la chaleur réactionnelle,

30

6. ensuite, on pratique éventuellement encore un dosage ultérieur dans le tube réactionnel des agents de rupture de chaîne et de la soude caustique pour régler le pH à 11-14,

35

7. ensuite, la chaleur réactionnelle est dissipée

dans une chaudière d'agitation et la chaîne polymère est formée avec addition de soude caustique et de catalyseur, le type d'émulsion dans le tube réactionnel pouvant être aussi bien une émulsion du type huile dans l'eau, qu'une
5 émulsion du type eau dans l'huile, tandis que dans la chaudière d'agitation, elle se présente sous la forme d'une émulsion du type huile dans l'eau.

D'autres possibilités de réalisation quant à l'appareillage approprié selon l'invention, ainsi que d'autres prescriptions de dosage peuvent être prélevées dans l'état cité de la technique ou dans d'autres publications analogues connues, ou bien elles peuvent être dégagées des mesures complémentaires évidentes connues en principe
15 par l'homme de métier.

Dans les procédés connus, des perturbations dans les grandeurs d'entrée, ainsi que des perturbations du procédé lui-même dans un mode opératoire conventionnel, donnent lieu à des fluctuations importantes de l'indice $V = 100 \times (\text{viscosité relative} - 1)$.

Par conséquent, l'objectif était de modifier le mode opératoire de manière à réduire les variations de qualité
25 du produit, en particulier en ce qui concerne la viscosité.

La réalisation de l'objectif doit être dégagée des revendications.

30

A cet effet, en mettant en oeuvre les possibilités opératoires décrites pour la préparation en continu de polycarbonates d'après des procédés connus, on mesure en continu - de préférence dans des écarts de temps qui sont
35 inférieurs au temps de séjour des substances utilisées ou

de leurs produits réactionnels dans le système d'appareillage pour la réaction - la concentration maximale de diphénol, de lessive alcaline et d'agent de rupture de chaîne dans la phase aqueuse, ainsi que la quantité en diphénol dans la phase aqueuse pour la solution aqueuse de diphénol.

A chaque endroit de dosage pour un dosage supplémentaire de lessive alcaline, la concentration et la quantité de lessive alcaline mise en oeuvre sont mesurées. De même, le dosage de la quantité en agent de rupture de chaîne, en phosgène et en catalyseur est enregistrée. En outre, la mesure de la concentration en OH et de la concentration en carbonates de métaux alcalins (concentration en CO_3) à la sortie de la réaction, ainsi que la mesure de l'indice V du polycarbonate isolé de la phase organique sont effectuées. D'autres mesures concernent éventuellement la teneur en eau de la phase organique après séparation, ainsi que la pression, la température et les écoulements dans les différents réacteurs.

Le mode opératoire prend également en compte :

a) la prédiction des grandeurs de sortie, en particulier de l'indice V à partir de l'allure des grandeurs d'entrée et des perturbations mesurées à l'aide d'un modèle dynamique opératoire. La base du modèle opératoire constitue une cinétique opératoire déterminée hors circuit, la description mathématique des appareils, des corrections empiriques pour une bonne adaptation aux données opératoires, ainsi que des modèles des détecteurs. Le modèle complet est simplifié de manière à simuler en temps réel parallèlement au processus, et de pouvoir être ainsi utilisé comme base pour un observateur. Cet observateur permet de surveiller des perturbations

non mesurables ou encore leurs effets.

b) une correction constante du modèle opératoire en temps réel par rétroaction de toutes les grandeurs de sortie mesurées (indices V ou concentrations OH et CO₃). La rétroaction se base sur un modèle dynamique de perturbations, qui décrit statistiquement les déviations constatées dans le processus. La rétroaction est dimensionnée à l'aide de procédés connus de la théorie systémique des techniques de réglage de manière à minimiser la déviation moyenne entre le modèle opératoire et le processus. A titre de rétroaction, tous les procédés connus dans la théorie systémique d'évaluations d'états et des paramètres sont appropriés. Est particulièrement approprié un filtre de Kalman stationnaire non linéaire. Le modèle opératoire à rétroaction est désigné comme étant l'observateur.

