

①9



Octrooiraad
Nederland

①1 194888

①2 C OCTROOI

②1 Aanvraag om octrooi: 9400579

②2 Ingediend: 12.04.1994

⑤1 Int.Cl.⁷
C07C69/96, C07C68/06, C08G64/42,
C08J11/24

③0 Voorrang:
13.04.1993 DE P004312037

④3 Ter inzage gelegd:
01.11.1994 I.E. 1994/21

④4 Openbaargemaakt:
03.02.2003 I.E. 2003/02

④7 Dagtekening:
04.06.2003

④5 Uitgegeven:
01.08.2003 I.E. 2003/08

⑦3 Octrooihouder(s):
Bayer Aktiengesellschaft te Leverkusen-
Bayerwerk, Bondsrepubliek Duitsland (DE).

⑦2 Uitvinder(s):
Hans-Josef Buysch te Krefeld (DE)
Norbert Schön te Krefeld (DE)
Steffen Kühling te Meerbusch (DE)
Heinrich Hähnsen te Duisburg (DE)

⑦4 Gemachtigde:
Ir. A. van Westenbrugge c.s. te 2517 KZ Den
Haag.

⑤4 Werkwijze voor het splitsen van aromatische polycarbonaten.

Wijze voor het splitsen van aromatische polycarbonaten

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het splitsen van aromatische polycarbonaten in dihydroxylverbindingen en dimethylcarbonaat door katalytische herestering van aromatische polycarbonaten met methanol.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit het Duitse "Auslegeschrift" 1.155.452. Meer in het bijzonder betreft dit "Auslegeschrift" een werkwijze voor het splitsen van polycarbonaten bij 50–200°C met watervrije laagmoleculaire alcoholen zoals methanol en ethanol, waarbij dialkylcarbonaten en dihydroxylverbindingen worden gevormd. Deze werkwijze vereist echter relatief lange reactie- en verblijftijden, waarbij achteruitgang van het product niet kan worden uitgesloten, en wordt bovendien slechts discontinu uitgevoerd.

Gevonden werd een werkwijze waarmee het bovengenoemde nadeel kan worden opgeheven, resp. eenvoudig en met grote opbrengsten continu kan worden uitgevoerd. Een bijzonder voordeel bestaat hierin, dat men de herestering in één trap tot grote omzettingen kan uitvoeren of ook kwantitatief kan uitvoeren, in afhankelijkheid van de wijze van werking van de heresteringskolom bij gelijktijdige scheiding van de reactieproducten.

De onderhavige uitvinding betreft derhalve een in de aanhef gedefinieerde werkwijze welke gekenmerkt wordt doordat de herestering continu in een destillatiekolom wordt uitgevoerd, waarbij aan het bovenste gedeelte van de kolom een oplossing van de in andere monohydroxylverbindingen dan methanol opgeloste aromatische polycarbonaten, en aan het onderste gedeelte methanol wordt toegevoerd, en uit het bovenste gedeelte een dimethylcarbonaatstroom en uit het onderste gedeelte een stroom dihydroxylverbindingen wordt afgevoerd, en waarbij de toe te passen methanol 1 tot 50 gew.%, betrokken op het totale gewicht van methanol en dimethylcarbonaat, dimethylcarbonaat bevat.

De niet voorgepubliceerde Europese octrooiaanvraag 0.547.479 (ter inzage gelegd 19 december 1991) beschrijft eveneens een continue werkwijze voor de splitsing van polycarbonaten met monohydroxylverbindingen, waarbij dialkylcarbonaten en dihydroxylverbindingen worden gevormd, en waarbij het polycarbonaat aan het bovenste gedeelte van de destillatiekolom wordt toegevoerd en methanol aan het onderste gedeelte van de destillatiekolom wordt toegevoerd, en waarbij uit het bovenste gedeelte van de destillatiekolom een stroom van een mengsel van methanol en dimethylcarbonaat wordt afgevoerd en uit het onderste gedeelte van de destillatiekolom een stroom dihydroxylverbindingen wordt afgevoerd. Het als topproduct afgescheiden mengsel van methanol en dimethylcarbonaat wordt gescheiden, waarna het afgescheiden methanol wordt gerecirculeerd.

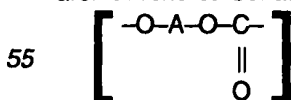
Verrassenderwijze is gebleken, dat mede toepassing van dimethylcarbonaat volgens de uitvinding de herestering van het polycarbonaat met methanol, die immers tot de vorming van dimethylcarbonaat leidt, niet schaadt, maar het verloop van de polycarbonaatherestering juist begunstigt. De werkwijze volgens de Europese octrooiaanvraag 0.547.479 past echter geen mengsel van methanol en dimethylcarbonaat toe.

Het oplossen van de te splitsen polycarbonaten in de andere monohydroxylverbindingen kan via de smelttoestand in een extrudeerinrichting plaatsvinden, maar ook in bekende menginrichtingen en reactievaten.

