

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. März 2006 (16.03.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/027110 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 64/30**, (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYER MATERIALSCIENCE AG** [DE/DE];
C07C 68/08 51368 Leverkusen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/009162
- (22) Internationales Anmeldedatum: 25. August 2005 (25.08.2005) (72) Erfinder; und
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FISCHER, Peter** [DE/DE]; Gottfried-Keller-Str. 23, 50931 Köln (DE). **MÖTHRATH, Melanie** [DE/DE]; Karolinger Str. 38, 40223 Düsseldorf (DE). **WILLENBERG, Bernd** [DE/DE]; Martin-Luther-Str. 41, 51469 Bergisch Gladbach (DE). **RECHNER, Johann** [DE/DE]; Friedrich-Kramer-Str. 2, 47906 Kempen (DE). **BUTS,**
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2004 043 114.0
7. September 2004 (07.09.2004) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF POLYCARBONATE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYCARBONAT

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polycarbonate according to the transesterification of molten mass method, by reacting at least one aromatic dihydroxyaryl compound and a diarylcarbonate in the melt, at least in the presence of a catalyst. A carbonate forming reagent is used, said reagent containing: at least 99.9 % of a diarylcarbonate of general formula $\text{ArO}(\text{C}=\text{O})\text{OAr}$ 0.5 to 500 ppm of a hydroxyaromate of general formula ArOH - 2 to 300 ppm of arylurethanes of general formula $\text{ArO}(\text{C}=\text{O})\text{NR}^2$ - 2 to 100 ppm in the sum of (methylaryl)arylcarbonates of general formula $(\text{CH}_3\text{Ar})\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{OAr}$ a maximum of 100 ppm in the sum of (aryloxy)aryl carboxylic acid derivatives of general formula $\text{Ar}^2\text{O}-\text{Ar}^3\text{COOZ}^1$ a maximum of 100 ppm in the sum of hydroxyaryl carboxylic acid derivatives of general formula $\text{Z}^2\text{O}-\text{Ar}^4\text{COOAr}$ a maximum of 10 ppm in the sum of o,o'-biphenylene carbonate, dibenzofuran and biphenyldiol derivatives of general formula $\text{Z}^3\text{OAr}^5-\text{Ar}^5\text{OZ}^4$ a maximum of 10 ppm in the sum of aryloxyhydroxyaryl derivatives of general formula $\text{Ar}^6\text{OArOZ}^5$ a maximum of 10 ppm in the sum of halogenhydroxyaromate derivatives of general formula $(\text{X})_m\text{Ar}^6\text{OZ}^6$ a maximum of 10 ppm in the sum of o-arylcarbonate, dihydroxyaromates and derivatives of general formula $\text{Ar}(\text{OZ}^7)_2$ a maximum of 10 ppm of alkylarylcarbonates of general formula $\text{ArO}(\text{C}=\text{O})\text{OR}^3$ - a maximum of 10 ppm in the sum of ethers of general formula ArOR^4 a maximum of 5 ppm chloroformic acid ester of general formula $\text{Cl}(\text{C}=\text{O})\text{OAr}$ respectively, a maximum of 1 ppm of benzofuran-1,3-dione, diphenyloxalate and p-Chlorbenzoate a maximum of 10 ppm total content of chlorine respectively, a maximum of 1 ppm of Pb, Cu, Zn, Pd, Sn and Ti, wherein Z^1 to Z^7 independently represent one or several elements from the group -H, -Ar or $-(\text{C}=\text{O})\text{OAr}$, Ar , Ar^1 to Ar^7 independently represent an aryl radical, X represents -Cl or -Br, m represents a whole number from 1 to 3 and R^1 to R^4 independently represent a linear, cyclic or branched alkyl radical having 1-20 C-atoms, wherein R^1 and R^2 form, optionally together, a cycle.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat nach dem Schmelzeumestungsverfahren durch Umsetzen wenigstens einer aromatischen Dihydroxyarylverbindung und eines Diarylcarbonats in der Schmelze wenigstens in Gegenwart eines Katalysators, wobei ein Carbonatbildungsreagens eingesetzt wird, welches wenigstens enthält: - mindestens 99,9 % eines Diarylcarbonats der allgemeinen Formel $\text{ArO}(\text{C}=\text{O})\text{OAr}$ - 0,5 bis 500 ppm eines Hydroxyaromaten der allgemeinen Formel ArOH - 2 bis 300 ppm von Arylurethanen der allgemeinen Formel $\text{ArO}(\text{C}=\text{O})\text{NR}^2$ - 2 bis 100 ppm in Summe von (Methylaryl)arylcarbonaten der allgemeinen Formel $(\text{CH}_3\text{Ar})\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{OAr}$ - maximal 100 ppm in Summe von (Aryloxy)arylcarbonat-säurederivaten der allgemeinen Formel $\text{Ar}^2\text{O}-\text{Ar}^3\text{COOZ}^1$ - maximal 100 ppm in Summe von Hydroxyarylcarbonsäurederivaten der allgemeinen Formel $\text{Z}^2\text{O}-\text{Ar}^4\text{COOAr}$ - maximal 10 ppm in Summe von o,o'-Biphenylencarbonat, Dibenzofuran und Biphenyldiol-derivaten der allgemeinen Formel $\text{Z}^3\text{OAr}^5-\text{Ar}^5\text{OZ}^4$ - maximal 10 ppm in Summe von Aryloxyhydroxyarylderivaten der allgemeinen Formel $\text{Ar}^6\text{OArOZ}^5$ - maximal 10 ppm in Summe von Halogenhydroxyaromatenderivaten der allgemeinen Formel $(\text{X})_m\text{Ar}^6\text{OZ}^6$ - maximal 10 ppm in Summe von o-Arylcarbonat, von Dihydroxyaromaten und -derivaten der allgemeinen Formel $\text{Ar}(\text{OZ}^7)_2$ - maximal 10 ppm von Alkylarylcarbonaten der allgemeinen Formel $\text{ArO}(\text{C}=\text{O})\text{OR}^3$ - maximal 10 ppm in Summe von Ethern der allgemeinen Formel ArOR^4 - maximal 5 ppm Chlorameisensäurearylester der allgemeinen Formel $\text{Cl}(\text{C}=\text{O})\text{OAr}$ - jeweils maximal 1 ppm von Benzofuran-1,3-dion, Diphenyloxalat und p-Chlorbenzoat - maximal 10 ppm Gesamtgehalt an Chlor - jeweils maximal 1 ppm von Pb, Cu, Zn, Pd, Sn und Ti, wobei wobei Z^1 bis Z^7 jeweils unabhängig voneinander für eines oder mehrere Elemente der Gruppe -H, -Ar oder $-(\text{C}=\text{O})\text{OAr}$, Ar , Ar^1 bis Ar^7 jeweils unabhängig voneinander für einen Arylrest, X für -Cl oder -Br, m für eine ganze Zahl von 1 bis 3 und R^1 bis R^4 jeweils unabhängig voneinander für einen linearen, zyklischen oder verzweigten Alkylrest mit 1-20 C-Atomen steht, wobei R^1 und R^2

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2006/027110 A1



Marc [BE/BE]; Bosstratt 46, B-2570 Duffel (BE). **SIMON, Lydia** [DE/CN]; No. 1329 Huai Hai Zhong Road, Shanghai 200031 (CN).

(74) **Gemeinsamer Vertreter:** **BAYER MATERIALSCIENCE AG**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat nach dem Umesterungsverfahren durch Umsetzung einer aromatischen Dihydroxyarylverbindung und eines Diarylcarbonats in der Schmelze.

- 5 Bei der Schmelzeumesterung zur Herstellung von Polycarbonat im industriellen Maßstab wird vorwiegend Diphenylcarbonat eingesetzt. Zur Synthese von Diphenylcarbonat (DPC) sind verschiedenste technische Routen bekannt. Viele der bekannten Verfahren verzichten auf den Einsatz von Phosgen.

- Eine neuere, phosgenfreie Methode zur Herstellung von Diphenylcarbonat ist die oxidative
10 Direktcarbonylierung, bei der Phenol mit Sauerstoff und Kohlenmonoxid umgesetzt wird. Hier werden komplexe Katalysatorsysteme eingesetzt, die typischerweise eine Palladiumverbindung, mindestens eine Übergangs- oder Hauptgruppenmetallverbindung und ein anorganisches oder Quartärsalzbromid aufweisen. In Nebenreaktionen bei diesem wenig selektiven Prozess werden
15 hier Oxidationsprodukte des Phenols wie Dihydroxybiphenyle, Phenoxyphenole und Bromverbindungen wie Mono- oder Dibromphenole erzeugt. Die vollständige Abtrennung von Spuren dieser Nebenprodukte, sowie von flüchtigen organometallischen Spezies oder thermischen Zersetzungsprodukten ist im technischen Maßstab schwierig zu bewerkstelligen.

