

(19)



Octrooiraad
Nederland

(11) 195012

(12) C OCTROOI

(21) Aanvraag om octrooi: 9301940

(22) Ingediend: 09.11.1993

(51) Int.Cl.⁷
C08G64/24

(30) Voorrang:
20.11.1992 DE P004239131

(43) Ter inzage gelegd:
16.06.1994 I.E. 1994/12

(44) Openbaargemaakt:

(47) Dagtekening:
10.06.2003

(45) Uitgegeven:
01.08.2003 I.E. 2003/08

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

(72) Uitvinder(s):
Wolfgang Herrig te Bergisch Gladbach (DE)
Jürgen Kadelka te Krefeld (DE)
Uwe Hucks te Alpen (DE)

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

(54) Werkwijze voor de bereiding van thermoplastische, aromatische polycarbonaten.

NL C 195012

Dit octrooi is verleend onder toepassing van artikel 102b van de rijkswet van 19 december 2002 tot wijziging van de Rijksoctrooiwet 1995 in verband met de behandeling van octrooiaanvragen die zijn ingediend op grond van de Rijksoctrooiwet (Stb. 2003, 35)

Werkwijze voor de bereiding van thermoplastische, aromatische polycarbonaten

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van thermoplastische, aromatische polycarbonaten volgens de methode van de fase-grensvlakcondensatie uit fosgeen, difenolen, keten

- 5 afbrekende middelen en eventueel vertakkingsmiddelen door fosgenering van een alkalimetaalzoutoplossing van de difenolen in water bij aanwezigheid van oplosmiddelen respectievelijk mengsels van oplosmiddelen, waarin aromatische oligo- alsmede aromatische polycarbonaten oplossen en zelf niet mengbaar met water zijn, bij een pH tussen 8 en 14 onder toepassing van polycondensatiekatalysatoren en van twee direct achter elkaar geschakelde reactoren, waarbij ten minste een deel van de na voltooide reactie verkregen
- 10 water bevattende reactiefase in de fosgeneringsreactor wordt teruggeleid.

Een dergelijke werkwijze is bekend uit de Europese octrooiaanvraag 0.263.432. Meer in het bijzonder wordt in deze EP-A-0.263.432 beschreven, dat men condensaten met chloorformyl-eindgroepen respectie-

- 15 velijk polycarbonaten uit een waterige difenolaat-oplossing en een organische fosgeen-oplossing kan bereiden, wanneer men eerst de fasen bij pH-waarden van 8 tot 11, temperaturen tussen 15 en 50°C en een overmaat fosgeen van ten minste 10 mol% mengt en de fosgenering daarna bij aanwezigheid van een polycondensatiekatalysator onder gelijktijdig nadoseren van alkali- respectievelijk aardalkalilogen bij een pH in het gebied van 10-14 verder voert. Fasen-verhoudingen die de voorkeur hebben zijn 0,4 tot 1 tot 1 tot 1 water-tot-olie-verhoudingen, waarbij water wordt nagedoseerd. Voorts is uit deze EP-A-0.263.432 bekend dat de waterige reactiefase, die na het aflopen van de reactie wordt verkregen, ten dele weer met de
- 20 grondstoffen naar de fosgeneringsreactie wordt teruggeleid. Op blz. 6, regels 19-21 van EP-A-0.263.432 wordt in dit verband echter gesteld, dat de omzetting van het bischloorformiaat tot in het bijzonder lineair polycarbonaat tamelijk gevoelig is voor verontreinigingen in de waterige fase, zodat een dergelijke waterige fase voor terugleiding normaliter wordt gezuiverd.

- Voorts is uit de Europese octrooiaanvraag 0.517.044 een werkwijze voor het continu bereiden van
- 25 polycarbonaten bekend, waarbij pas in een latere fase van de reactie de bij de reactie toegepaste water-in-olie-emulsie in een olie-in-water-emulsie wordt omgezet, waaruit dan de desbetreffende bestandde-

len kunnen worden afgescheiden.

De continue bereiding van polycarbonaat volgens de tweefasengrensvlakwerkwijze vereist echter vaak een hoge overmaat fosgeen en/of ongunstige fasenverhoudingen met vaak het gebruik van veel water,

- 30 omdat anders scheidings- en wasproblemen na het beëindigen van het reactie optreden.

Het effect van een tevredenstellende fasenscheiding wordt door grote hoeveelheden water in het reactiemengsel bereikt. Dit gaat echter ten koste van de omzettingen van de grondstoffen en daardoor ook ten koste van de productkwaliteit respectievelijk de reproduceerbaarheid van de producteigenschappen.

- Verrassenderwijs werd nu gevonden dat de grondstoffen, met grote constantheid en reproduceerbaarheid
- 35 van het molecuulgewicht en een uitstekend vermogen tot scheiden van de reactie-emulsie volgens de tweefasengrensvlakwerkwijze kan worden bereid, wanneer voortdurend met olie-in-water bij hoge electrolyt-gehaltes in de waterfase wordt gewerkt.