De voor het oplossen van de polycarbonaten in de zin van de uitvinding geschikte andere monohydroxylverbindingen zijn C₂-C₃₀ alifatische monoalcoholen, C₃-C₁₀ cycloalifatische monoalcoholen, C₇-C₃₀ aralifatische monoalcoholen, C₆-C₁₀-hydroxyarylen, (C₁-C₄-alkyl)fenolen, (C₁-C₄-alkoxy)fenolen en halogeenfenolen. Als alifatische monoalcoholen komen primaire en secundaire monoalcoholen in aanmerking, als cycloalifatische monoalcoholen, komen secundaire monoalcoholen in aanmerking, als aralifatische monoalcoholen komen eveneens primaire en secundaire monoalcoholen in aanmerking.

Geschikte monohydroxylverbindingen zijn bijvoorbeeld ethanol, propanol, isopropanol, butanol, secbutanol, isobutanol, pentanolen, hexanolen, octanolen, decanolen, undecanolen, dodecanolen, stearylalcohol, cyclopentanol, cyclohexanol, cyclooctanol, cyclododecanol, benzylalcohol, fenylethanol, fenol, o-kresol, m-kresol, p-kresol, methoxyfenol, chloorfenol en isopropylfenol. Bij voorkeur gebruikt men ethanol, propanol, butanol, cyclohexanol, benzylalcohol, fenol en p-kresol, in het bijzonder fenol of ethanol of mengsels van deze verbindingen.

De hoeveelheden andere monohydroxylverbindingen die voor het oplossen van het aromatische polycarbonaat worden toegepast, zijn niet kritisch. Ze bedragen in het algemeen 1 tot 30 mol, per mol aromatische carbonaatstructuureenheid met de algemene formule 1 van het op te lossen polycarbonaat:



Bijzonder geschikte andere monohydroxylverbindingen zijn monohydroxylverbindingen waarin niet alleen de aromatische polycarbonaten goed oplossen, maar die tegelijkertijd de afbraak van de polycarbonaten door herestering op gang brengen.

Daartoe worden bij voorkeur primaire alcoholen, zoals ethanol, propanol en n-butanol, en fenolische
5 verbindingen, zoals fenol zelf, (C₁-C₄-alkyl)fenolen en halogeenfenolen, toegepast.

De hoeveelheid methanol die vanaf het onderste gedeelte van de destillatiekolom wordt toegevoerd, moet 1,0 tot 9,0 mol, bij voorkeur 2,0 tot 6,0 mol, per mol aromatische carbonaatstructuureenheid met de algemene formule (1), van het te splitsen polycarbonaat bedragen.

Door de herestering volgens de uitvinding en de vorming van dimethylcarbonaat wordt de mengverhou-
10 ding methanol/dimethylcarbonaat verschoven in de richting van grote gehalten (meer dan 40 gew.%, bij voorkeur meer dan 50 gew.% dimethylcarbonaat.

Dit mengsel wordt aan de top van de heresteringskolom afgevoerd en in een afzonderlijke continu werkende kolom of direct in een op de heresteringskolom aangebrachte scheidingskolom destillatief gescheiden in het azeotroop van 70% methanol en 30% dimethylcarbonaat en zuiver dimethylcarbonaat,
15 waarbij het zuivere dimethylcarbonaat ook als zijstroom uit het onderste gedeelte van de scheidingskolom kan worden afgevoerd.

Derhalve kan tenslotte gemakkelijk zuiver dimethylcarbonaat worden verkregen en het afgescheiden azeotrope mengsel van methanol en dimethylcarbonaat kan weer voor de herestering worden toegepast, waarbij eventueel nieuwe methanol wordt toegevoegd, maar ook dimethylcarbonaat.

20 Ook kan echter een ongescheiden mengsel van methanol en dimethylcarbonaat dat meer dan 30% dimethylcarbonaat bevat, voor de hernieuwde polycarbonaatsplitsing worden toegepast.

De heresteringswijze volgens de uitvinding heeft dus bovendien het voordeel dat er zuiver dimethylcarbonaat wordt verkregen.

Dit is van bijzondere waarde, omdat bij heresteringen met methanol in het algemeen mengsels van
25 methanol en dimethylcarbonaat met relatief geringe gehalten aan dimethylcarbonaat ontstaan, omdat methanol en dimethylcarbonaat een azeotroop met 70 gew.% methanol vormen. Ook bij de synthese van dimethylcarbonaat volgens verschillende werkwijzen krijgt men mengsels met geringe gehalten aan dimethylcarbonaat, die op gecompliceerde wijze en tegen hoge kosten moeten worden gescheiden (vgl. DE-B-2.615.665, DE-A-2.706.684, US-A-4.218.391, Industr. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 19, 396-403
30 (1980), EP-A-894, EP-A-298.167).