- Eine Reihe von DPC-Herstellverfahren verwendet Dialkylcarbonate wie Dimethylcarbonat (DMC) oder Dibutylcarbonat (DBC) oder Dialkyloxalate als Edukte. Auch bei diesen Reaktionen werden
20 Nebenprodukte wie Salicylverbindungen, Alkylarylcarbonate, Alkylphenylderivate (z.B. (Methylphenyl)phenylcarbonate), Dialkyl- und Alkylarylether erzeugt, die zusammen mit flüchtigen Derivaten der als Umesterungskatalysatoren eingesetzten Metalle (z.B. Zn, Ti, Sn, Pb, Tl) das erzeugte Diphenylcarbonat kontaminieren können.

- Als Verunreinigung der Dialkylcarbonate oder -oxalate können weitere Stoffe in das eingesetzte
25 DPC gelangen. Kommerzielle Verfahren zu deren Herstellung beruhen auf der Carbonylierung von Alkoholen unter Kupferkatalyse in Gegenwart von Salzsäure. Hier können chlororganische oder Kupferorganyle eingeschleppt werden. Bei Synthesewegen über die Umesterung von Ethylen-
30 carbonat können Spuren von Ethlenglykol, Ethylencarbonat oder deren Derivaten wie (2-Hydroxyethyl)methylcarbonat, 1,2-Ethylen(bismethylcarbonat) oder 2-Phenoxyethanol in das Produkt gelangen.

Ein eklatanter Nachteil aller dieser Verfahren ist eine im Vergleich zur Phosgenierung geringe Selektivität, d.h. die Generierung von Nebenprodukten, sowie häufig die Verwendung von metal-

lischen Katalysatoren. Dem Herstellprozess schließt sich im Allgemeinen nur eine destillative Reinigung des Produktes an, so dass eine Abtrennung von Verunreinigungen im Spurenmaßstab schwierig zu bewerkstelligen ist. Das heißt, dass über diese Synthesewege Verunreinigungen im DPC generiert werden, die einen äußerst störenden Einfluss auf die Transparenz und Qualität des Schmelzepolycarbonats ausüben. Eine vollständige Abtrennung dieser Verunreinigungen gestaltet sich wirtschaftlich oft zu aufwendig, wie u.a. in EP 592 900 A und EP 677 545 A dargelegte Stand der Technik zeigt.

Es ist wünschenswert, das Auftreten von Verunreinigungen im Allgemeinen und der beschriebenen im Besonderen zu vermeiden. Gleichzeitig stellt sich aber der Anspruch, ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Diphenylcarbonat bereitzustellen. In diesem Rahmen sind Verunreinigungen tolerabel, solange die Qualität des Schmelzepolycarbonats, z.B. Farbe, Mechanik, Witterungsbeständigkeit und thermische Stabilität nicht wesentlich beeinträchtigt ist.

Ausgehend vom Stand der Technik stellt sich daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat bereitzustellen, bei dem die Qualität des Polycarbonats nicht durch Verunreinigungen des Diarylcarbonats beeinträchtigt ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat nach dem Schmelzeumesterungsverfahren durch Umsetzen wenigstens einer aromatischen Dihydroxyarylverbindung und eines Diarylcarbonats in der Schmelze wenigstens in Gegenwart eines Katalysators, wobei ein Carbonatbildungsreagenz eingesetzt wird, welches wenigstens enthält:

- 20 - mindestens 99,9 % eines Diarylcarbonats der allgemeinen Formel $\text{ArO}(\text{C}=\text{O})\text{OAr}$
- 0,5 bis 500 ppm eines Hydroxyaromaten der allgemeinen Formel ArOH
- 2 bis 300 ppm von Arylurethanen der allgemeinen Formel $\text{ArO}(\text{C}=\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$
- 2 bis 100 ppm in Summe von (Methylaryl)arylcarbonaten der allgemeinen Formel $(\text{CH}_3\text{Ar}^1)\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{OAr}$
- 25 - maximal 100 ppm in Summe von (Aryloxy)arylcarbonsäurederivaten der allgemeinen Formel $\text{Ar}^2\text{O}-\text{Ar}^3\text{COOZ}^1$
- maximal 100 ppm in Summe von Hydroxyarylcarbonsäurederivaten der allgemeinen Formel $\text{Z}^2\text{O}-\text{Ar}^4\text{COOAr}$
- maximal 10 ppm in Summe von o,o'-Biphenylencarbonat, Dibenzofuran und Biphenyldiolderivaten der allgemeinen Formel $\text{Z}^3\text{OAr}^5-\text{Ar}^5\text{OZ}^4$
- 30

- maximal 10 ppm in Summe von Aryloxyhydroxyarylderivaten der allgemeinen Formel $\text{Ar}^6\text{OArOZ}^5$
- maximal 10 ppm in Summe von Halogenhydroxyaromatenderivaten der allgemeinen Formel $(\text{X})_m\text{Ar}^7\text{OZ}^6$
- 5 - maximal 10 ppm in Summe von o-Arylencarbonat, von Dihydroxyaromaten und -derivaten der allgemeinen Formel $\text{Ar}(\text{OZ}^7)_2$
- maximal 10 ppm von Alkylarylcarbonaten der allgemeinen Formel $\text{ArO}(\text{C}=\text{O})\text{OR}^3$
- maximal 10 ppm in Summe von Ethern der allgemeinen Formel ArOR^4
- maximal 5 ppm Chlorameisensäurearylester der allgemeinen Formel $\text{Cl}(\text{C}=\text{O})\text{OAr}$
- 10 - jeweils maximal 1 ppm von Benzofuran-1,3-dion, Diphenyloxalat und p-Chlorbenzoat
- maximal 10 ppm Gesamtgehalt an Chlor
- jeweils maximal 1 ppm von Pb, Cu, Zn, Pd, Sn und Ti,

wobei Z^1 bis Z^7 jeweils unabhängig voneinander für eines oder mehrere Elemente der Gruppe -H, -Ar oder $-(\text{C}=\text{O})\text{OAr}$,

- 15 Ar, Ar^1 bis Ar^7 jeweils unabhängig voneinander für einen Arylrest,

X für -Cl oder -Br, m für eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

R^1 bis R^4 jeweils unabhängig voneinander für einen linearen, zyklischen oder verzweigten Alkylrest mit 1-20 C-Atomen steht, wobei R^1 und R^2 ggf. zusammen einen Zyklus bilden, stehen.

- Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat eingesetzte
- 20 Carbonatbildungsreagenz enthält keine Verunreinigungen, welche die Qualität des erfindungsgemäß hergestellten Schmelzpolycarbonats, z.B. hinsichtlich Farbe, Mechanik, Witterungsbeständigkeit und thermische Stabilität, wesentlich vermindern.

- In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Carbonatbildungsreagenz, welches erfindungsgemäß zur Herstellung von Polycarbonat eingesetzt wird, durch ein Verfahren hergestellt, welches
- 25 wenigstens die folgenden Schritte umfasst:

- (a) Umsetzung einer alkalischen wässrigen Lösung einer Verbindung ArOH mit einer Lösung von Phosgen in einem inerten organischen Lösungsmittel, ggf. in Gegenwart eines organischen Katalysators, wenigstens unter Bildung eines Diarylcarbonats
- (b) Mindestens einfache, vorzugsweise mehrfache, Extraktion des gemäß Schritt (a) erhaltenen Reaktionsgemisches mit einer wässrigen Lösung
- (c) Behandlung des gemäß Schritt (b) erhaltenen organischen Extrakts, enthaltend das Lösungsmittel mit einer Restfeuchte von mindestens 0,5 Gew.%, mittels Destillation und/oder Wasserdampfdestillation unter Einleiten von Wasser oder Wasserdampf bei Temperaturen von 40 bis 180°C, bevorzugt 50 bis 150°C, besonders bevorzugt 60 bis 135°C
- 10 (d) Destillative Reinigung der gemäß Schritt (c) erhaltenen Reaktionsmischung, welche ggf. eingeeengt ist, wobei das Diarylcarbonat als Kopfprodukt oder im Seitenstrom abgenommen und mindestens 0,2 Gew.%, bevorzugt mindestens 0,3 Gew.%, besonders bevorzugt mindestens 0,5 Gew.% (bezogen auf die eingesetzte ArOH -Masse) aus dem Sumpfprodukt entnommen wird.
- 15 Ein nach diesem Verfahren hergestelltes Carbonatbildungsreagenz enthält keine Verunreinigungen, Nebenprodukte o.dgl., welche ein daraus hergestelltes Schmelzpolycarbonat in seiner Qualität wesentlich beeinträchtigt. Die Qualität des mittels Phosgen hergestellten Carbonatbildungsreagenz reicht aus, um ein Schmelzpolycarbonat von ausgezeichneter Qualität und Transparenz herzustellen. Vorhandene Verunreinigungen o.dgl. wirken sich nicht qualitäts-
- 20 mindernd auf das Schmelzpolycarbonat aus. Demgegenüber wurde gefunden, dass bei den phosgenfreien Diphenylcarbonatverfahren bzw. Diarylcarbonatverfahren systemimmanente Nebenprodukte entstehen, welche die Verwendung eines phosgenfrei erzeugten Diphenylcarbonatgemisches bzw. Diarylcarbonatgemisches bei der Polycarbonatsynthese einschränken oder die Qualität des erzeugten Polycarbonats herabsetzen.
- 25 Darüber hinaus ist das Carbonatbildungsreagenz nach diesem Verfahren aufgrund seiner vergleichsweise einfachen technischen Durchführung wirtschaftlich sehr effizient herstellbar.