- De werkwijze volgens de uitvinding wordt gekenmerkt doordat de na de voltooide reactie verkregen water bevattende ongezuiverde reactiefase ten dele weer met de uitgangsstoffen in een zodanige hoeveelheid in
- 40 de fosgeneringsreactor wordt teruggevoerd, dat direct een olie-in-water-emulsie ontstaat en gedurende de totale reactietijd in de beide reactoren in stand wordt gehouden. Verrassenderwijs bleek dat de in de literatuur besproken nevenreacties niet door grote hoeveelheden waterfase worden bevorderd, wanneer hoge electrolyt-gehaltes aanwezig zijn. In tegendeel: het gebruik van hoge electrolytgehaltes onderdrukt de beschreven nevenreacties.

- 45 De werkwijze volgens de uitvinding leidt verrassenderwijze tot constant reproduceerbare fase-scheiding na voltooide reactie met geringe gehalten resterend water in de organische fase. Er blijken ook voordelen te bestaan bij het elektrolytvrij wassen van de oplossingen van onzuiver polycarbonaat. Reactie met toevoegsels bij het extrusieproces worden onderdrukt. Ook kunnen de molecuulgewichten bij een continue werkwijze binnen nauwe grenzen worden gehouden. Van verder voordeel is om alkalimetaalzoutoplossingen
- 50 van difenolen in water met hoge concentraties toe te passen om de effectieve hoeveelheid afvalwater te verminderen.

- Difenolen, die volgens de werkwijze van de uitvinding voor de bereiding van grootmoleculaire polycarbonaten gebruikt kunnen worden, zijn die, welke met alkalimetaalhydroxiden, zoals bijvoorbeeld natrium- of kaliumhydroxide in water oplosbare alkalimetaalzouten vormen. Eventueel kunnen ook aardalkalimetaal-
- 55 logen worden gebruikt. Deze voorwaarde is praktisch van toepassing voor alle bekende difenolen of mengsels daarvan.

De voorkeur wordt gegeven aan difenolen met de algemene formule HO-Z-OH, waarin Z een of meer

aromatische kernen voorstelt, die verschillend gesubstitueerd kunnen zijn. Substituenten kunnen naast waterstof, chloor, broom, alifatische of cycloalifatische resten zijn. Verder kunnen brugleden, die alifatische of cycloalifatische resten of heteroatomen kunnen bevatten, tussen de twee aromatische kernen aanwezig zijn. Voorbeelden zijn: hydrochinon, resorcinol, dihydroxydifenolen, bis-(hydroxyfenyl)-alkanen, bis-
5 (hydroxyfenyl)-cycloalkanen, bis-(hydroxyfenyl)-sulfiden, bis-(hydroxyfenyl)-ethers, bis-(hydroxyfenyl)-ketonen, bis-(hydroxyfenyl)-sulfonen, bis-(hydroxyfenyl)-sulfoxiden, 1,1'-bis-(hydroxyfenyl)-diisopropylbenzenen alsmede de in de kern gealkyleerde en in de kern gehalogeneerde verbindingen daarvan.

Deze en verdere geschikte difenolen zijn bijvoorbeeld in de Amerikaanse octrooischriften 4.982.014,
10 3.028.365, 2.999.835, 3.148.172, 3.275.601, 2.991.273, 3.271.367, 3.062.782, 2.970.131 en 2.999.846, in de Duitse "Offenlegungsschriften" 1.570.703, 2.063.050, 2.063.052 en 2.211.956 en in het Franse octrooischrift 1.561.518 beschreven.

Difenolen, waar de voorkeur aan gegeven wordt, zijn in het bijzonder 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)-propaan, 2,2-bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyfenyl)-propaan, 1,1-bis-(4-hydroxyfenyl)-cyclohexaan en 1,1-bis-(4-
15 hydroxyfenyl)-3,3,5-trimethyl-cyclohexaan.

Aan de difenolen kunnen de uit de literatuur bekende hoeveelheden en soorten keten afbrekende middelen en eventueel vertakkende middelen worden toegevoegd. Geschikte keten afbrekende middelen zijn de bekende monofenolen, zoals bijvoorbeeld fenol zelf, C₁-C₁₀ alkylfenolen, zoals p-tert-butylfenol en p-kresol, en halogeenfenolen zoals p-chloorfenol en 2,4,6-tribroomfenol. Keten afbrekende middelen, waar
20 de voorkeur aan wordt gegeven, zijn fenol, cumylfenol, isooctylfenol en p-tert-butylfenol.