c) la rétroaction des grandeurs estimées, en particulier de l'indice V pour le réglage du processus avec un algorithme de réglage approprié. La rétroaction des grandeurs estimées a lieu parallèlement à l'observateur. Est approprié n'importe quel procédé de réglage avec lequel les spécifications requises quant à la variation des grandeurs de réglage et les écarts par rapport aux valeurs de consigne, en particulier par rapport à l'indice V, peuvent être maintenues. Il peut s'agir des régulateurs connus d'état P, PI, PID ou analogues. Toutefois, en l'occurrence, est particulièrement approprié un réglage au moyen d'un modèle opératoire inverse à l'aide duquel, à partir des grandeurs estimées, les mises au point des grandeurs de réglage peuvent être réalisées.

Des perturbations qui sont accessibles à une mesure, (en premier lieu, les variations de concentrations d'en-

trée) sont directement éliminées par compensation à action directe à l'aide de rapports à description mathématique qui prennent en compte le comportement temporel (modèle dynamique). La compensation par action directe
5 est sélectionnée de manière à minimiser les effets de la perturbation. Ainsi, des modifications mesurées de la concentration d'entrée donnent lieu à un nouveau calcul des grandeurs de réglage, et sont par conséquent directement compensées.

10

Cet échantillonnage permet d'obtenir une meilleure constance de l'indice V (par exemple, 0,15 à un indice V de 20 à 0,3 à un indice V de 28). En outre, la spécification après des changements de charges et une modification
15 de l'indice V est atteinte plus rapidement (par exemple, de 20 à 24 t par heure ou une modification de l'indice V de 21,5 à 25,0, en moins de 30 minutes).

L'endroit préféré pour la mesure des grandeurs de
20 départ se situe directement à la fin de la réaction (par exemple, derrière le tube réservé au temps de séjour ou derrière une chaudière d'agitation). De meilleures valeurs de mesure peuvent éventuellement être obtenues par des mesures à redondance homogène ou diversifiée en des
25 endroits identiques ou différents.

D'autres améliorations sont obtenues par contrôle et filtrage des valeurs de mesure aussi bien pour les grandeurs d'entrée que pour les grandeurs de sortie.

30

La différence entre la prédiction et la mesure est saisie, par exemple sous forme d'une statistique par variance et valeur moyenne ou bien par essai à bruit blanc, et cette statistique est utilisée lors d'écarts
35 des valeurs escomptées pour s'adapter à la dynamique de

l'estimation de l'observateur du processus. Le contrôle de cet écart sert en outre à la détection de perturbations.

5 Le procédé selon l'invention possède, vis-à-vis de l'état de la technique, une série d'avantages et de perfectionnements :

il compense des perturbations mesurables, en particulier des variations mesurables des grandeurs d'entrée.
10 Les fluctuations de l'indice V s'en trouvent ainsi réduites et le processus se rétablit rapidement lors de modifications de charges ou de formulations au nouveau point de fonctionnement dynamique. En outre, des perturbations non mesurables sont rapidement détectées et complètement
15 réglées par une rétroaction. Celle-ci s'opère d'une manière optimale avant tout par l'utilisation d'un modèle opératoire. Le mode opératoire sûr est également garanti à proximité des limites de spécification, ce qui permet des économies sur les substances utilisées et l'appareil-
20 lage.