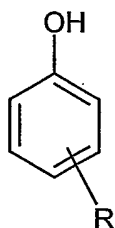
Die Herstellung von Kohlensäurediarylethern (Diarylcarbonate) durch den Phasengrenzflächenprozess ist prinzipiell aus der Literatur bekannt (z.B. EP-A 12 16 981, EP-A 12 16 982 oder EP-A 12 19 589). Nachfolgend wird das Carbonatbildungsreagenz im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch vereinfachend als Kohlensäurediarylester bezeichnet.

30

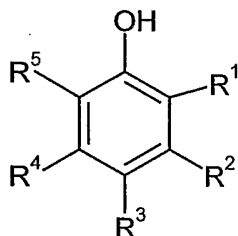
Das gemäß Schritt (a) eingesetzte Alkali kann eine Alkalilauge (Na, K, Li, Ca-Hydroxid) sein, bevorzugt ist Natronlauge und wird im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise als 20 bis 55 gew.-%ige, besonders bevorzugt 30 bis 50 gew.-%ige Lösung eingesetzt.

Phosgen kann flüssig, gasförmig oder gelöst in einem inerten Lösungsmittel eingesetzt werden.

- 5 Geeignete Monophenole ArOH zum Einsatz in die Reaktion sind Phenole der Formel (I) oder (II)



(I)



(II)

- Hierin bedeutet R Wasserstoff, tert.-Butyl, Halogene, ein verzweigter oder unverzweigter C₁-C₄₂-Alkyl, C₇-C₄₂-Alkylaryl oder ein C₆-C₄₂-Arylrest, ein Carboxyalkyl oder -arylrest (-CO₂R⁶). Die
- 10 Substituenten R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ sind unabhängig voneinander Elemente der durch R definierten Menge von Struktureinheiten, wobei allerdings R⁶ nicht H oder Halogen sein sollte. Geeignet sind somit also Phenol selbst, Alkylphenole wie Kresole, Xylenole, p-tert.-Butylphenol, p-Cumylphenol, p-n-Octylphenol, p-iso-Octylphenol, p-n-Nonylphenol und p-iso-Nonylphenol, Halogenphenole wie p-Chlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, p-Bromphenol und 2,4,6-Tribromphenol,
- 15 Arylphenole wie 4-Phenylphenol, Hydroxybenzoesäureester wie Methyl-, isopropyl- oder Phenylsalicylat oder p-Hydroxy(benzoesäuremethylester). Bevorzugt sind die Kresole und Hydroxybenzoesäureester, besonders bevorzugt ist Phenol.

- In diesem Verfahren verwendete inerte organische Lösungsmittel sind beispielsweise Dichlormethan, Toluol, die verschiedenen Dichlorethane und Chlorpropanverbindungen, Chlorbenzol und
- 20 Chlortoluol, vorzugsweise wird Dichlormethan eingesetzt.

Die Reaktionsführung gemäß Schritt (a) wird bevorzugt kontinuierlich und bevorzugt in einer Pfropfenströmung ohne große Rückvermischung durchgeführt. Dies kann somit beispielsweise in Rohrreaktoren geschehen. Die Durchmischung der zwei Phasen (wässrige und organische Phase)

kann durch eingebaute Rohrblenden, statische Mischer und/oder beispielsweise Pumpen realisiert werden. Die Reaktionsführung ist in zwei aufeinander folgende Stufen unterteilt.

In der ersten Stufe wird die wässrige Phase mit der organischen Phase in einer Blende, einer Düse oder einem dynamischen Mischer vermischt. Vorzugsweise ist eine Düse zu verwenden, beispielsweise eine mit Bohrungen versehene Konfusor-Diffusor-Kombination oder ein sprungartig
5 verengtes Rohr. Hinter dem Mischorgan ist ein Kühler, bevorzugt mit einem Flüssigkeitsverteiler, zur Kühlung des Reaktionsgemisches auf maximal 50°C, bevorzugt maximal 40°C vorzusehen.

Bei zu geringen Mischleistungen ist die Reaktion unvollständig, d.h. es wird das Monophenol nicht komplett mit dem Phosgen umgesetzt, so dass zum einen Monophenol ins Abwasser gelangt
10 und zum anderen das Zwischenprodukt der Chlorameisensäurearylester in das Endprodukt geschleppt wird. Bei zu hohen Mischleistungen tritt eine höhere Verseifungs- und Rückspaltung des Phosgens und des Kohlensäurediarylesters auf, so dass zum einen Monophenol ins Abwasser gelangt und zum anderen ein deutlich erhöhter Phosgenüberschuss benötigt wird.

Die Reaktion der ersten Stufe wird gestartet, indem die Reaktionskomponenten Phosgen, inertes
15 Lösungsmittel, welches bevorzugt erst als Lösungsmittel für das Phosgen dient, und Phenol, welches vorzugsweise zuvor bereits in der Alkalilauge gelöst ist, in Kontakt gebracht werden. Die Verweilzeit im kontinuierlichen Prozess der ersten Stufe liegt im Bereich von 2 Sekunden bis 300 Sekunden, bevorzugt im Bereich von 4 Sekunden bis 200 Sekunden. Vorzugsweise wird der pH-Wert der ersten Stufe durch das Verhältnis von Alkalilauge/Phenol/Phosgen so eingestellt, dass der
20 pH-Wert im Bereich von 11,0 bis 12,0, bevorzugt 11,2 bis 11,8, besonders bevorzugt bei 11,4 bis 11,6 liegt. Die Reaktionstemperatur in der ersten Stufe wird durch Kühlung auf maximal 40°C, bevorzugt maximal 35°C gehalten.

In der zweiten Stufe des kontinuierlichen Verfahrens gemäß Schritt (a) wird die Reaktion zum Kohlensäurediarylester komplettiert. Die Durchmischung der zwei Phasen (wässrige und orga-
25 nische Phase) in der zweiten Stufe erfolgt in regelmäßigen Abständen durch bevorzugt statische oder dynamische Dispergierorgane. Als statische Elemente kommen dabei vorzugsweise Blenden, Düsen oder verengte Rohrquerschnitte zum Einsatz. In letztere können zusätzlich Einbauten (statische Mischer) zur Stromteilung und -vermischung eingesetzt werden. Der Druckabfall pro Dispergierelement beträgt vorzugsweise 0,1 bis 0,5 bar. Die Geschwindigkeit im engsten
30 Querschnitt des Elements liegt typischerweise bei 2 bis 10 m/s, bevorzugt 3 bis 9 m/s, ganz besonders bevorzugt 4 bis 7 m/s. Die Mischzeit (Verweilzeit im Dispergierorgan) beträgt maximal 0,5 s, bevorzugt 0,01 bis 0,1 s. Die Verweilzeit zwischen zwei aufeinander folgenden Dispergierorganen beträgt 3 bis 12 s, bevorzugt 5 bis 10 s. Geeignete dynamische Mischer sind z.B. Pumpen oder allgemein Rotor-Stator-Systeme. Die Verweilzeiten der zweiten Stufe liegen bei 1 Minute bis

2 Stunden, bevorzugt 2 Minuten bis 20 Minuten, ganz besonders bevorzugt 3 Minuten bis 15 Minuten.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Katalysator zu Beginn der zweiten Stufe zugeführt. Direkt nach oder während der Zugabe des Katalysators wird die Reaktion des Verfahrens
5 bevorzugt gekühlt. Die Reaktionstemperatur wird durch Kühlung auf maximal 50°C, bevorzugt maximal 40°C, ganz besonders bevorzugt maximal 35°C gehalten. Es kann vorteilhaft sein, den Katalysator an mehreren, bevorzugt an zwei, Stellen der zweiten Stufe der Reaktion im kontinuierlichen Verfahren zuzusetzen. Zwischen der ersten und der zweiten Stufe kann auch eine Zwischenpufferung z.B. in einem gerührten Verweilzeitgefäß unter Beibehaltung der gemischten
10 Phasen durchgeführt werden.