Als vertakkingsmiddelen zijn die met drie of vier of meer dan vier functionele groepen, in het bijzonder die met drie of meer dan drie fenolische hydroxylgroepen toepasbaar, waarbij de gewoonlijk bekende hoeveelheden aan vertakkingsmiddelen tussen 0,05 en 2 mol%, betrokken op ingebouwde difenolen, aangehouden moeten worden.

Enkele van de toepasbare vertakkingsmiddelen met drie of meer dan drie fenolische hydroxylgroepen zijn bijvoorbeeld 2,4-bis-(4-hydroxyfenyl-isopropyl)-fenol, 2,6-bis-(2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-4-methylfenol, 2-(4-hydroxyfenyl)-2-(2,4-dihydroxyfenyl)-propaan en 1,4-bis-(4,4'-dihydroxytrifenyl-methyl)-benzeen. Enkele van de verdere trifunctionele verbindingen zijn 2,4-dihydroxybenzoezuur, trimesinezuur, cyaanuurchloride en 3,3-bis(4-hydroxyfenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindool, alsmede 3,3-bis-(4-hydroxy-3-methylfenyl)-2-oxo-2,3-
30 dihydroindool.

Als oplosmiddel komen al diegene in aanmerking, welke oligo- en polycarbonaten bij de gekozen reactietemperaturen en -drukken oplossen en hoofdzakelijk met water niet mengbaar zijn (in de zin van oplossingen). Bij voorkeur worden chloorkoolwaterstoffen, zoals dichloormethaan of chloorbenzeen, gebruikt. Deze oplosmiddelen kunnen alleen of ook als mengsels met verschillende samenstelling worden toegepast.
35 Bij toepassing van chloorbenzeen alleen zijn vrij hoge werkwijzetemperaturen bij reactie en wassen noodzakelijk om technisch zinvolle concentraties van polycarbonaat in chloorbenzeen mogelijk te maken. Verder kunnen als oplosmiddel benzeenhomologen worden toegepast. Voor het technisch belangrijke polycarbonaat op basis van 2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)-propaan is een bij voorkeur toegepaste oplosmiddel-combinatie een mengsel van dichloormethaan en toluen, dat voor alle trappen van de werkwijze kan
40 worden toegepast. De concentratie van polycarbonaat in oplossingen met de genoemde oplosmiddelen liggen tussen 5 en 30%.

Uit het grote aantal van de voor de fase-grensvlakwerkwijze beschreven polycondensatiekatalysatoren munten de trialkylaminen, alsmede N-ethylpyrrolidine, N-ethylpiperidine, N-ethylmorpholine, N-isopropylpiperidine of N-isopropylmorpholine uit. Bijzonder geschikt zijn triethylamine en N-ethylpiperidine.

Geschikte reactoren zijn buisreactoren met warmteuitwisselaars, in temperatuur regelbare roervaten en in temperatuur regelbare stromingsbuizen van verschillend bouwtype. Alle reactoren hebben gemeen, dat ze altijd en overal voor een intensieve doormenging zorg dragen. Als stromingsbuizen zijn ook die geschikt, welke voor het geven van de benodigde verblijftijd uit verblijf- en mengzones zijn opgebouwd. Dergelijke stromingsbuizen zijn in principe in het Duitse octrooischrift 1.920.302 respectievelijk het Amerikaanse
50 octrooischrift 3.674.740 voorgesteld. Voor het in stand houden van de emulsie kunnen ook statische menginrichtingen van de meest uiteenlopende uitvoeringen, zoals die tegenwoordig op de markt verkrijgbaar zijn, toegepast worden. De bij voorkeur toegepaste combinatie respectievelijk het achter elkaar schakelen van twee reactoren overeenkomstig de werkwijze van de onderhavige uitvinding zijn een rondpompreactor en een verblijftijdreactor met meng- en verblijfszones (overeenkomend met het Duitse octrooischrift
55 1.920.302).

De pH ligt in alle reactietrappen tussen 8 en 14, bij voorkeur tussen 10 en 13,5. Dit wordt bereikt doordat in de rondpompreactor een gedeeltelijke hoeveelheid van de in totaal noodzakelijke hoeveelheid natronloog

wordt toegevoerd en de resterende hoeveelheid voorafgaande aan het binnentreden in de verblijftijdreactor met de katalysator wordt toegevoegd.

De gemiddelde verblijftijden zijn van de toegepaste reactortypes afhankelijk. Bij stromingsbuizen zijn als regel geringere verblijftijden voldoende. In het algemeen liggen de verblijftijden tussen enkele seconden tot 30 minuten. Voor de eerste reactietrap zijn korte verblijftijden van voordeel; deze liggen tussen 10 seconden en 30 minuten, bij voorkeur tussen 10 seconden en 15 minuten. In de tweede reactietrap worden verblijftijden tussen 1 minuut en 30 minuten, bij voorkeur tussen 2 en 15 minuten gekozen. De verblijftijden zijn verder sterk afhankelijk van de mengintensiteit in de betreffende reactoren en ook van de toegepaste difenolen.