Ci-après, le nouveau procédé est expliqué à titre d'exemple à l'aide de la figure. Les exemples de réalisation sont les constructions les plus simples d'après le
25 procédé décrit ci-dessus, qui donnent lieu à une constance améliorée de l'indice V. Des transferts à d'autres systèmes d'appareillage et à d'autres installations de dosage sont possibles pour l'homme de métier, sur base des explications données dans cet exemple et des en-
30 seignements décrits ci-dessus:

a) exemple de comparaison :

148,1 kg/h d'une solution de diphénol de 15% en
35 poids qui contient, comme diphénol, le 2,2'-bis-(4-hydro-

xyphényl)propane (bisphénol A) et 2 moles de soude caustique par mole de diphénol et se trouve à 35°C sous pression normale et 10,7 kg/h de phosgène (en excès d'environ 11 % en mole) et 113,0 kg/h d'un mélange de solvants

5 comprenant 50 % en poids de chlorure de méthylène et de monochlorobenzène sont amenés ensemble respectivement par un élément voisin en forme de T dans la boucle de transvasement d'une chaudière réactionnelle R1. Ce "réacteur de transvasement" est équipé d'une pompe, d'un échangeur

10 de chaleur et d'une chaudière réactionnelle à partir de laquelle la solution réactionnelle est pompée au lieu réservé au temps de séjour par un point de prélèvement en forme de T. Dans l'enveloppe de transvasement sont installés une pompe et des éléments de mélange. Les matiè-

15 res qui affluent sont pompées à des vitesses telles qu'il se forme un courant turbulent. Avant l'échangeur de chaleur, on procède à une addition dosée de soude caustique, et ce dans des quantités telles que la concentration alcaline soit de l'ordre de 0,2 % en poids dans la phase

20 aqueuse. Le réacteur de transvasement a un volume total d'environ 45 litres. Après le point de prélèvement en forme de T, on procède à une addition dosée, par l'intermédiaire d'un autre élément en T, de 3 kg/h d'une solution d'agent de rupture de chaîne constituée de 7,8 % en

25 poids de phénol dans le mélange de solvants susmentionné. Derrière le réacteur de transvasement se trouve un réacteur R2 à serpentin, comprenant des zones de mélange et de séjour, ainsi qu'un volume total d'environ 30 litres, qui est relié au point de prélèvement du réacteur de

30 transvasement par un conduit et une pompe. Contre ce réacteur à serpentin, vient s'appliquer un autre réacteur à serpentin de même conception de montage, qui débouche dans un récipient de séparation R3 à volume total d'environ 150 litres et à surface de séparation d'environ 1,6

35 m². Après le premier réacteur à serpentin, à nouveau par

l'intermédiaire d'un endroit de prélèvement en T, on ajoute 6,0 kg/h d'une solution de catalyseur constituée d'1,4 % en poids de N-éthylpipéridine et de 98,6 % en poids d'eau, conjointement avec un dosage ultérieur de soude caustique. En l'espèce, le dosage ultérieur de soude caustique porte sur une quantité telle que la concentration alcaline réglée est de 0,2 % en poids dans la phase aqueuse. Dans le récipient de séparation, la phase organique et la phase aqueuse se séparent. Les concentrations en OH et en carbonate sont mesurées dans la phase aqueuse, le polycarbonate est isolé de la phase organique par évaporation du solvant et l'indice V est déterminé par viscosimétrie capillaire.

Avant l'entrée E1 dans le réacteur de transvasement R1, la quantité et la concentration de bisphénol et de soude caustique sont mesurées à partir de la solution de bisphénolate. Pour chaque dosage E2 de la soude caustique, la concentration et la quantité sont déterminées. A l'endroit des dosages E2, E3 du phosgène, de l'agent de rupture de chaîne et du catalyseur, la quantité de l'addition par dosage est déterminée en circuit. Les mesures sont effectuées en circuit.