Geeignete Katalysatoren sind z.B. tertiäre Amine, N-Alkylpiperidine oder Oniumsalze. Unter Oniumsalzen werden Rahmen der vorliegenden Erfindung Verbindungen wie PR_4X und NR_4X , wobei R ein Alkyl und/oder Arylrest und/oder ein H sein kann und X ein Anion ist, verstanden. Bevorzugt werden Tributylamin, Triethylamin und N-Ethylpiperidin verwendet. Ganz besonders
15 bevorzugt wird N-Ethylpiperidin. Die Konzentration der Katalysatoren beträgt 0,0001 mol-% bis 0,1 mol-%, bevorzugt 0,01 mol-% bis 0,075 mol-%, bezogen auf das eingesetzte Phenol.

Vorzugsweise wird in der zweiten Stufe des Verfahrens der pH-Wert durch Messung des pH-Werts (wird im kontinuierlichen Verfahren bevorzugt online nach aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren gemessen) und entsprechende Einstellung des pH-Wertes durch Zugabe der
20 Alkalilauge geregelt. Die Menge zugeführter Alkalilauge wird so eingestellt, dass der pH-Wert nach der zweiten Verfahrensstufe im Bereich von 7,5 bis 10,5, bevorzugt 8 bis 10, besonders bevorzugt 8,2 bis 9,5, liegt.

Phosgen wird in Bezug auf das Phenol im Verhältnis von 1,01 bis 1,14 mol-%, bevorzugt 1,05 bis 1,10 mol-%, gefahren. Das Lösungsmittel wird so zugemischt, dass der Kohlensäurediphenylester
25 in einer 5 bis 60-%igen Lösung, bevorzugt 20 bis 45-%igen Lösung, nach der Reaktion vorliegt.

Nach der Reaktion wird die organische, den Kohlensäurediarylester enthaltende Phase üblicherweise mit einer wässrigen Flüssigkeit gewaschen und nach jedem Waschvorgang von der wässrigen Phase soweit wie möglich getrennt (Extraktion mit einer wässrigen Lösung gemäß Schritt (b)). Die Wäsche erfolgt bevorzugt mit entsalztem Wasser. Die Kohlensäurediarylester-
30 lösung ist nach der Wäsche und Abtrennung der Waschflüssigkeit üblicherweise trüb. Als Waschflüssigkeit werden wässrige Flüssigkeiten zur Abtrennung des Katalysators, z.B. verdünnte Mineralsäuren wie HCl oder H_3PO_4 , und zur weiteren Reinigung vollentsalztes Wasser eingesetzt.

Die Konzentration von HCl oder H₃PO₄ in der Waschflüssigkeit kann beispielsweise 0,5 bis 1,0 Gew.-% betragen. Die Extraktion erfolgt mindestens zweifach.

Als Phasentrennvorrichtungen zur Abtrennung der Waschflüssigkeit von der organischen Phase können grundsätzlich bekannte Trennvorrichtungen wie Trenngefäße, Phasenseparatoren, Zentri-
fugen und Coalescer oder auch Kombinationen dieser Vorrichtungen verwendet werden.

Im nachfolgenden Schritt (c) erfolgt die Behandlung des organischen Extrakts, enthaltend das Lösungsmittel mit einer Restfeuchte von mindestens 0,5 Gew.%, aus Schritt (b) thermisch mit Wasser. Dieser Schritt wird ausgeführt bei Temperaturen von 40°C bis 180°C, bevorzugt 50 bis 150°C, besonders bevorzugt 70 bis 135°C, mittels Destillation und/oder Wasserdampfdestillation unter Einleiten von Wasser oder Wasserdampf (Wasserdampf-Strippen). Die in dem organischen Extrakt enthaltene Restfeuchte oder das ggf. zugesetzte flüssige Wasser oder der zugesetzte Wasserdampf wirken als Schleppegas (Strippgas) zur Entfernung des Lösungsmittels, von Resten des Phenols und von Verunreinigungen.

Eine erste mögliche Ausführungsform ist die Destillation des organischen Extrakts mit einer Restfeuchte von mindestens 0,5 Gew.% im genannten Temperaturbereich. Dabei wird das organische Extrakt, welches ggf. eingengt ist, von Lösungsmittel und Restphenol befreit. Eine zweite, bevorzugte Ausführungsform ist die Wasserdampfdestillation des ggf. eingengten organischen Extrakts unter Einleiten von Wasser oder Wasserdampf.

Anschließend wird das Destillat bevorzugt kondensiert und das erhaltene Lösungsmittel-Wasser-Gemisch, bevorzugt ohne vorherige Phasentrennung, in die Reaktion zurückgeführt.

Die Behandlung gemäß Schritt (c) kann in einer oder mehreren Temperatur- und Druckstufen, z.B. in verschiedenen Destillationskolonnen und/oder Strippgefäßen, erfolgen. Werden mehrere Stufen verwendet, wird bevorzugt mit einem in Fließrichtung ansteigenden Temperaturprofil und/oder abnehmenden Druckprofil gearbeitet.

Anschließend erfolgt gemäß Schritt (d) eine destillative Reinigung (Feindestillation) des im Sumpf in Schritt (c) verbleibenden Diarylcarbonats. Kennzeichnend für diesen Schritt ist, dass mindestens 0,2 Gew.%, bevorzugt mindestens 0,3 Gew.%, besonders bevorzugt mindestens 0,5 Gew.%, (bezogen auf die eingesetzte ArOH-Masse) aus dem Sumpfprodukt entnommen wird. Das aus dem Sumpfprodukt erhaltene Diarylcarbonat wird nicht wieder in den Prozess zurückgeführt. Schritt (d) kann ein- oder mehrstufig erfolgen. Dabei können verschiedene prinzipiell bekannte Destillationsmethoden angewendet werden.

Zum Beispiel kann die Destillation in zwei Stufen erfolgen, wobei in einer ersten Kolonne zunächst ArOH und andere leichtersiedende Verbindungen als Kopfprodukt entnommen werden und das Diarylcarbonat im Sumpf verbleibt. Die Hochsiederfraktion kann ggf. wieder in das Verfahren zurückgeführt werden. In einer zweiten Kolonne bei höherer Temperatur und/oder
5 niedrigerem Druck als in der ersten Kolonne kann danach das Diarylcarbonat als Kopfprodukt oder auf einem der oberen Trennböden entnommen werden. Dem z.B. mittels eines Umlaufverdampfers umgewälzten Sumpf dieser Kolonne wird dann eine entsprechende Teilmenge als Purge entnommen.

Eine alternative Variante ist die Verwendung einer Trennwandkolonne, bei der Hochsieder als
10 Kopfprodukt, ein umlaufendes Sumpfprodukt, aus dem ein Purgestrom abgezweigt wird, sowie Diarylcarbonat als Seitenstrom entnommen wird.

Eine bevorzugte Variante ist angelehnt an die für ein Substanzphosgenierungsverfahren entwickelte Ausführungsform der EP 784 048 A. Die Feindestillation des Diarylcarbonats erfolgt hier in einer einzigen Destillationskolonne. Die Reaktionsmischung aus Schritt (c) wird dabei auf
15 einem der oberen Böden eingespeist, am Kopf der Kolonne wird ein Produkt entnommen, der Sumpf wird mittels eines Umlaufverdampfers umgewälzt, wobei ein Purgestrom entnommen wird und das Diarylcarbonat im Seitenstrom bevorzugt auf einem Boden unterhalb der Höhe der Feedeinspeisung entnommen. Vor der Entfernung des Purgestroms kann ein weiterer Trennschritt erfolgen, bei dem durch bekannte Methoden, wie z.B. Destillation, Extraktion, Membrantrennung
20 oder Fällung, eine Anreicherung der abzutrennenden Schwersieder gegenüber dem hier noch in hoher Konzentration vorliegenden Diarylcarbonat vorgenommen wird. Beispielsweise kann ein Strom, der etwa 0,5 bis 5 % des Feedstroms aus Schritt (c) umfasst, dem Sumpf entnommen und einer weiteren Destillation, z.B. in einer Kolonne oder einem Fallfilmverdampfer, unterzogen werden. Dem Sumpf dieser Destillation wird der genannte Anteil als Purge entnommen, während
25 das Destillat in die Feindestillationskolonne oder in eine andere Stelle im Verfahren zurückgeführt werden kann. Diese Reinigungsstufen können beispielsweise kontinuierlich so geführt werden, dass die Sumpftemperatur bei der Destillation bei mindestens 150°C bis 310°C, bevorzugt mindestens 160 bis 230°C liegt. Der zur Durchführung der Destillation notwendige Druck liegt bei 1 bis 1000 mbar, bevorzugt bei 5 bis 100 mbar.

30 Die Kohlensäurediarylester hergestellt nach dem bevorzugten Verfahren mittels Phosgen zeichnen sich durch eine sehr hohe Reinheit mit GC-Reinheiten (cool on column-Methode) von mindestens 99,99 %, bevorzugt mindestens 99,9925 %, ganz besonders bevorzugt mindestens 99,995 %, und einem extrem guten Umesterungsverhalten aus, so dass ein Polycarbonat in exzellenter Qualität hergestellt werden kann.