10 In een als voorbeeld toegepaste uitvoeringsvorm wordt de werkwijze volgens de uitvinding in de volgende twee werkwijzetrappen uitgevoerd, welke gekenmerkt zijn, doordat in de eerste trap de alkalimetaalzoutoplossing van de difenolen in water onder toevoeging van monofenolen bij aanwezigheid van organische oplosmiddelen, de teruggevoerde reactiefase in water en bovendien, in de tijd vertraagd toegevoerde alkaliloog met fosgeen omgezet en in de tweede trap het verkregen tussenproduct bij
15 aanwezigheid van een polycondensatiekatalysator en een verdere hoeveelheid natronloog tot polycarbonaat gecondenseerd wordt.

Voor de werkwijze van de uitvinding is het van voordeel, wanneer de concentratie aan difenolen in de oorspronkelijke niet door een waterfase verdunde alkalimetaalzoutoplossing in water tussen 10 gew.% en 40 gew.% bij voorkeur tussen 15 gew.% en 30 gew.% betrokken op de alkalimetaalzoutoplossing in water ligt.

20 Voor de werkwijze volgens de uitvinding is het bovendien van voordeel, wanneer de teruggevoerde water bevattende reactiefase zo veel uitmaakt, dat de concentratie van de difenolen, betrokken op de totale waterfase, bestaande uit alkalimetaalzoutoplossing van de difenolen, alkaliloog en teruggevoerde water bevattende reactiefase, 2,5 gew.% tot 15 gew.%, bij voorkeur 2,5 gew.% tot 10 gew.%, bedraagt.

De uitvoering van de reactie volgens de onderhavige uitvinding kan bij voorkeur zo plaatsvinden, dat de
25 telkens toe te voeren water bevattende reactiefase zo voorgekoeld en zo afgemeten wordt, dat het kookpunt van het telkens toegepaste oplosmiddel respectievelijk van het laagst kokende oplosmiddel van het telkens toegepaste mengsel van oplosmiddelen onder normale druk in de beide reactoren ook zonder verdere koeling niet bereikt wordt, zodat een uitvoeringswijze onder normale druk mogelijk is.

In een voorkeursuitvoeringsvorm van de reactie worden die oplosmiddelen respectievelijk oplosmiddel-
30 mengsels gebruikt, waarvan de kookpunten hoger liggen dan de temperatuur, die zich in het reactiemengsel zonder voorafgaande koeling van de teruggevoerde water bevattende reactiefase instelt, waarbij de koeling in het algemeen kan vervallen. Een dergelijk oplosmiddel is chloorbenzeen.

Voor de werkwijze volgens de uitvinding geschikte reactorcombinaties zijn enerzijds de combinatie stromingsbuis met stromingsbuis voor beide reactietrappen en anderzijds de combinatie van rondpomp-
35 reactor voor de eerste reactietrap en een stromingsbuis voor de tweede reactietrap.

Een uitvoering van de werkwijze, waar de voorkeur aan wordt gegeven, is onderstaand weergegeven: de alkalische difenoloplossing in water met het keten afbrekende middel, de teruggevoerde water bevattende reactiefase – deze steeds in een zodanige hoeveelheid, dat constant een olie-in-water-emulsie verzekerd is – het fosgeen met het oplosmiddel, alsmede in de tijd vertraagd natronloog voor het in stand houden van
40 een pH tussen 8 en 14 worden in de rondgepompte emulsie van een buisreactor geleid. Na verlaten van de reactor wordt aan de reactieemulsie verder natronloog voor het in stand houden van de pH en de polycondensatiekatalysator gemengd. De zo aangevulde reactieemulsie wordt voor de vorming van een grootmoleculig polycarbonaat door een stromingsbuis gepompt. Daarna wordt de emulsie in een enkelvoudig scheidingsvat in de fasen gescheiden. Een deel van de water bevattende reactiefase wordt in de eerste
45 reactietrap teruggevoerd het andere deel wordt naar de opwerking van afvalwater geleid. De organische fase wordt volgende bekende werkwijzen elektrolytvrij gewassen. Het polycarbonaat wordt door afdampen van de oplosmiddelen, eveneens volgens bekende werkwijzen, geïsoleerd.

De volgens de werkwijze van de uitvinding verkrijgbare, thermoplastische, aromatische polycarbonaten kunnen gewichtsgemiddelde molecuulgewichten M_w (bijvoorbeeld bepaald door bepaling van de relatieve
50 oplossingsviscositeit in CH_2Cl_2 bij 25°C en een concentratie van 0,5 g in 100 ml CH_2Cl_2) tussen 10.000 en 100.000 hebben.