De werkwijze volgens de uitvinding leidt er dus toe dat:

1. aan de top van de scheidingskolom methanol/dimethylcarbonaat-azeotroop wordt verwijderd, dat weer wordt teruggevoerd naar de werkwijze volgens de uitvinding;
2. in het onderste gedeelte als zijstroom of aan de voet van de scheidingskolom zuiver dimethylcarbonaat
35 wordt verwijderd, dat voor organische synthese kan worden toegepast, bijvoorbeeld voor de bereiding van difenylcarbonaat volgens EP-A-461.274, en
3. aan de voet van de heresteringskolom de verkregen difenolen en eventueel nog aanwezige hoeveelheden andere monohydroxylverbindingen worden afgevoerd, die op bekende wijze kunnen worden gescheiden, waarbij de andere monohydroxylverbindingen weer voor het oplossen van verdere aromatische
40 polycarbonaten voor toepassing bij de werkwijze volgens de uitvinding kunnen worden toegepast, en waarbij de difenolen voor organische syntheses kunnen worden toegepast.

De toepassing van fenolische verbindingen, in het bijzonder fenol, als andere monohydroxylverbindingen heeft hierbij nog het voordeel, dat bijvoorbeeld bij de splitsing van bisfenol-A-polycarbonaat volgens de uitvinding het gevormde bisfenol A in de vorm van het bekende 1:1-adduct met fenol in kristallijne vorm kan
45 worden verkregen.

De uitvinding heeft derhalve bij voorkeur betrekking op een werkwijze zoals hierboven beschreven, waarbij als andere monohydroxylverbinding fenol wordt toegepast.

Volgens een variant van de werkwijze volgens de uitvinding wordt methanol in hoeveelheden van 0 tot 1 mol, betrokken op 1 mol van de polycarbonaateenheid met de formule (1), aan de polycarbonaatoplossing
50 in het bovenste gedeelte van de destillatiekolom toegevoegd. Daardoor kan de gewichtshoeveelheid van de andere monohydroxylverbindingen dienovereenkomstig worden verminderd. Het aan het onderste gedeelte van de destillatiekolom toe te voeren mengsel van methanol en dimethylcarbonaat kan qua hoeveelheid dienovereenkomstig worden verminderd.

Deze variant van de werkwijze heeft het voordeel, dat ook reeds vóór het toevoegen aan de kolom een
55 gedeelte van de methanol in dimethylcarbonaat kan worden omgezet en daarmee de kolom kan worden ontlast.

De uitvinding heeft derhalve ook betrekking op een werkwijze zoals hierboven beschreven waarbij een

gedeelte van de andere monohydroxylverbinding is vervangen door methanol.

- Volgens een andere variant van de werkwijze volgens de uitvinding worden bovendien hierin, dat OH-groepen-vrije polycarbonaatoplosmiddelen toegepast in gewichtshoeveelheden van het 0,1- tot 10-voud, bij voorkeur het 0,1- tot 5-voud, betrokken op het gewicht van het te splitsen polycarbonaat. Bij voorkeur
- 5 wordt echter zonder dergelijke oplosmiddelen gewerkt. Geschikte OH-groepen-vrije polycarbonaatoplosmiddelen zijn bijvoorbeeld koolwaterstoffen, zoals toluen, xylene, cumeen, cymeen, trimethylbenzenen, tetramethylbenzenen, diisopropylbenzenen, tetraline, naftaleen, bifenyl, ethers, zoals dibutylether, dioxaan, dimethyldiglycol, diethyltriglycol, dimethyltetraglycol, anisool, fenybutylether, methoxytoluenen, dimethoxybenzenen, difenylethers, halogeenkoolwaterstoffen, zoals chloorbenzeen, dichloorbenzeen, broombenzeen,
- 10 dibroombenzenen, chloornaftalenen, chloortoluenen, chloorxylenen, chloorcumenen, amiden, zoals dimethylaceetamide, N-acetylmorfoline, N,N-dimethylbenzamide.

Deze variant van de werkwijze heeft het voordeel, dat eventueel in het polycarbonaat aanwezige vaste verontreinigingen door verlaging van de viscositeit gemakkelijker kunnen worden afgefilterd.

- De uitvinding heeft derhalve ook betrekking op een werkwijze zoals hierboven beschreven waarbij naast
- 15 de andere monohydroxylverbindingen bovendien het 0,1- tot 10-voud van het gewicht van het polycarbonaat aan OH-groepen-vrije polycarbonaatoplosmiddelen wordt toegepast.

Een geschikte combinatie is derhalve bijvoorbeeld fenol of ethanol als andere monohydroxylverbindingen, die ongeveer 5 gew.% methanol en/of bovendien 10 gew.% CH_2Cl_2 , betrokken op het gewicht van fenol of ethanol, toegevoegd bevatten.

- 20 Geschikte andere combinaties kunnen op grond van de bovenstaande gegevens gemakkelijk worden berekend en samengesteld.

- De voor de werkwijze volgens de uitvinding toegepaste destillatiekolom is in het eenvoudigste geval een isotherm verwarmde buis die is gevuld, met gebruikelijke, voor destillaties toe te passen vullichamen. In de buis worden de heresteringstrappen verrassend snel doorlopen, zodat zelfs bij een relatief korte kolom van
- 25 dit eenvoudige type aan de top aanzienlijke hoeveelheden koolzuuresters overgaan.