Le procédé en continu est mis en oeuvre pendant 3 jours avec les fluctuations de température, de dosage et de concentration à prendre en compte généralement selon l'état de la technique. Toutes les 30 minutes, l'indice V est mesuré, les autres grandeurs de mesure étant déterminées en continu. Les variations de concentration sont de l'ordre de 1 à 5 %, les variations de dosage de 1 à 6 % et les variations de température de 2 à 5°C. En cas d'écart plus importants de l'indice V, on intervient dans le processus par modification du dosage (par exemple: augmentation de la quantité d'agent de rupture de chaîne

lorsque l'indice V est trop élevé). Sur le temps que dure l'essai, un indice V moyen de 28,2 est obtenu avec un écart-type de $\pm 0,6$.

5 b) exemple selon l'invention :

Dans la même installation, en utilisant le procédé selon l'invention, les indices V sont mesurés pendant 3 jours dans les mêmes intervalles qu'à l'exemple de compa-
10 raison.

Pour le calcul du poids moléculaire moyen M_n (moyenne arithmétique par CG), sont pris en compte la réaction de saponification du phosgène avec la soude causti-
15 que et celle des groupes terminaux Cl avec la soude caustique, ainsi que la réaction du phosgène avec le bisphénol ou le phénolate, la réaction de décomposition avec le phénol comme agent de rupture de chaîne, ainsi que l'édition des chaînes du groupe terminal chloroformyle
20 avec le groupe terminal phénolate.

1. Partie stationnaire :

A l'aide des bilans des réactions principales sus-mentionnées, des bilans de masse des appareils et de
25 l'échantillonnage d'une réaction complète, à partir des grandeurs d'entrée, le nombre moyen n des unités BPA par molécule de polycarbonate est déterminé à partir des grandeurs d'entrée et calculé par une équation empirique de Mark-Houwink adaptée au procédé. A titre d'exemple,
30 par un développement en série de la formule indice $V = a + b * n + c * n^2 + \dots$, avec $a = 5,36$, $b = 0,505$ et $c = 0,0018$, la gamme d'indice V de 16 à 35 est valable. D'autres grandeurs de sortie du modèle concernent les concentrations en OH et en CO_2 à la sortie.

Les grandeurs d'entrée sont : a) solution de bisphénolate : quantité, concentration en bisphénol et soude caustique; b) soude caustique : concentration, quantité; c) agent de rupture de chaîne : quantité; d) phosgène : quantité; e) catalyseur : quantité.

2. Partie dynamique :

La dynamique a été séparée en trois parties :

10

a) une fonction de transition de formule (dans l'espace de Laplace) :

15

$$W(S) = \frac{k}{\prod_{i=1} | \quad |} \frac{1}{(1 + T_i S)^{n_i}}$$

20 dans laquelle les t_i elles-mêmes dépendent de la charge; $t_i = t_{i0}/\text{charge}$. Dans le cas présent, deux simples éléments de retardement de premier ordre suffisent, avec, de manière spécifique, $t_1 = 7$ min. et $t_2 = 16$ min. pour la concentration en OH et en CO_2 à la sortie.

25 Etant donné que l'indice V doit être mesuré à un autre endroit, un retard supplémentaire de 30 min. doit être pris en compte pour l'indice V.

b) Un temps mort qui provient des processus de transport et dépend également de la charge dans la formule susmentionnée. Pour l'exemple présent, ce temps mort est de 0 min.

c) Un temps mort de mesure qui est différent pour chaque grandeur de sortie : le temps mort de mesure est

35

saisi en maintenant le temps s'écoulant entre la prise
d'échantillon et les résultats de l'analyse de manière à
prendre en compte des temps variables de prélèvement
d'échantillons et des temps variables de mesure sont pris
5 en compte.

Le calcul de la correction du modèle est réalisé
pour le moment où a eu lieu la prise d'échantillon et les
valeurs momentanées sont calculées par intégration en
10 direct.