Ze kunnen op gebruikelijke machines tot willekeurige vormlichamen en voorwerpen, zoals foelies, draden, platen, lampenhuizen, optische lenzen en compact-disc verwerkt worden.

In het verloop van de isolatie of voor of tijdens de verwerking van de volgens de uitvinding te verkrijgen
55 polycarbonaten kunnen de gebruikelijke toevoegsels, zoals stabiliseermiddelen, vormlosmiddelen, vlamwerende middelen, antistatica, vulstoffen, vezels, slagvastheid modificerende middelen enzovoort in de voor thermoplastische polycarbonaten gebruikelijke hoeveelheden worden toegepast.

De technische toepassing van de volgens de uitvinding te verkrijgen thermoplastische polycarbonaten geschiedt op voor polycarbonaten gebruikelijke wijze, bij voorbeeld in de elektrosector of in de bouwsector, in de sector van belichtingen en optiek, in het bijzonder echter op het gebied van optische schijven en audio-disks.

5

Voorbeeld I

In een rondpompreactor met warmteuitwisselaar worden 88,4 kg bisfenolaat-oplossing/h, 3,92 kg van een 5%’s fenoloplossing in een mengsel van oplosmiddelen uit 50 gew.delen dichloormethaan en 50 gew.delen chloorbenzeen/h, 85,2 kg van een oplosmiddelmengsel van 50 gew.delen dichloormethaan en 50 gew.delen
10 chloorbenzeen/h, 7,0 kg fosgeen/h, 177 kg water bevattende reactiefase/h en 3,47 kg 50%’s natronloog/h gepompt. De bisfenolaatoplossing bevat 15 gew.% bisfenol A en 20 mol natriumhydroxide per mol bisfenol A. Betrokken op de gedoseerde water bevattende fasen is de BPA-concentratie 5 gew.% bisfenol A.

De temperatuur wordt door koelen op 28°C gehouden, de gemiddelde verblijftijd bedraagt 6,9 minuten.

Voorafgaande aan het binnentreden in een op temperatuur regelbare verblijftijdreactor, bestaande uit
15 meng- en verblijfzones, wordt met de reactieemulsie 1,49 kg 50%’s natronloog/h en 3,3 kg van een 2 gew.%’s N-ethylpiperidine-oplossing in een oplosmiddelmengsel van 50 gew.delen dichloormethaan en 50 gew.delen chloorbenzeen/h gemengd. De temperatuur wordt op 36°C ingesteld. De gemiddelde verblijftijd bedraagt 3,0 minuten. Er wordt een pH van 13,3 gemeten.

Na het uittreden uit de reactor wordt een spontane fase-scheiding waargenomen. De scheidingstijd van
20 een monster in een maatbeker van 1 liter bedraagt ongeveer 1 minuut. Het restwatergehalte van de onzuivere polycarbonaatoplossing bedraagt 0,31%.

De onzuivere polycarbonaatoplossing wordt volgens bekende werkwijzen door extractie met zuur van de katalysator bevrijd en met water vrij van elektrolyt gewassen.

Het polycarbonaat wordt door afdampen van het oplosmiddel via extrusieinrichting geïsoleerd. In de
25 extrusieinrichting worden kleurstoffen voor de compensatie van de "gele strek" van het polycarbonaat alsmede Tinuvine 350 (handelsproduct Ciba Geigy) als tegen UV-stabiliserend middel opgenomen.

In de water bevattende reactiefase worden 0,25% OH, 0,83% CO₃, 220 dpm fenol en 90 dpm bisfenol A gevonden.

Van het polycarbonaat worden de volgende gegevens vastgesteld: relatieve viscositeit 1,280, < 2 dpm
30 verzeepbaar chloor, 135 dpm fenolische OH-eindgroepen, < 0,5 dpm natrium, doorlaatbaarheid voor licht 89,3%, 0,29 vrij Tinuvine 350 en 0,29% totaal Tinuvine 350-gehalte (bepaald met behulp van UV-spectroscopie). Er heeft binnen de meetnauwkeurigheid geen inbouw van Tinuvine plaatsgevonden.

Voorbeeld II

Dezelfde reactoropstelling als in voorbeeld I wordt gebruikt. De toegevoerde uitgangsströmen zijn: 66,3 kg bisfenolaat-oplossing/h, 3,92 kg van een 5%’s fenoloplossing in een oplosmiddelmengsel van 50 gew.delen dichloormethaan en 50 gew.delen chloorbenzeen/h, 85,2 kg van een oplosmiddelmengsel van 50 gew.delen dichloormethaan en 50 gew.delen chloorbenzeen/h, 7,0 kg fosgeen/h, 199 kg water bevattende reactiefase/h en 3,29 kg 50%’s natronloog/h ingepompt. De bisfenolaatoplossing bevat 20 gew.% bisfenol A
40 en 2 mol natriumhydroxide per mol bisfenol A. Betrokken op de toegevoegde water bevattende fasen is de BPA-concentratie 5 gew.% bisfenol A.