Das Carbonatbildungsreagenz, welches nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat eingesetzt wird, ist charakterisiert durch einen Gehalt von

- mindestens 99,9 %, bevorzugt mindestens 99,95 %, besonders bevorzugt mindestens 99,97 % (Nachweis per cool-on-column-GC-Methode), eines Diarylcarbonats der allgemeinen Formel $\text{ArO}(\text{C}=\text{O})\text{OAr}$, das aus den Phenolen der Formel (I) oder (II) hergestellt wird, wobei Diphenylcarbonat besonders bevorzugt ist.
- 0,5 bis 500 ppm, bevorzugt 1 bis 300 ppm, besonders bevorzugt 2 bis 150 ppm, eines Hydroxyaromaten der allgemeinen Formel ArOH , bevorzugt der Formel (I) oder (II), wobei Phenol besonders bevorzugt ist.
- 2 bis 300 ppm, bevorzugt 4 bis 150 ppm, besonders bevorzugt 5 bis 100 ppm, von Arylurethanen der allgemeinen Formel $\text{ArO}(\text{C}=\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$. Wichtige Vertreter dieser Gruppe sind Dealkylierungsprodukte der als Katalysatoren eingesetzten Trialkylamine und Alkylpiperidine. Insbesondere Phenylpiperidylurethan ist hier zu nennen.
- 2 bis 100 ppm, bevorzugt 3 bis 80 ppm, besonders bevorzugt 4 bis 60 ppm, in Summe von (Methylaryl)arylcarbonaten $(\text{CH}_3\text{Ar}^1)\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{OAr}$. Beispiele für diese Gruppe sind o-, m- und p-Kresol sowie Kresylarylcarbonate und gemischte oder einheitliche Dikresylcarbonate. Mengenmäßig am wichtigsten sind die o-Kresolderivate. Es ist einerseits wichtig, ein möglichst kresolarmes Phenol, d.h. bevorzugt ein Phenol mit weniger als 300 ppm Kresolen, besonders bevorzugt mit weniger als 100 ppm Kresolen, einzusetzen. Außerdem ist es wichtig, bei Phosgenverfahren das Reaktionsgemisch frei von Alkylarylcarbonaten oder Dialkylcarbonaten zu halten oder zumindest nicht bei hohen Temperaturen diesen Substanzen auszusetzen, da ansonsten Kresolderivate entstehen können.
- Maximal 100 ppm, bevorzugt maximal 50 ppm, besonders bevorzugt maximal 25 ppm in Summe von Aryloxyarylcarbonsäurederivaten der allgemeinen Formel $\text{Ar}^2\text{O}-\text{Ar}^3\text{COOZ}^1$. Wichtige Vertreter sind die p- und vor allem die o-Phenoxybenzoesäurederivate und hier wiederum vor allem die Phenylester.
- Maximal 100 ppm, bevorzugt maximal 10 ppm, besonders bevorzugt maximal 5 ppm, in Summe von Hydroxyarylcarbonsäurederivaten der allgemeinen Formel $\text{Z}^2\text{O}-\text{Ar}^4\text{COOAr}$. Wichtige Vertreter sind die p- und vor allem die o-Hydroxybenzoesäurephenylester und ihrer Carbonate. Aufgrund des ähnlichen Siedepunkts ist die Trennung von Phenylsalicylat von Diphenylcarbonat destillativ besonders schwierig. Durch die Extraktion gemäß Schritt (b) kann es allerdings deutlich abgereichert werden.

- Maximal 10 ppm, bevorzugt maximal 5 ppm, besonders bevorzugt maximal 1 ppm, in Summe von o,o'-Biphenylencarbonat, Dibenzofuran und Biphenyldiolderivaten der Formel $Z^3OAr^5-Ar^5OZ^4$. Wichtige Vertreter sind die o,o'-, o,p'- und p,p'-Dihydroxybiphenyle, sowie deren Mono- und Diarylcarbonate. Um deren Gehalt zu minimieren ist es wichtig, ein möglichst biphenyldiolarms Phenol einzusetzen und während des Verfahrens oxidative Bedingungen wie z.B. die Gegenwart von Sauerstoff zu vermeiden. Dies kann durch dem Fachmann bekannte Verfahren wie z.B. Durchblasen oder Überleiten von Inertgasen, Entgasen der Eduktströme oder Zugabe von Reduktionsmitteln erreicht werden.
- Maximal 10 ppm, bevorzugt maximal 5 ppm, besonders bevorzugt maximal 1 ppm in Summe von Aryloxyhydroxyarylderivaten der allgemeinen Formel Ar^6OArOZ^5 . Wichtige Vertreter sind die o und p-Phenoxyphenole sowie deren Carbonate. Um deren Gehalt zu minimieren, ist es wichtig, ein möglichst phenoxyphenolarmes Phenol einzusetzen und während des Verfahrens oxidative Bedingungen, wie z.B. die Gegenwart von Sauerstoff, zu vermeiden. Dies kann durch dem Fachmann bekannte Verfahren wie z.B. Durchblasen oder Überleiten von Inertgasen, Entgasen der Eduktströme oder Zugabe von Reduktionsmitteln erreicht werden.
- Maximal 10 ppm, bevorzugt maximal 5 ppm, besonders bevorzugt maximal 1 ppm, in Summe von Halogenhydroxyaromatenderivaten der allgemeinen Formel $(X)_mAr^7OZ^6$. Wichtige Vertreter sind die o- und p-Halogenphenole, die 2,4- und 2,6-Dihalogenphenole sowie ihre Carbonate. Wichtig ist hierbei, die Verwendung eines chlorarmen und $(C=O)ClBr$ -armen Phosgens.
- Maximal 10 ppm, bevorzugt maximal 5 ppm, besonders bevorzugt maximal 1 ppm, in Summe von o-Arylencarbonat, von Dihydroxyaromaten und -derivaten der Formel $Ar(OZ^7)_2$. Bevorzugt wird deshalb zur Diphenylcarbonatsynthese ein Phenol eingesetzt, das weniger als 500 ppm, bevorzugt weniger als 200 ppm, besonders bevorzugt weniger als 100 ppm, Dihydroxybenzole enthält.
- Maximal 10 ppm, bevorzugt maximal 5 ppm, besonders bevorzugt maximal 1 ppm, von Alkylarylcarbonaten der allgemeinen Formel $ArO(C=O)OR^3$
- Maximal 10 ppm, bevorzugt maximal 5 ppm, besonders bevorzugt maximal 1 ppm in Summe von Ethern $ArOR^4$
- Maximal 5 ppm, bevorzugt maximal 3 ppm, besonders bevorzugt maximal 1 ppm, Chlorameisensäurearylester der allgemeinen Formel $Cl(C=O)OAr$. Chlorameisensäurephenylester ist als starker Inhibitor der Reaktion bekannt. Er kann durch ausreichend lange Nach-

reaktion sowie durch die bei der Extraktion gemäß Schritt (b) ablaufende Hydrolyse und anschließende Wasserdampfbehandlung und/oder Wasserdampfdestillation weitgehend entfernt werden.

- Jeweils maximal 1 ppm von Benzofuran-1,3-dion, Diphenyloxalat, p-Chlorbenzoat
- 5 • Maximal 10 ppm Gesamtgehalt an Chlor
- Jeweils maximal 1 ppm von Pb, Cu, Zn, Pd, Sn und Ti,

wobei Z^1 bis Z^7 jeweils unabhängig voneinander für eines oder mehrere Elemente der Gruppe -H, -Ar oder $-(C=O)OAr$,

- Ar, Ar^1 bis Ar^7 jeweils unabhängig voneinander für einen Arylrest, bevorzugt jeweils für einen
- 10 Phenylrest,

X für -Cl oder -Br

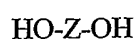
m für eine ganze Zahl von 1 bis 3 und

- R^1 bis R^4 jeweils unabhängig voneinander für einen linearen, zyklischen oder verzweigten Alkylrest mit 1-20 C-Atomen steht, wobei R^1 und R^2 zusammen einen Zyklus bilden können,
- 15 stehen.

Bevorzugt enthält das Carbonatbildungsreagenz keine weiteren organischen Verunreinigungen in einer Menge von mehr als 100 ppm und keine weiteren Elemente außer C, H, N, P, Cl und O im Maßstab von mehr als 5 ppm. Ggf. vorhandene Metalle sind besonders bevorzugt nur in Mengen von maximal 1 ppm enthalten.