3. Vérification et modèle de perturbations

Le modèle décrit ci-dessus a été vérifié aussi bien
15 par rapport à une cinétique complète qu'à des données
opératoires et s'est avéré convenir au rôle d'observa-
tion. Le modèle fournit des prédictions quant aux gran-
deurs de sortie indice V, concentrations en OH et en CO₃
qui seront désignées ci-après comme suit : VZO, OHO et
20 CO₃O. Toutefois, ces valeurs prédites ne correspondent pas
exactement avec les valeurs effectivement observées du
fait de perturbations non mesurables; pour cette raison,
le modèle doit être élargi à un modèle de perturbations
adapté au processus. Les perturbations du processus se
25 sont principalement avérées être des perturbations brus-
ques et, par conséquent, les équations du modèle ont été
complétées par le modèle ci-après de perturbations des é-
carts entre les valeurs prédites et les valeurs estimées
indice V : QVZ, concentration en OH : QOH et concentra-
30 tion en CO₃ : QCO₃ :

$$d/dt QVZ = 0$$

$$d/dt QOH = 0$$

$$d/dt QCO_3 = 0$$

et la prédiction a ainsi été corrigée :

$$VZ_{\text{calculé}} = VZO + QVZ$$

5 $OH_{\text{calculé}} = OHO + QOH$

$$CO_{3\text{calculé}} = CO_3O + QCO_3$$

Dans une rétroaction de l'observateur B, les grandeurs de rétroaction sont alors corrigées de manière

10 correspondante :

$$QVZ + \quad \quad \quad = QVZ- + RVZ (VZ_{\text{calculé}} - VZ_{\text{mesuré}})$$

$$QOH + \quad \quad \quad = QOH- + ROH (OH_{\text{calculé}} - OH_{\text{mesuré}})$$

$$QCO_3 + \quad \quad \quad = QCO_3- + RCO_3 (CO_{3\text{calculé}} - CO_{3\text{mesuré}})$$

15

les constantes de rétroaction optimales trouvées étant :

$$ROH = 0,3$$

$$RCO_3 = 0,6$$

20 $RVZ = 0,3.$

4. Réglage :

Dans le cas présent, un simple réglage de type P en
 25 liaison avec un modèle opératoire inverse a été utilisé.
 Les grandeurs de réglage concernent tous les courants
 quantitatifs d'entrée, par conséquent les courants quan-
 titatifs de bisphénolate, de lessive, de solvant, d'agent
 de rupture de chaîne et de catalyseur, la concentration
 30 en OH, en CO₃ et en polycarbonate, ainsi que le rapport
 bisphénolate/catalyseur, étant maintenues constantes en
 plus de l'indice V. Les grandeurs de réglage d'un élément
 du premier ordre sont retardées pour éviter des chocs.
 Des modifications des grandeurs de consigne donnent lieu
 35 à une modification directe des grandeurs de réglage.

5. Compensation en direct :

5 Les modifications mesurées des concentrations d'entrée donnent lieu à un nouveau calcul des grandeurs de réglage et sont ainsi directement compensées.

Par cet échantillonnage, des indices V moyens de
10 28,2 sont obtenus, avec un écart-type d'environ
 $\pm 0,2$.

c) Exemple selon l'invention :

15 Le procédé est décrit comme à l'exemple b), toutefois en utilisant un filtre adaptatif de Kalman pour l'estimation de delta VZ. A cette occasion, un bruit de mesure d'indice 0,3 V est adopté et le bruit opératoire est adapté au processus par observation de la variance de
20 l'innovation. Ceci donne lieu à un réglage plus rapide de perturbations importantes à allure brusque.

En l'occurrence, la redondance et les règles de plausibilité pour le contrôle des valeurs de mesure ont
25 également été exploitées, avec pour résultat que les variations de l'indice V étaient inférieures à $\pm 0,3$.

La mesure M2 des grandeurs de sortie a lieu après la dernière étape opératoire R3. La mesure M1 des grandeurs
30 d'entrée a lieu à partir des endroits correspondants d'introduction et de dosage E1, E2, E3. Les deux séries de données entrent dans l'observateur B qui, à partir du modèle opératoire PM, du modèle de détecteur SM pour la prise en compte de perturbations dans le procédé de me-
35 sure proprement dit et d'une unité de correction K, com-

pare les grandeurs mesurées (+) aux grandeurs (-) obtenues sur base de l'estimation.