De temperatuur wordt door koelen op 28°C gehouden, de gemiddelde verblijftijd bedraagt 7,1 minuten.

Voorafgaande aan het binnentreden in een op temperatuur regelbare verblijftijdreactor wordt bij de reactieemulsie 1,41 kg 50%’s natronloog/h en 3,3 kg van een 2 gew.%’s N-ethylpiperidine-oplossing in een
45 oplosmiddelmengsel van 50 gew.delen dichloormethaan en 50 gew.delen chloorbenzeen/h gemengd. De temperatuur wordt op 36°C ingesteld. De gemiddelde verblijftijd bedraagt 3,1 minuut. Er wordt een pH van 13,3 gemeten.

Na het uittreden uit de reactor wordt een spontane fase-scheiding waargenomen. De scheidingstijd van een monster in een maatbeker van 1 liter bedraagt ongeveer 1 minuut. Het restwatergehalte van de
50 onzuivere polycarbonaatoplossing bedraagt 0,26%.

De fasen worden, zoals in voorbeeld I weergegeven opgewerkt.

In de water bevattende reactiefase worden 0,22% OH, 0,84% CO₃, 190 dpm fenol en 65 dpm bisfenol A gevonden.

Van het polycarbonaat worden de volgende gegevens bepaald: rel. viscositeit 1,278, 2 dpm verzeepbaar
55 chloor, 105 dpm fenolische OH-eindgroepen, < 0,5 dpm natrium, doorlaatbaarheid voor licht 89,5%, 0,29% vrij Tinuvine 350 en 0,30% totaal Tinuvine 350-gehalte. Binnen de meetnauwkeurigheid heeft geen inbouw van Tinuvine plaatsgevonden.

Voorbeeld III

Dezelfde reactoropstelling wordt gebruikt en er worden dezelfde hoeveelheden uitgangsstof gebruikt als in voorbeeld I respectievelijk als zodanig ingesteld, echter met dit verschil, dat in plaats van het oplosmiddel-mengsel van 50 gew.delen dichloormethaan en 50 gew.delen chloorbenzeen een oplosmiddelmengsel van

5 70 gew.delen dichloormethaan en 30 gew.delen tolueen wordt gebruikt.

De temperaturen en gemiddelde verblijftijden in de reactoren zijn praktisch gelijk.

Het opwerken na de spontane fase-scheiding heeft plaats zoals in voorbeeld I. Het restwatergehalte na de fase-scheiding bedraagt in de onzuivere polycarbonaatoplossing 0,22%. Het vermogen tot scheiden van een monster in een maatbeter van 1 liter bedraagt ongeveer 1 minuut.

10 In de water bevattende reactiefase worden 0,26% OH, 0,80% CO₃, 220 dpm chloor en 110 dpm bisfenol A gevonden. De pH bedraagt 13,4.

Van het polycarbonaat worden de volgende gegevens bepaald: rel. viscositeit 1,279, < 2 dpm verzeepbaar chloor, 140 dpm fenolische OH-eindgroepen, < 0,5 dpm natrium, doorlaatbaarheid voor licht 89,7%, 0,31% vrij Tinuvine 350 en 0,31% totaal Tinuvine 350-gehalte. Er heeft binnen de meetnauwkeurigheid geen

15 inbouw van Tinuvine plaatsgevonden.

Voorbeeld IV

Dezelfde reactoropstelling en dezelfde hoeveelheden uitgangsstof als in voorbeeld I worden toegepast respectievelijk ingesteld, echter met het verschil, dat in plaats van het oplosmiddel mengsel uit 50 gew.delen

20 dichloormethaan en 50 gew.delen chloorbenzeen zuiver dichloormethaan wordt toegepast.

De temperaturen zijn praktisch gelijk. De gemiddelde verblijftijd in de rondpompreactor bedraagt 7,1 minuten, in de verblijftijdreactor 3,1 minuten.

In de onzuivere polycarbonaatoplossing worden na de spontane fasescheiding 0,33% restwater gevonden. De scheidingstijd van een monster in een maatbeker van 1 liter bedraagt ongeveer 1 minuut.

25 Het polycarbonaat werd overeenkomstig het Amerikaanse octrooischrift 4.631.338 door uitwisseling van het dichloormethaan tegen tolueen en vervolgens afdampen van het tolueen in de indampinrichtingen via een extrusieinrichting geïsoleerd.

In de water bevattende reactiefase worden 0,24% OH, 0,82% CO₃, 235 dpm fenol en 95 dpm bisfenol A gevonden. Er wordt een pH van 13,1 gemeten.