De kolom kan echter ook aan het onderste einde een bij hogere temperatuur werkend afdrijfgedeelte bevatten, waarbij een verregaande tot volledige scheiding van de monohydroxylverbinding uit de aflopende dihydroxylverbinding en terugvoer naar het heresteringstraject van de kolom plaatsvindt.

- Voorts kan de kolom in het bovenste gedeelte een bij lage temperatuur werkend versterkergedeelte
- 30 bevatten, om de scheiding van gasvormige methanol en dimethylcarbonaat van verbindingen met een hoger kookpunt, zoals bijvoorbeeld fenol, te vervolmaken en zo een hoogprocentig of zuiver mengsel van monohydroxylverbinding en koolzuurester aan de top van de kolom te verwijderen.

- De toevoer van energie kan via het in dampvorm in de kolom ingeleide mengsel van methanol en dimethylcarbonaat en/of via de bodemverdamp(er) plaatsvinden. Het mengsel kan eventueel ook in vloeibare
- 35 vorm worden toegevoegd; dan moet de energietoevoer plaatsvinden via de bodemverdamp(er). In het eerste geval kan in het middengedeelte van de kolom, waarin het grootste gedeelte van de herestering afloopt, een verwijding van de doorsnede van de kolom tot het viervoud van de resterende delen doelmatig zijn. In het tweede geval moet de verdampingsenthalpie voor het mengsel van methanol/dimethylcarbonaat door het afdrijfgedeelte worden getransporteerd en leidt weer tot een grote gas- en vloeistofbelasting. Hieruit volgt
- 40 een verwijding van de kolom in het afdrijfgedeelte, om de aldaar voorziene scheidingen te garanderen. Het verwijderen en de lengte van het afdrijfgedeelte is afhankelijk van de gekozen inwendige delen van de kolom in het afdrijfgedeelte, die door de deskundige kan worden bepaald.

- Aangezien in de loop van de herestering in de gasfase twee moleculen methanol worden vervangen door een molecuul dimethylcarbonaat, kan voor het constant houden van de gassnelheid in het middelgedeelte
- 45 van de kolom een vermindering van het oppervlak van de dwarsdoorsnede met ten hoogste een factor 2 doelmatig zijn.

De kolom kan derhalve isotherm worden verwarmd, maar ook bij voorkeur zijn voorzien van een of meer van het hoofdgedeelte verschillende temperatuurzones, waarbij er sprake is van een temperatuurgradiënt met van boven naar onder toenemende waarden.

- 50 De toe te passen vullichamen respectievelijk geordende pakkingen zijn de voor destillaties op zichzelf gebruikelijke, zoals die bijvoorbeeld in Ullman's Encyclopädie der Techn. Chemie, 4de druk, deel 2, blz. 528 e.v. of in de bedrijfsgeschriften van de in aanmerking komende firma's die de apparaten bouwen, zijn beschreven. Bijvoorbeeld worden genoemd: Raschig- of Pall-ringen, Berl-Intalex- of toruszadels, Interpack-lichamen van verschillende materialen, zoals glas, aardewerk, porselein, koolstof, roestvrijstaal, kunststof,
- 55 die in het bijzonder bij toepassing van metaal kunnen zijn verwerkt tot weefselachtige of van mazen voorziene producten. De voorkeur verdienen vullichamen en geordende pakkingen die een groot oppervlak en een goede bevochtiging, alsmede een voldoende verblijftijd van de vloeistof hebben. Dit zijn bijvoorbeeld:

Pall- en Novolax-ringen, Berl-zadels, BX-pakkingen, Montzpak, Mellapak, Kerapak en CY-pakkingen.

Voor de werkwijze volgens de uitvinding zijn echter niet alleen kolommen met vullichamen geschikt, maar ook kolommen met vaste inwendige delen. Hiervan verdienen kolommen met klok- resp. ventielschotels met lange verblijftijden bij een goede stofuitwisseling de voorkeur.

- 5 Geschikt zijn echter in het algemeen ook verdere bodemkolommen, b.v. die met zeef-, koepel-, ventiel-, tunnel- en centrifugaalschotels, waarvan weer verschillende uitvoeringen mogelijk zijn.

Katalysatoren die voor de polycarbonaatsplitsing volgens de uitvinding in aanmerking komen, zijn bekend uit de literatuur (zie bijvoorbeeld DDR-octrooischriften 45.600 en 46.363, DE-B-1.155.452 en JP-A-61/72 203). Geschikte katalysatoren zijn bijvoorbeeld hydriden, oxiden, hydroxiden, alcoholen, amiden of zouten van alkalimetalen, zoals lithium, natrium, kalium, rubidium en cesium, bij voorkeur van lithium, natrium en kalium, in het bijzonder bij voorkeur van natrium en kalium. Zouten van alkalimetalen zijn zouten van organische en anorganische zuren, zoals bijvoorbeeld van azijnzuur, propionzuur, boterzuur, benzoëzuur, stearinezuur, koolzuur, zoutzuur, HBr, HJ, salpeterzuur, H₂SO₄, HF, fosforzuur, boorzuur, tinzuren en antimoonzuren.