L'observateur B fournit les résultats de l'estimation en continu au modèle opératoire inverse PM-1 où, à
5 partir de valeurs de consigne prédéfinies WS, des valeurs d'estimation et d'états réels (provenant de M1), les courants d'entrée E1 à E3 sont soumis à un nouveau réglage par l'intermédiaire d'un procédé de réglage qui
10 prend en compte les courants réels.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation de polycarbonates d'après le procédé interfacial diphasique en au moins deux étapes
5 réactionnelles, dans lequel, sont mélangés dans la première étape, une phase organique contenant du phosgène et une phase aqueuse contenant du bisphénol et éventuellement, à un moment ultérieur, d'autres composants tels que
10 que, à titre de courants d'entrée et, dans une seconde étape, sont ajoutés un catalyseur et éventuellement un agent de rupture de chaîne à titre de courants supplémentaires d'entrée, les courants quantitatifs d'entrée étant réglés par mesure des grandeurs de sortie, caractérisé en
15 ce qu'un indice V est estimé à partir de la connaissance des grandeurs d'entrée et des perturbations déterminables à l'aide d'un modèle opératoire en utilisant une équation de Mark-Houwink adaptée au processus, et en ce que l'indice V estimé est comparé à celui mesuré en se référant
20 au modèle opératoire et à un modèle de perturbations, et l'écart ainsi déterminé est minimisé par rétroaction en continu des grandeurs mesurées à l'aide d'un filtre approprié et les grandeurs estimées par le modèle opératoire au cours de la minimalisation sont transformées en
25 grandeurs de réglage qui sont utilisées pour régler les courants quantitatifs d'entrée.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le filtre est basé sur l'équation VZ (nouveau) =
30 VZ (ancien) + $RVZ \times (VZ(\text{estimé}) - VZ(\text{mesuré}))$, où VZ représente l'indice V et RVZ est une constante à déterminer par voie empirique.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2,
35 caractérisé en ce que, outre l'indice V , la concentration

en OH et/ou en CO₃ est également utilisée pour le réglage du processus, de manière analogue à celle utilisée pour l'indice V.

- 5 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, pour la transformation des mesures estimées par le modèle opératoire en grandeurs de réglage, un modèle opératoire inverse est utilisé.
- 10 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le modèle de perturbations est basé sur l'hypothèse que la première déduction des perturbations disparaît avec le temps.
- 15 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'indice V est mesuré directement à la fin de la seconde étape réactionnelle.