- 20 Das Carbonatbildungsreagenz wird bei der Herstellung von Polycarbonat nach dem Schmelzeumesterungsverfahren durch Umsetzen wenigstens einer aromatischen Dihydroxyarylverbindung und des Carbonatbildungsreagenz, enthaltend ein Diarylcarbonat, in der Schmelze wenigstens in Gegenwart eines Katalysators eingesetzt. Das Schmelzeumesterungsverfahren ist grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannt. Die Durchführung des Verfahrens ist beispielsweise in WO
- 25 02/077067 beschrieben.

Für die Herstellung von Polycarbonaten sind geeignete Dihydroxyarylverbindungen solche der Formel



in denen Z ein aromatischer Rest mit 6 bis 30 C-Atomen ist, der einen oder mehrere aromatische Kerne enthalten kann, substituiert sein kann und aliphatische oder cycloaliphatische Reste bzw. Alkylaryle oder Heteroatome als Brückenglieder enthalten kann.

Beispiele für Dihydroxyarylverbindungen sind: Dihydroxybenzole, Dihydroxydiphenyle, Bis-
5 (hydroxyphenyl)-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-aryle, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, 1,1'-Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole, sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen.

Bevorzugte Dihydroxyarylverbindungen sind beispielsweise: Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl,
10 Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-diphenyl-methan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenyl-ethan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-(1-naphthyl)-ethan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-(2-naphthyl)-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenyl-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-hexa-
15 fluor-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methyl-butan, 2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methyl-butan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-4-methyl-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan, 1,3-Bis-[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]-benzol, 1,1'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3-diisopropyl-benzol, 1,1'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-4-diisopropyl-benzol, 1,3-Bis-[2-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-propyl]-benzol, Bis-(4-hydroxyphenyl)-ether, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfid, Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon und 2,2',3,3'-Tetrahydro-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobi-[1H-inden]-5,5'-diol.

Besonders bevorzugte Dihydroxyarylverbindungen sind: Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bis-
25 (4-hydroxyphenyl)-diphenyl-methan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenyl-ethan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-(1-naphthyl)-ethan, Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-(2-naphthyl)-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan, 1,1'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3-diisopropyl-benzol und 1,1'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-4-diisopropyl-benzol.

30 Ganz besonders bevorzugt sind: 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan.

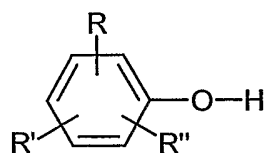
Es können sowohl eine Dihydroxyarylverbindung unter Bildung von Homopolycarbonaten als auch mehrere Dihydroxyarylverbindungen unter Bildung von Copolycarbonaten verwendet werden.

Anstelle der monomeren Dihydroxyarylverbindungen können auch niedermolekulare, überwiegend OH-endgruppengestoppte Oligocarbonate als Ausgangsverbindung eingesetzt werden.

Die Dihydroxyarylverbindungen können auch mit Restgehalten der Monohydroxyarylverbindungen, aus denen sie hergestellt wurden, bzw. die niedermolekularen Oligocarbonate mit Restgehalten der Monohydroxyarylverbindungen, die bei der Herstellung der Oligomeren abgespalten wurden, eingesetzt werden. Die Gehalte können bis zu 20 %, vorzugsweise 10 %, besonders bevorzugt bis 5 % und ganz besonders bevorzugt bis zu 2 % betragen.

Bezogen auf die Dihydroxyarylverbindung werden das Diphenylcarbonat mit 1,02 bis 1,30 Mol, bevorzugt mit 1,04 bis 1,25 Mol, besonders bevorzugt mit 1,06 bis 1,22 Mol, ganz besonders bevorzugt mit 1,06 bis 1,20 Mol pro Mol Dihydroxyarylverbindung eingesetzt.

Zur Beeinflussung bzw. Veränderung der Endgruppen kann zusätzlich eine Monohydroxyarylverbindung eingesetzt werden, die nicht zur Herstellung des verwendeten Diphenylcarbonats benutzt wurde. Sie wird durch folgende allgemeine Formel dargestellt:



wobei R, R' und R'' unabhängig voneinander H, gegebenenfalls verzweigtes C₁-C₃₄ Alkyl/Cycloalkyl, C₇-C₃₄-Alkylaryl oder C₆-C₃₄-Aryl darstellen. R kann auch -COO-R''' bedeuten, wobei R''' H, gegebenenfalls verzweigtes C₁-C₃₄ Alkyl/Cycloalkyl, C₇-C₃₄-Alkylaryl oder C₆-C₃₄-Aryl sein kann. In diesem speziellen Fall kann R nicht H sein, wohl aber R' und R''.

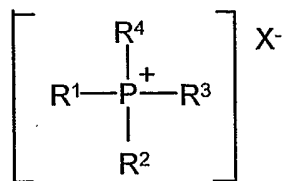
Solche Monohydroxyarylverbindungen sind beispielsweise: 1-, 2- oder 3-Methylphenol, 2,4-Dimethylphenol, 4-Ethylphenol, 4-n-Propylphenol, 4-iso-Propylphenol, 4-n-Butylphenol, 4-iso-Butylphenol, 4-tert-Butylphenol, 4-n-Pentylphenol, 4-n-Hexylphenol, 4-iso-Octylphenol, 4-n-Nonylphenol, 3-Pentadecylphenol, 4-Cyclohexylphenol, 4-(1-Methyl-1-phenylethyl)-phenol, 4-Phenylphenol, 4-Phenoxyphenol, 4-(1-Naphthyl)-phenol, 4-(2-Naphthyl)-phenol, 4-Tritylphenol, Methylsalicylat, Ethylsalicylat, n-Propylsalicylat, iso-Propylsalicylat, n-Butylsalicylat, iso-Butylsalicylat, tert-Butylsalicylat, Phenylsalicylat und Benzylsalicylat.

Bevorzugt sind 4-tert-Butylphenol, 4-iso-Octylphenol und 3-Pentadecylphenol.

Dabei ist eine Monohydroxyarylverbindung zu wählen, deren Siedepunkt über dem der Monohydroxyarylverbindung liegt, die zur Herstellung des verwendeten Diarylcarbonates eingesetzt wird. Die Monohydroxyarylverbindung kann zu jedem Zeitpunkt im Reaktionsverlauf zugegeben werden. Sie wird bevorzugt zu Beginn der Reaktion zugegeben oder aber auch an beliebiger Stelle im Verfahrensverlauf. Der Anteil an freier Monohydroxyarylverbindung kann 0,2 – 20 Mol %, bevorzugt 0,4 – 10 Mol %, bezogen auf die Dihydroxyarylverbindung, betragen.

Die Endgruppen können auch durch Mitverwendung eines Diarylcarbonates, dessen Basis-Monohydroxyarylverbindung einen höheren Siedepunkt als die Basis-Monohydroxyarylverbindung des hauptsächlich eingesetzten Diarylcarbonates hat, verändert werden. Auch hierbei kann das Diarylcarbonat zu jedem Zeitpunkt im Reaktionsverlauf zugegeben werden. Es wird bevorzugt zu Beginn der Reaktion zugegeben oder aber auch an beliebiger Stelle im Verfahrensverlauf. Der Anteil des Diarylcarbonates mit der höher siedenden Basis-Monohydroxyarylverbindung an der gesamt eingesetzten Diarylcarbonatmenge kann 1 – 40 Mol %, bevorzugt 1 – 20 Mol % und besonders bevorzugt 1 – 10 Mol % betragen.

Als Katalysatoren werden im Schmelzumesterungsverfahren zur Herstellung von Polycarbonaten die in der Literatur bekannten basischen Katalysatoren wie beispielsweise Alkali- und Erdalkali-hydroxyde und -oxyde, aber auch Ammonium- oder Phosphoniumsalze, im Folgenden als Oniumsalze bezeichnet, eingesetzt. Bevorzugt werden bei der Synthese Oniumsalze, besonders bevorzugt Phosphoniumsalze eingesetzt. Phosphoniumsalze im Sinne der Erfindung sind solche der allgemeinen Formel:



wobei R^{1-4} dieselben oder verschiedene C_1 - C_{10} -Alkyle, C_6 - C_{14} -Aryle, C_7 - C_{15} -Arylalkyle oder C_5 - C_6 -Cycloalkyle, bevorzugt Methyl oder C_6 - C_{14} -Aryle, besonders bevorzugt Methyl oder Phenyl sein können, und X^- ein Anion wie Hydroxyd, Sulfat, Hydrogensulfat, Hydrogencarbonat, Carbonat oder ein Halogenid, bevorzugt Chlorid oder ein Alkylat bzw. Arylat der Formel -OR sein kann, wobei R ein C_6 - C_{14} -Aryl, C_7 - C_{15} -Arylalkyl oder C_5 - C_6 -Cycloalkyl, bevorzugt Phenyl sein kann.

Bevorzugte Katalysatoren sind Tetraphenylphosphoniumchlorid, Tetraphenylphosphoniumhydroxid und Tetraphenylphosphoniumphenolat, besonders bevorzugt ist Tetraphenylphosphoniumphenolat.