- 10 van alkalimetalen, zoals lithium, natrium, kalium, rubidium en cesium, bij voorkeur van lithium, natrium en kalium, in het bijzonder bij voorkeur van natrium en kalium. Zouten van alkalimetalen zijn zouten van organische en anorganische zuren, zoals bijvoorbeeld van azijnzuur, propionzuur, boterzuur, benzoëzuur, stearinezuur, koolzuur, zoutzuur, HBr, HJ, salpeterzuur, H₂SO₄, HF, fosforzuur, boorzuur, tinzuren en antimoonzuren.
- 15 Alkalimetaalkatalysatoren die de voorkeur verdienen, zijn alkalimetaaloxiden, -hydroxiden, -alcoholaten, -acetaten, -propionaten, -benzoaten, -carbonaten en -waterstofcarbonaten; alkalimetaalkatalysatoren die in het bijzonder de voorkeur verdienen, zijn de alkalimetaalhydroxiden, -alcoholaten, -acetaten, -benzoaten en -carbonaten.

- De alkalimetaalkatalysatoren worden toegepast in hoeveelheden van 0,0001 tot 20 mol %, in het
20 bijzonder van 0,001 tot 10 mol % en zeer in het bijzonder bij voorkeur in hoeveelheden van 0,005 tot 5 mol %, betrokken op 1 mol carbonaateenheid in het te splitsen polycarbonaat.

De alkalimetaalkatalysatoren kunnen eventueel worden toegepast in combinatie met complexvormers, zoals bijvoorbeeld kroonethers, polyethyleenglycolen of bicyclische stikstof bevattende kryptanden.

- Een geschikte kroonether is bijvoorbeeld dibenzo-18-kroon-6, een stikstof bevattende kryptand is
25 bijvoorbeeld 1,9-dimethyl-1,6-diazadibenzo-18-kroon-6.

De complexvormers worden in hoeveelheden van 0, 1 tot 200 mol %, bij voorkeur van 1 tot 100 mol %, betrokken op 1 mol van de alkalimetaalverbinding, toegepast.

- Katalysatoren voor de polycarbonaatsplitsing volgens de uitvinding zijn bovendien stikstof bevattende basen, zoals bijvoorbeeld secundaire en tertiaire aminen, zoals triethylamine, tributylamine, methyldibenzylamine en dimethylcyclohexylamine, diazabicycloundecaan of diazabicyclononaan.
30 mine en dimethylcyclohexylamine, diazabicycloundecaan of diazabicyclononaan.

De stikstof bevattende basen worden toegepast in hoeveelheden van 0,001 tot 20 mol %, bij voorkeur van 0,005 tot 10 mol %, in het bijzonder bij voorkeur van 0,01 tot 3 mol %, betrokken op een 1 mol carbonaateenheid in het te splitsen polycarbonaat.

- Katalysatoren voor de polycarbonaatsplitsing volgens de uitvinding zijn bovendien complexen of zouten of verbindingen van magnesium, calcium, barium, zink, tin, titaan of zirkoon. Voorbeelden van dergelijke systemen zijn tinmethoxide, dimethyltin, dibutyltinoxide, dibutyltinlauraat, tributyltinhydride, tributyltinchloride, tin(II)ethylhexanoaten, zirkoonalkoxide (methyl, ethyl, butyl), zirkoon(IV)halogeniden (F, Cl, Br, J), zirkoon-nitraten, zirkoonacetylacetaat, titaanalkoxiden (methyl, ethyl, isopropyl), titaanacetaat en titaanacetylacetaat.
35 of verbindingen van magnesium, calcium, barium, zink, tin, titaan of zirkoon. Voorbeelden van dergelijke systemen zijn tinmethoxide, dimethyltin, dibutyltinoxide, dibutyltinlauraat, tributyltinhydride, tributyltinchloride, tin(II)ethylhexanoaten, zirkoonalkoxide (methyl, ethyl, butyl), zirkoon(IV)halogeniden (F, Cl, Br, J), zirkoon-nitraten, zirkoonacetylacetaat, titaanalkoxiden (methyl, ethyl, isopropyl), titaanacetaat en titaanacetylacetaat.

- Deze katalysatoren worden toegepast in hoeveelheden van 0,0001 tot 20 mol %, bij voorkeur van 0,001 tot 10 mol % en in het bijzonder van 0,005 tot 5 mol %, betrokken op 1 mol carbonaateenheid in het te splitsen polycarbonaat.

- De toe te passen katalysatoren worden in de massa aan de polycarbonaatoplossing toegevoegd. De voor de polycarbonaatsplitsing toe te passen katalysatoren kunnen ook in opgeloste vorm in de voor de polycarbonaatsplitsing bestemde monohydroxylverbinding afzonderlijk via de top van de toe te passen destillatiekolom aan de polycarbonaatoplossing worden toegevoerd. Hierbij kunnen bij toepassing van alkalimetaalkatalysatoren in situ alkalimetaalalcoholaten worden bereid.
45 polycarbonaatsplitsing bestemde monohydroxylverbinding afzonderlijk via de top van de toe te passen destillatiekolom aan de polycarbonaatoplossing worden toegevoerd. Hierbij kunnen bij toepassing van alkalimetaalkatalysatoren in situ alkalimetaalalcoholaten worden bereid.