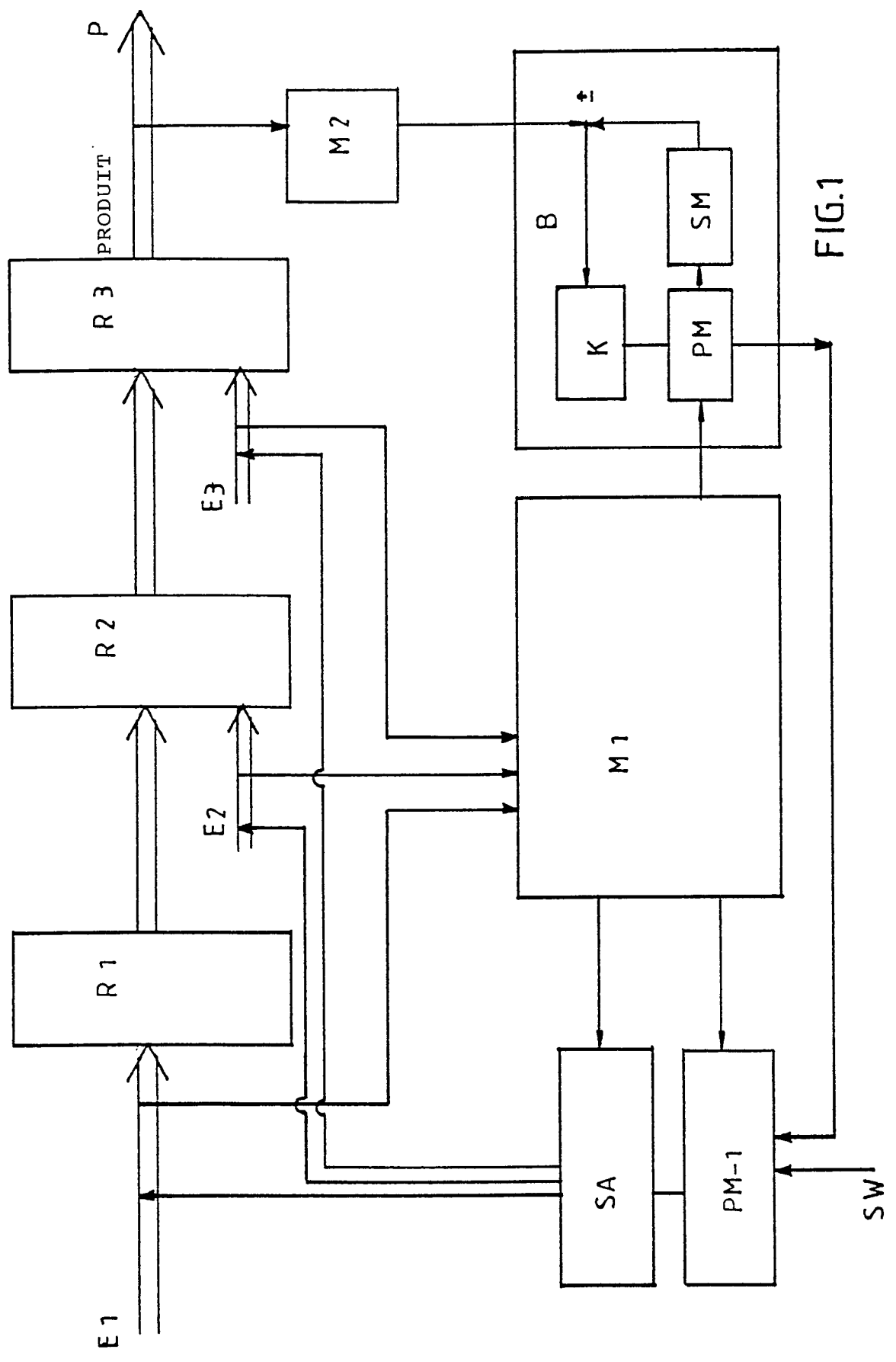


FIG. 1



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 9200730
BO 3788

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	EP-A-0 339 503 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO. LTD.) * revendications 1-8 * ---	1	C08G64/24
D,A	EP-A-0 306 838 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO. LTD.) * revendications 1-4 * ---	1	
A	FR-A-2 121 856 (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG.) * revendications 1-5 * ---	1	
A	FR-A-1 452 218 (MINISTERUL INDUSTRIEI PETROLULUI SI CHIMIEI) * Résumé * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C08G
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		19 FEVRIER 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

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

BE 9200730
BO 3788

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.

19/02/93

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-0339503	02-11-89	JP-A- 1278528	08-11-89
		US-A- 4959456	25-09-90
EP-A-0306838	15-03-89	JP-A- 1065126	10-03-89
FR-A-2121856	25-08-72	DE-A- 2101700	20-07-72
		AT-B- 322855	10-06-75
		BE-A- 778047	14-07-72
		CA-A- 979144	02-12-75
		CH-A- 554908	15-10-74
		GB-A- 1373422	13-11-74
		NL-A- 7200462	18-07-72
		US-A- 3787359	22-01-74
FR-A-1452218		Aucun	