30 Van het polycarbonaat worden de volgende gegevens bepaald: rel. viscositeit 1,284, < 2 dpm verzeepbaar chloor, 115 dpm fenolische OH-eindgroepen, < 0,5 dpm natrium, doorlaatbaarheid voor licht 89,6%, 0,30% vrij Tinuvine 350 en 0,30% totaal Tinuvine 350-gehalte. Er heeft binnen de meetnauwkeurigheid geen inbouw van Tinuvine plaatsgevonden.

35 Voorbeeld V

Dezelfde reactoropstelling en dezelfde hoeveelheden uitgangsstof als in voorbeeld I worden toegepast respectievelijk ingesteld, echter met het verschil, dat in plaats van het oplosmiddel mengsel uit 50 gew.delen dichloormethaan en 50 gew.delen chloorbenzeen zuiver chloorbenzeen wordt gebruikt. Het volume van de rondpompreactor is verminderd om een geringere verblijftijd in te stellen. De reactie-entalpie wordt niet

40 afgevoerd om hogere temperaturen, die voor het oplossen van de onstaande polycarbonaten noodzakelijk zijn, te bereiken.

De temperatuur in de rondpompreactor bedraagt 69°C en de gemiddelde verblijftijd 2,7 minuten; de temperatuur in de verblijftijdreactor wordt op 84°C ingesteld. De gemiddelde verblijftijd bedraagt 2,9 minuten.

Na de spontane fase-scheiding wordt 0,18% restwater in de onzuivere polycarbonaatoplossing gevonden.

45 De scheidingstijd van een monster in een maatbeker van 1 liter bedraagt ongeveer 1 minuut.

Het polycarbonaat wordt zoals in voorbeeld I geïsoleerd.

In de water bevattende reactiefase worden 0,23% OH, 0,84% CO₃, 210 dpm fenol en 130 dpm bisfenol A gevonden. De pH bedraagt 13,4.

50 Van het polycarbonaat worden de volgende gegevens bepaald: rel. viscositeit 1,279, < 2 dpm verzeepbaar chloor, 155 dpm fenolische OH-eindgroepen, < 0,5 dpm natrium, doorlaatbaarheid voor licht 89,7%, 0,30% vrij Tinuvine 350 en 0,29% totaal Tinuvine 350-gehalte. Er heeft binnen de meetnauwkeurigheid geen inbouw van Tinuvine plaatsgevonden.

Vergelijkend Voorbeeld 1

55 Er wordt dezelfde reactoropstelling en er worden dezelfde hoeveelheden uitgangsstof als in voorbeeld I gebruikt respectievelijk ingesteld, echter met het verschil, dat geen water bevattende reactiefase wordt teruggevoerd.

De temperatuur in de rondpompreactor bedroeg 28°C en de gemiddelde verblijftijd 13,9 minuten. De temperatuur in de verblijftijdreactor bedroeg 36°C en de gemiddelde verblijftijd 6,0 minuten.

Het restwatergehalte na de fase-scheiding bedraagt in de onzuivere polycarbonaatoplossing 3,9%. Deze waarde vermindert ook na 8 uur staan van het monster praktisch niet. De scheidingstijd van een monster in een maatbeker van 1 liter bedraagt 9 minuten.

Het polycarbonaat wordt zoals in voorbeeld I geïsoleerd.

In de water bevattende reactiefase worden 0,25% OH, 0,85% CO₃, 255 dpm fenol en 235 dpm bisfenol A gevonden. De pH is 13,3.

Van het polycarbonaat worden de volgende gegevens bepaald: rel. viscositeit 1,277, < 2 dpm verzeepbaar chloor, 175 dpm fenolische OH-eindgroepen, < 0,8 dpm natrium, doorlaatbaarheid voor licht 88,9%, 0,18% vrij Tinuvine 350 en 0,31% totaal Tinuvine 350-gehalte. Tinuvine wordt partieel (0,13%) ingebouwd.

Vergelijkend Voorbeeld 2

Er wordt dezelfde reactoropstelling als in voorbeeld I gebruikt. De toegevoerde stromen uitgangsstof zijn 88,4 kg bisfenolaatoplossing/h, 3,92 kg van een 5%’s fenoloplossing in een oplosmiddelmengsel van 50 gew.delen dichloormethaan en 50 gew.delen chloorbenzeen/h, 85,2 kg van een oplosmiddelmengsel van 50 gew.delen dichloormethaan en 50 gew.delen chloorbenzeen/h, 7,0 kg fosgeen/h, 177 kg water/h en 4,95 kg 50%’s natronloog/h ingepompt. De bisfenolaatoplossing bevat 15 gew.% bisfenol A en 2 mol natriumhydroxide per mol bisfenol A.

De temperatuur wordt door koelen op 28°C gehouden, de gemiddelde verblijftijd bedraagt 6,7 minuten.