- In het geval dat een in de reactiebestanddelen slecht oplosbare of onoplosbare heterogene katalysator wordt toegepast, kan deze ook in een mengsel met de vullichamen van de destillatiekolom of als storting op ingebouwde kolombodems vooraf worden toegevoerd of als pakking in de kolom worden ingebouwd.
50 ingebouwde kolombodems vooraf worden toegevoerd of als pakking in de kolom worden ingebouwd.

Aan de volgens de uitvinding toe te passen destillatiekolom voert men bij voorkeur de bovenste helft, bij voorkeur in het bovenste derde gedeelte, de polycarbonaatoplossing en eventueel de katalysator, in de massa of als oplossing toe.

- Bij voorkeur heeft het polycarbonaat hierbij dezelfde temperatuur als ter hoogte van de toevoer aan de kolom heerst.
55 kolom heerst.

In de onderste helft van de kolom, bij voorkeur boven een eventueel aanwezige afdrijfzone, wordt het mengsel van methanol en dimethylcarbonaat toegevoegd dat voor de polycarbonaatsplitsing wordt

toegepast.

Het toevoegen van het voor de polycarbonaatsplitsing bestemde mengsel van methanol en dimethylcarbonaat vindt bij voorkeur plaats in de vorm van damp. Bij toevoeging in vloeibare vorm zou, zoals reeds gezegd, de verdamping met behulp van de bodemverdamp(er) plaatsvinden.

- 5 Aan de top van de kolom, wordt, bij voorkeur na het doorlopen van een versterkerzone, het mengsel van methanol en dimethylcarbonaat afgevoerd en gecondenseerd. Het bevat eventueel nog aandelen van de in het systeem aanwezige andere monohydroxylverbinding. Vanaf de bodem van de kolom voert men onder zorgvuldig ingestelde omstandigheden een oplossing of smelt van de aan het polycarbonaat ten grondslag liggende dihydroxylverbinding(en) af, die volgens bekende werkwijzen, bijvoorbeeld door middel van

- 10 destillatie en/of kristallisatie of op andere wijze, kan worden opgewerkt en gezuiverd.

De temperatuur in de kolom bedraagt 50 tot 200°C, bij voorkeur 60 tot 190°C, in het bijzonder bij voorkeur 70 tot 180°C. Een eventueel toe passen temperatuurgradiënt ligt in het aangegeven temperatuurtraject en neemt van de top van de kolom naar de bodem van de kolom toe.

- 15 In het algemeen wordt de reactie volgens de werkwijze volgens de uitvinding uitgevoerd onder normale druk. Het is echter ook mogelijk, onder licht verhoogde druk tot ongeveer 5 bar, bij voorkeur tot 4 bar, in het bijzonder tot 3 bar, of bij verlaagde druk tot 50 millibar, bij voorkeur tot 100 millibar, in het bijzonder bij voorkeur tot 200 millibar te werken. Op aan de deskundige bekende wijze is door het afwijken van de normale druk beïnvloeding van bijvoorbeeld het aan de top af te voeren destillaat mogelijk.

- 20 De ruimte-tijd-belasting van de kolom bedraagt 0,1 tot 5,0 g van de totale hoeveelheid van de reactiebestanddelen per milliliter effectief kolomvolume per uur, bij voorkeur 0,2 tot 4 g/ml/h, in het bijzonder bij voorkeur 0,3 tot 3,0 g/ml/h; het effectieve kolomvolume is hierbij het volume van de pakking met vullichamen of het volume waarin zich vaste ingebouwde delen bevinden.

Polycarbonaten in de zin van de uitvinding zijn algemeen polycarbonaten op basis van aromatische dihydroxylverbindingen zoals die in de techniek worden en kunnen worden toegepast.

- 25 Aromatische dihydroxylverbindingen zijn bijvoorbeeld dihydroxybenzenen, dihydroxybifeny, dihydroxydifenylethers, dihydroxydifenylsulfide, dihydroxydifenylsulfon, dihydroxydifenylmethaan (bisfenol F), dihydroxydifenylethaan, dihydroxydifenylpropaan (bisfenol A), dihydrodifenylcyclohexaan (bisfenol Z), 3,3,5-trimethyl-1,1-(dihydroxydifenyl)-cyclohexaan, α,α' -(dihydroxyfenyl)-diisopropylbenzenen, dihydroxybenzofenon of mengsels van deze aromatische dihydroxylverbindingen, bij voorkeur bisfenol A, bisfenol Z, dihydroxydifenylmethaan en 3,3,5-trimethyl-1,1-(dihydroxydifenyl)-cyclohexaan, bisfenol A verdient in het bijzonder de

- 30 voorkeur.
De volgens de uitvinding te splitsen polycarbonaten zijn bekend uit de literatuur (zie bijvoorbeeld de monografie: "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York, 1964").