5 Sie werden bevorzugt in Mengen von 10^{-8} bis 10^{-3} mol, bezogen auf 1 mol Dihydroxyarylverbindung, besonders bevorzugt in Mengen von 10^{-7} bis 10^{-4} mol, eingesetzt.

Weitere Katalysatoren können allein oder zusätzlich zu dem Oniumsalz als Cokatalysator verwendet werden, um die Geschwindigkeit der Polykondensation zu erhöhen.

10 Dazu gehören die alkalisch wirkenden Salze von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen, wie Hydroxyde, Alkoxyde und Aryloxyde von Lithium, Natrium und Kalium, vorzugsweise Hydroxyde, Alkoxyde oder Aryloxyde von Natrium. Am meisten bevorzugt sind Natriumhydroxyd und Natriumphenolat, sowie auch das Dinatriumsalz des 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan.

15 Die Mengen der alkalisch wirkenden Salze von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen allein oder als Cokatalysator können im Bereich von 1 bis 500 ppb, vorzugsweise 5 bis 300 ppb und am meisten bevorzugt 5 bis 200 ppb liegen, jeweils berechnet als Natrium und bezogen auf zu bildendes Polycarbonat.

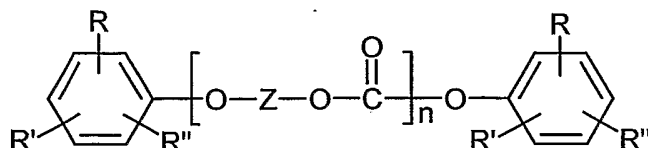
Die alkalisch wirkenden Salze von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen können schon bei der Herstellung der Oligocarbonate, das heißt zu Beginn der Synthese, eingesetzt oder aber auch erst vor der Polykondensation zugemischt werden, um unerwünschte Nebenreaktionen zu unterdrücken.

20 Weiter besteht auch die Möglichkeit, ergänzende Mengen Oniumkatalysatoren des gleichen Typs oder eines anderen vor der Polykondensation zuzugeben.

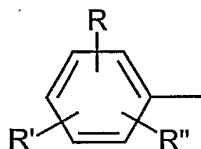
Die Zugabe der Katalysatoren erfolgt in Lösung, um bei der Dosierung schädliche Überkonzentrationen zu vermeiden. Die Lösungsmittel sind system- und verfahrensinhärente Verbindungen wie beispielsweise Dihydroxyarylverbindungen, Diarylcarbonate oder Monohydroxyarylverbindungen.
25 Besonders bevorzugt sind Monohydroxyarylverbindungen, weil dem Fachmann geläufig ist, dass sich die Dihydroxyarylverbindungen und Diarylcarbonate bei schon leicht erhöhten Temperaturen, insbesondere unter Katalysatoreinwirkung, leicht verändern und zersetzen. Hierunter leiden die Polycarbonatqualitäten. Beim technisch bedeutsamen Umesterungsverfahren zur Herstellung von Polycarbonat ist die bevorzugte Verbindung Phenol. Phenol bietet sich auch deshalb schon

zwingend an, weil der vorzugsweise benutzte Katalysator Tetraphenylphosphoniumphenolat bei der Herstellung als Mischkristall mit Phenol isoliert wird.

Die thermoplastischen Polycarbonate sind durch die Formel



- 5 beschrieben. Die Klammer bezeichnet eine sich n-mal wiederholende Struktureinheit, wobei Z wie oben definiert ist.



ist in diesem Fall als ganze Gruppe auch H.

- Die Polycarbonate haben einen äußerst geringen Gehalt von Kationen und Anionen von jeweils
 10 maximal 60 ppb, bevorzugt maximal 40 ppb und besonders bevorzugt maximal 20 ppb (als Na-Kation berechnet), wobei als Kationen solche von Alkali- und Erdalkalimetallen vorliegen, welche beispielsweise als Verunreinigung aus den verwendeten Rohstoffen und den Phosphonium- und Ammoniumsalzen stammen können. Weitere Ionen wie Fe-, Ni-, Cr-, Zn-, Sn, Mo-, Al-Ionen und ihre Homologen können in den Rohstoffen enthalten sein oder durch Abtrag oder Korrosion aus
 15 den Werkstoffen der benutzten Anlage stammen. Der Gehalt dieser Ionen ist in der Summe maximal 2 ppm, bevorzugt maximal 1 ppm und besonders bevorzugt maximal 0,5 ppm.

Als Anionen liegen solche von anorganischen Säuren und von organischen Säuren in äquivalenten Mengen vor (z.B. Chlorid, Sulfat, Carbonat, Phosphat, Phosphit, Oxalat).

- Angestrebt werden also geringste Mengen, die nur durch Verwendung reiner Rohstoffe erreicht
 20 werden können. Derart reine Rohstoffe sind z.B. nur nach Reinigungsverfahren wie Umkristallisieren, Destillieren, Umfällen mit Wäschen erhältlich.

Die erhaltenen Gewichtsmittel der Molekulargewichte (M_w) betragen 15.000 bis 40.000, bevorzugt 17.000 bis 36.000, besonders bevorzugt 17.000 bis 34.000 g/mol, wobei M_w über die relative

Viskosität nach der Mark-Houwink Korrelation (J. M. G. Cowie, Chemie und Physik der synthetischen Polymeren, Vieweg Lehrbuch, Braunschweig/Wiesbaden, 1997, Seite 235) bestimmt wird.

Die Polycarbonate können gezielt verzweigt werden. Geeignete Verzweiger sind die für die Polycarbonatherstellung bekannten Verbindungen mit drei und mehr funktionellen Gruppen, vorzugsweise solche mit drei oder mehr Hydroxylgruppen.

Einige der verwendbaren Verbindungen mit drei oder mehr phenolischen Hydroxylgruppen sind beispielsweise Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis-(4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol und Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan.

Einige der sonstigen trifunktionellen Verbindungen sind: 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

Bevorzugte Verzweiger sind: 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol und 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan.

Die Verzweiger werden in Mengen von 0,02 bis 3,6 Mol%, bezogen auf die Dihydroxyarylverbindung, eingesetzt.

Das Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat nach dem Umesterungsverfahren kann diskontinuierlich oder auch kontinuierlich gestaltet werden. Nachdem die Dihydroxyarylverbindungen und das Diphenylcarbonat, ggf. mit weiteren Verbindungen, als Schmelze vorliegen, wird in Gegenwart geeigneter Katalysatoren die Umsetzung gestartet. Der Umsatz bzw. das Molekulargewicht wird bei steigenden Temperaturen und fallenden Drücken in geeigneten Apparaten und Vorrichtungen durch Abführen der sich abspaltenden Monohydroxyarylverbindung solange erhöht, bis der angestrebte Endzustand erreicht ist. Durch Wahl des Verhältnisses Dihydroxyarylverbindung zu Diphenylcarbonat, der durch Wahl der Verfahrensweise bzw. Anlage zur Herstellung des Polycarbonats gegebenen Verlustrate des Diphenylcarbonats über die Brüden und ggf. zugesetzter Verbindungen, wie beispielsweise einer höhersiedenden Monohydroxyarylverbindung, werden die Endgruppen in Art und Konzentration geprägt.

Bezüglich der Art und Weise, in welcher Anlage und nach welcher Verfahrensweise der Prozess ausgeführt wird, gibt es keine Limitierung und Einschränkung.

Weiter gibt es keine spezielle Limitierung und Einschränkung bezüglich der Temperaturen, der Drücke und der verwendeten Katalysatoren, um die Schmelzeumesterungsreaktion zwischen der Dihydroxyarylverbindung und dem Diphenylcarbonat, ggf. auch anderer zugesetzter Reaktanten durchzuführen. Jede Bedingung ist möglich, solange die gewählten Temperaturen, Drücke und Katalysatoren eine Schmelzeumesterung unter entsprechend schneller Entfernung der abgespaltenen Monohydroxyarylverbindung ermöglichen.

Die Temperaturen über den gesamten Prozess liegen bei 180 bis 330 °C, die Drücke bei 15 bar absolut bis 0,01 mbar absolut.

Meist wird eine kontinuierliche Verfahrensweise gewählt, weil es vorteilhaft für die Produktqualität ist.

Vorzugsweise ist das kontinuierliche Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Dihydroxyarylverbindungen mit dem Diphenylcarbonat, ggf. auch anderer zugesetzter Reaktanten, unter Verwendung von Katalysatoren, nach einer Vorkondensation ohne Abtrennen der gebildeten Monohydroxyarylverbindung in sich dann daran anschließenden mehreren Reaktions-Verdampfer-Stufen bei schrittweise steigenden Temperaturen und schrittweise fallenden Drücken das Molekulargewicht bis zur gewünschten Größe aufgebaut wird.