Voorafgaand aan het binnentreden in een verblijftijdreactor wordt bij de reactieemulsie 2,10 kg 50%’s natronloog/h en 3,3 kg van een 2 gew.%’s N-ethylpiperidine-oplossing in een oplosmiddelmengsel van 50 gew.delen dichloormethaan en 50 gew.delen chloorbenzeen/h gemengd. De temperatuur wordt op 36°C ingesteld, de gemiddelde verblijftijd bedraagt 2,9 minuten.

Na het uit treden uit de reactor wordt een spontane fase-scheiding waargenomen. De scheidingstijd van een monster in een maatbeker van 1 liter bedraagt minder dan 30 seconden. Het restwatergehalte bedraagt in de onzuivere polycarbonaatoplossing 0,39%.

In de water bevattende reactiefase worden 0,22% OH, 0,27% CO₃, 260 dpm fenol en 470 dpm bisfenol A gevonden. Er wordt een pH van 13,2 gemeten.

Van het polycarbonaat worden de volgende gegevens bepaald: rel. viscositeit 1,343, < 2 dpm verzeepbaar chloor, 285 dpm fenolische OH-eindgroepen, < 0,5 dpm natrium, doorlaatbaarheid voor licht 89,1%, 0,29% vrij Tinuvine 350 en 0,29% totaal Tinuvine 350-gehalte. Er heeft binnen de meetnauwkeurigheid geen inbouw van Tinuvine plaatsgevonden.

De vrij hoge rel. viscositeit duidt op een gereduceerde benutting van het keten afbrekende middel.

Conclusies

1. Werkwijze voor de bereiding van thermoplastische, aromatische polycarbonaten volgens de methode van de fase-grensvlakcondensatie uit fosgeen, difenolen, keten afbrekende middelen en eventueel vertakkingsmiddelen door fosgenering van een alkalimetaalzoutoplossing van de difenolen in water bij aanwezigheid van oplosmiddelen respectievelijk mengsels van oplosmiddelen, waarin aromatische oligo- alsmede aromatische polycarbonaten oplossen en zelf niet mengbaar met water zijn, bij een pH tussen 8 en 14 onder toepassing van polycondensatiekatalysatoren en van twee direct achter elkaar geschakelde reactoren, waarbij ten minste een deel van de na voltooide reactie verkregen water bevattende reactiefase in de fosgeneringsreactor wordt teruggeleid, met het kenmerk, dat de na de voltooide reactie verkregen water bevattende ongezuiverde reactiefase ten dele weer met de uitgangsstoffen in een zodanige hoeveelheid in de fosgeneringsreactor wordt teruggevoerd, dat direct een olie-in-water-emulsie ontstaat en gedurende de totale reactietijd in de beide reactoren in stand wordt gehouden.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat in de eerste trap de alkalimetaalzoutoplossing van de difenolen in water onder toevoeging van monofenolen bij aanwezigheid van organische oplosmiddelen, de teruggevoerde water bevattende reactiefase en bovendien, in de tijd vertraagd toegevoerde alkaliloog met fosgeen omgezet en in de twee trap het verkregen tussenproduct bij aanwezigheid van een polycondensatiekatalysator tot polycarbonaat wordt gecondenseerd.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 en 2, met het kenmerk, dat de concentratie van de difenolen in de alkalimetaalzoutoplossing in water tussen 10 gew.% en 40 gew.% betrokken op de alkalimetaalzoutoplossing in water, ligt.

4. Werkwijze volgens conclusie 1-3, met het kenmerk, dat de teruggevoerde water bevattende reactiefase in een zodanige hoeveelheid wordt teruggevoerd, dat de concentratie van de difenolen, betrokken op de totale waterfase 2,5 gew.% tot 15 gew.% bedraagt.
5. Werkwijze volgens één of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de telkens terug te voeren water bevattende reactiefase zo wordt voorgekoeld en wordt afgemeten, dat het kookpunt van het telkens toegepaste oplosmiddel respectievelijk het laagst kokende oplosmiddel van het telkens toegepaste oplosmiddelmengsel onder normale druk in de beide reactoren ook zonder verdere koeling niet wordt bereikt.
6. Werkwijze volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat zodanige oplosmiddelen respectievelijk mengsels van oplosmiddelen toegepast worden, waarvan de kookpunten hoger dan de temperaturen liggen, die zich in het reactiemengsel zonder voorkoeling van de toe te voeren water bevattende reactiefase instelt, waardoor de koeling in het algemeen kan worden weggelaten.
7. Werkwijze volgens één of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat voor de eerste reactietrap de verblijftijd tussen 10 seconden en 30 minuten en voor de tweede reactietrap de verblijftijd tussen 1 minuut en 30 minuten ligt.
8. Werkwijze volgens één of meer der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat hetzij de reactoren voor beide reactietrappen stromingsbuizen zijn, hetzij dat als reactor voor de eerste reactietrap een rondpompreactor en voor de tweede reactietrap een stromingsbuis dient.