- 35 De te splitsen polycarbonaten kunnen molecuulgewichten Mw (gewichtsgemiddelde, bepaald bijvoorbeeld door middel van gelpermeatiechromatografie) van 5000 tot 200.000, bij voorkeur van 10.000 tot 80.000 hebben. De molecuulgewichten kunnen ook door bepaling van de relatieve viscositeit in CH_2Cl_2 bij 25°C en een concentratie van 0,5 gew.% op bekende wijze worden bepaald. Bij voorkeur te splitsen polycarbonaten zijn de aromatische thermoplastische polycarbonaten die bij voorkeur zijn bereid uit ten minste één van de

- 40 hieronder opgesomde difenolen. Dit zijn

4,4'-dihydroxybifeny

2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)propaan (bisfenol A)

2,4-bis-(4-hydroxyfenyl)-2-methylbutaan

1,1-bis-(4-hydroxyfenyl)cyclohexaan

- 45 α,α' -bis-(4-hydroxyfenyl)-p-diisopropylbenzeen

2,2-bis-(3-chloor-4-hydroxyfenyl)propaan

2,2-bis-(3,5-dichloor-4-hydroxyfenyl)propaan

2,2-bis-(3,5-dibroom-4-hydroxyfenyl)propaan en

1,1-bis-(4-hydroxyfenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexaan.

- 50 De volgens de uitvinding te splitsen polycarbonaten kunnen ook op gebruikelijke wijze vertakt zijn door de inbouw van tri- of meer dan tri-functionele verbindingen.

Deze worden door de splitsing volgens de uitvinding samen met de dihydroxylverbindingen op de bodem van de destillatiekolom verzameld en eventueel geïsoleerd door middel van kristallisatie.

- De vrijgemaakte keten afbrekende middelen van de volgens de uitvinding te splitsen polycarbonaten
55 worden, voor zover het monofenolen zijn, eveneens op de bodem van de destillatiekolom verzameld en eventueel op bekende wijze geïsoleerd. Voor zover alifatische of cycloalifatische monoalcoholen als keten afbrekende middelen in de te splitsen polycarbonaten zijn ingebouwd, kunnen deze bijvoorbeeld als

dialkylcarbonaten aan de top van de destillatiekolom worden afgevoerd.

- De werkwijze volgens de uitvinding voor het splitsen van polycarbonaten kan algemeen worden toegepast voor de meest uiteenlopende polycarbonaatvormmassa's. De werkwijze dient echter niet alleen om op deze wijze dihydroxylverbindingen en dimethylcarbonaat te synthetiseren, maar vooral ook om op
- 5 andere wijze niet meer toepasbare polycarbonaatvormmassa's, dus bijvoorbeeld bij de vervaardiging van gevormde lichamen verkregen afval, afsnijfels of onbruikbaar geworden gevormde delen, polycarbonaataval enz., chemisch te splitsen in monomere bestanddelen, die op eenvoudige wijze kunnen worden gezuiverd en derhalve voor de hernieuwde bereiding van polycarbonaten of voor andere doeleinden kunnen worden toegepast; de dihydroxylverbindingen bijvoorbeeld voor de bereiding van epoxyharsen of polyuretha-
- 10 nen en de koolzuuresters als oplosmiddelen of voor syntheses in de organische chemie.

Derhalve kunnen de volgens de uitvinding te splitsen polycarbonaten nog de gebruikelijke toevoegsels bevatten, zoals minerale vulstoffen, zoals kwartsmeel, glaspoeder, glasdraden, stabilisatoren, middelen die beschermen tegen UV-stralen, glijmiddelen, pigmenten, kleurstoffen, voorts polymere mengbestanddelen, zoals bijvoorbeeld vinylpolymeren van styreen, acrylonitril en butadieen.

- 15 De in de polycarbonaatoplossing onoplosbare toevoegsels worden vóór het toevoeren aan de heresteringskolom verwijderd door middel van filtratie, centrifugeren of sedimentatie; de in de polycarbonaatoplossing oplosbare toevoegsels kunnen door destillatie of kristallisatie van de verkregen dihydroxylverbindingen worden gescheiden.

- 20 Kleurende verontreinigingen die het toegepaste polycarbonaat met zich meebrengt, kunnen behalve door middel van destillatie of kristallisatie ook door middel van adsorptieve zuiveringswerkwijzen, bijvoorbeeld aan actieve kool, kiezelgoer, cellulose of zeolieten, worden verwijderd. De adsorptieve reinigingswerkwijzen kunnen zowel met de polycarbonaatoplossing vóór de splitsing volgens de uitvinding als met de op de bodem van de destillatiekolom verkregen oplossingen van de dihydroxylverbindingen worden uitgevoerd.

- De polycarbonaatsplitsingswerkwijze volgens de uitvinding is derhalve zeer goed geschikt voor de
- 25 recycling van polycarbonaataval.

Vergelijkende proef 1 (komt overeen met DE-B-1.155.452)

- 254 g gegranuleerd bisfenol-A-polycarbonaat met een molecuulgewicht van ongeveer 28.000, 0,5 g NaOH en 160 g methanol werd gekookt onder terugvloeiokoeling. Na 10 uur werd de reactie beëindigd en het
- 30 mengsel werd gedestilleerd, waarbij echter te weinig dimethylcarbonaat overging. Derhalve werd opnieuw methanol toegevoegd, tot er geen dimethylcarbonaat meer overging. De totale reactietijd bedroeg 19 uur. Er werd 82 g dimethylcarbonaat overgedestilleerd. Uit het bruine bodemproduct werd door herkristallisatie uit toluen 179 g bruinige kristallen verkregen.

35 Vergelijkende proef 2

- Een buis met een lengte van 80 cm en een doorsnede van ongeveer 5 cm werd gevuld met 1000 g van een 10%'-s oplossing van bisfenol A polycarbonaat met een molecuulgewicht van ongeveer 28.000 in o-dichloorbenzeen en er werd 1 g dibutyltinoxide en 50 g methanol toegevoegd, verwarmd tot 90-100°C en met behulp van een bodemfrit per uur 10 tot 16 g gasvormige methanol toegevoerd. Het overgaande
- 40 destillaat werd verzameld. Na 21 uur was de reactie beëindigd. Men kreeg in het destillaat ongeveer 34 g dimethylcarbonaat. Het bodemproduct was een bruine oplossing, die ongeveer 85 g bisfenol A bevatte. Na opwerking kreeg men bisfenol A als bruine kristallen.

Voorbeeld I

- 45 500 g/h van een 40%'-s oplossing van bisfenol-A-polycarbonaatoplossing in fenol (molecuulgewicht ongeveer 28.000) met 1 gew.% octylstannonzuur, betrokken op het polycarbonaat, werd boven op de eerste schotel van een kolom met 10 klokschotels met een doorsnede van 5 cm geleid. De kolom was omgeven door een verwarmende mantel en werd tot 150°C verhit. De bodem van de kolom is uitgerust met een op 170°C gethermostatiseerde circulatieverdamer. Tegen de polycarbonaatoplossing in werd vanaf beneden via een
- 50 op 150°C ingestelde verdamer 150 g/h van een uit 80 gew.% methanol en 20 gew.% dimethylcarbonaat bestaande damp geleid. Men kreeg per uur een hoeveelheid van 500 tot 510 g bodemproduct met 176 tot 80 g bisfenol A en 1.70 tot 173 g topproduct met 60 tot 61 gew.% dimethylcarbonaat. Omzetting en selectiviteit zijn vrijwel kwantitatief.

55 Voorbeeld II

500 g/h van een 40%'-s oplossing van een bisfenol-A-polycarbonaat in fenol (molecuulgewicht ongeveer 28.000) met 0,3 gew.% KOH, betrokken op het polycarbonaat, werd op de vierde schotel van een kolom

met 20 klokschotels met een doorsnede van 5 cm geleid, waarvan de verwarmende mantel op 150°C en de circulatieverdampers op 170°C is gethermostatiseerd. Tegen de polycarbonaatoplossing in wordt vanaf beneden via een op 150°C ingestelde verdampers 160 g/h van een uit elk 50 gew.% methanol en dimethylcarbonaat bestaande damp geleid. Men krijgt een topproduct (180 g/h) met 83% dimethylcarbonaat en een oplossing van bisfenol A in fenol op de bodem van de kolom. Omzetting en selectiviteit zijn vrijwel volledig.

Voorbeeld III

Bij herhaling van voorbeeld II met 100 g/h van een mengsel van 70 gew.% methanol en 30 gew.% dimethylcarbonaat krijgt men 119-122 g/h als topproduct met een gehalte van 83-85 gew.% dimethylcarbonaat. Omzetting en opbrengst zijn vrijwel kwantitatief.

Conclusies

- 15 1. Werkwijze voor het splitsen van aromatische polycarbonaten in dihydroxylverbindingen en dimethylcarbonaat door katalytische herestering van aromatische polycarbonaten met methanol, met het kenmerk, dat de herestering continu in een destillatiekolom wordt uitgevoerd waarbij aan het bovenste gedeelte van de kolom een oplossing van de in andere monohydroxylverbindingen dan methanol opgeloste aromatische polycarbonaten en aan het onderste gedeelte methanol wordt toegevoerd, en uit het bovenste gedeelte een dimethylcarbonaatstroom en uit het onderste gedeelte een stroom dihydroxylverbindingen wordt afgevoerd, en waarbij de toe te passen methanol 1 tot 50 gew.%, betrokken op het totale gewicht van methanol en dimethylcarbonaat, dimethylcarbonaat bevat.
- 20 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de toegepaste methanol 20 tot 50 gew.% dimethylcarbonaat bevat.
- 25 3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat als andere monohydroxylverbindingen fenol wordt toegepast.