Die für die einzelnen Reaktions-Verdampfer-Stufen geeigneten Vorrichtungen, Apparate und Reaktoren sind entsprechend dem Verfahrensverlauf Wärmetauscher, Entspannungsapparate, Abscheider, Kolonnen, Verdampfer, Rührbehälter und Reaktoren oder sonstige käufliche Apparate, welche die nötige Verweilzeit bei ausgewählten Temperaturen und Drücken bereitstellen. Die gewählten Vorrichtungen müssen den nötigen Wärmeeintrag ermöglichen und so konstruiert sein, dass sie den kontinuierlich wachsenden Schmelzviskositäten gerecht werden.

Alle Vorrichtungen sind über Pumpen, Rohrleitungen und Ventilen miteinander verbunden. Die Rohrleitungen zwischen allen Einrichtungen sollten selbstverständlich so kurz wie möglich sein und die Krümmungen der Leitungen so gering wie möglich gehalten werden, um unnötig verlängerte Verweilzeiten zu vermeiden. Dabei sind die äußeren, das heißt technischen Rahmenbedingungen und Belange für Montagen chemischer Anlagen zu berücksichtigen.

Zur Durchführung des Verfahrens nach einer bevorzugten kontinuierlichen Verfahrensweise können die Reaktionspartner entweder gemeinsam aufgeschmolzen oder aber die feste Dihydroxyarylverbindung in der Diphenylcarbonatschmelze oder das feste Diphenylcarbonat in der Schmelze

- der Dihydroxyarylverbindung gelöst werden oder beide Rohstoffe werden als Schmelze, bevorzugt direkt aus der Herstellung, zusammengeführt. Die Verweilzeiten der getrennten Schmelzen der Rohstoffe, insbesondere die der Schmelze der Dihydroxyarylverbindung, werden so kurz wie möglich eingestellt. Das Schmelzegemisch kann dagegen wegen des im Vergleich zu den einzelnen
- 5 Rohstoffen erniedrigten Schmelzpunktes des Rohstoffgemisches bei entsprechend niedrigeren Temperaturen ohne Qualitätseinbußen länger verweilen.

- Danach wird der Katalysator, vorzugsweise in Phenol gelöst, zugemischt und die Schmelze auf die Reaktionstemperatur erhitzt. Diese beträgt zu Beginn des technisch bedeutsamen Prozesses zur Herstellung von Polycarbonat aus 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und Diphenylcarbonat 180
- 10 bis 220 °C, vorzugsweise 190 bis 210 °C, ganz besonders bevorzugt 190 °C. Bei Verweilzeiten von 15 bis 90 min, vorzugsweise 30 bis 60 min, wird das Reaktionsgleichgewicht eingestellt, ohne dass die gebildete Hydroxyarylverbindung entnommen wird. Die Reaktion kann bei Atmosphärendruck, aber aus technischen Gründen auch bei Überdruck gefahren werden. Der bevorzugte Druck in technischen Anlagen beträgt 2 bis 15 bar absolut.

- 15 Das Schmelzegemisch wird in eine erste Vakuumkammer, deren Druck auf 100 bis 400 mbar, vorzugsweise auf 150 bis 300 mbar eingestellt wird, entspannt und direkt danach in einer geeigneten Vorrichtung bei gleichem Druck wieder auf die Eintrittstemperatur erhitzt. Bei dem Entspannungsvorgang wird die entstandene Hydroxyarylverbindung mit noch vorhandenen Monomeren verdampft. Nach einer Verweilzeit von 5 bis 30 min in einer Sumpfvorlage ggf. mit
- 20 Umpumpung bei gleichem Druck und gleicher Temperatur wird das Reaktionsgemisch in eine zweite Vakuumkammer, deren Druck 50 bis 200 mbar, vorzugsweise 80 bis 150 mbar beträgt, entspannt und direkt danach in einer geeigneten Vorrichtung bei gleichem Druck auf eine Temperatur von 190 bis 250°C, bevorzugt 210 bis 240°C, besonders bevorzugt 210 bis 230°C, erwärmt. Auch hierbei wird die entstandene Hydroxyarylverbindung mit noch vorhandenen
- 25 Monomeren verdampft. Nach einer Verweilzeit von 5 bis 30 min in einer Sumpfvorlage, ggf. mit Umpumpung, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur wird das Reaktionsgemisch in eine dritte Vakuumkammer, deren Druck 30 bis 150 mbar, vorzugsweise 50 bis 120 mbar beträgt, entspannt und direkt danach in einer geeigneten Vorrichtung bei gleichem Druck auf eine Temperatur von 220 bis 280°C, bevorzugt 240 bis 270°C, besonders bevorzugt 240 bis 260°C,
- 30 erwärmt. Auch hierbei wird die entstandene Hydroxyarylverbindung mit noch vorhandenen Monomeren verdampft. Nach einer Verweilzeit von 5 bis 20 min in einer Sumpfvorlage ggf. mit Umpumpung bei gleichem Druck und gleicher Temperatur wird das Reaktionsgemisch in eine weitere Vakuumkammer, deren Druck bei 5 bis 100 mbar, bevorzugt 15 bis 100 mbar, besonders bevorzugt 20 bis 80 mbar beträgt, entspannt und direkt danach in einer geeigneten Vorrichtung bei

gleichem Druck auf eine Temperatur von 250 bis 300°C, vorzugsweise 260 bis 290°C, besonders bevorzugt 260 bis 280°C, erwärmt. Auch hierbei wird die entstandene Hydroxyarylverbindung mit noch vorhandenen Monomeren verdampft.

- 5 Die Zahl dieser Stufen, hier beispielhaft 4, kann zwischen 2 und 6 variieren. Die Temperaturen und Drucke sind bei Änderung der Stufigkeit entsprechend anzupassen, um vergleichbare Resultate zu erhalten. Die in diesen Stufen erreichte rel. Viskosität des oligomeren Carbonats liegt bei 1,04 bis 1,20, bevorzugt 1,05 bis 1,15, besonders bevorzugt 1,06 bis 1,10.

- 10 Das Oligocarbonat wird nach einer Verweilzeit von 5 bis 20 min in einer Sumpfvorlage ggf. mit Umpumpung bei gleichem Druck und gleicher Temperatur wie in der letzten Flash-/Verdampferstufe in einen Scheiben- oder Korbreaktor gefördert und bei 250 bis 310 °C, bevorzugt 250 bis 290°C, besonders bevorzugt 250 bis 280°C, bei Drücken von 1 bis 15 mbar, vorzugsweise 2 bis 10 mbar, bei Verweilzeiten von 30 bis 90 min, vorzugsweise 30 bis 60 min, weiter aufkondensiert. Das Produkt erreicht eine relative Viskosität von 1,12 bis 1,28, bevorzugt 1,13 bis 1,26, besonders bevorzugt 1,13 bis 1,24.

- 15 Die diesen Reaktor verlassende Schmelze wird in einem weiteren Scheiben- oder Korbreaktor auf die gewünschte Endviskosität bzw. das Endmolekulargewicht gebracht. Die Temperaturen betragen 270 bis 330°C, bevorzugt 280 bis 320°C, besonders bevorzugt 280 bis 310°C, der Druck 0,01 bis 3 mbar, vorzugsweise 0,2 bis 2 mbar, bei Verweilzeiten von 60 bis 180 min, vorzugsweise 75 bis 150 min. Die rel. Viskositäten werden auf das für die vorgesehene Anwendung nötige
20 Niveau eingestellt und betragen 1,18 bis 1,40, bevorzugt 1,18 bis 1,36, besonders bevorzugt 1,18 bis 1,34. Die Funktion der beiden Korbreaktoren kann auch in einem Korbreaktor zusammengefasst werden.

- 25 Die Brüden aus allen Verfahrensstufen werden unmittelbar abgeleitet, gesammelt und aufgearbeitet. Diese Aufarbeitung erfolgt in der Regel destillativ, um hohe Reinheiten der rückgewonnenen Stoffe zu erreichen. Dies kann beispielsweise gemäß DE-A 10 100 404 erfolgen. Eine Rückgewinnung und Isolierung der abgespaltenen Monohydroxyarylverbindung in reiner Form ist aus ökonomischer und ökologischer Sicht selbstverständlich. Die Monohydroxyarylverbindung kann direkt zur Herstellung einer Dihydroxyarylverbindung oder eines Diarylcarbonats verwendet werden.

- 30 Die Scheiben- oder Korbreaktoren zeichnen sich dadurch aus, dass sie bei hohen Verweilzeiten eine sehr große, sich ständig erneuernde Oberfläche am Vakuum bereitstellen. Die Scheiben- oder Korbreaktoren sind entsprechend den Schmelzviskositäten der Produkte geometrisch ausgebildet.

Geeignet sind beispielsweise Reaktoren, wie sie in der EP-A 1 253 163, oder Zweiwellenreaktoren, wie sie in der WO-A 99/28 370 beschrieben sind.

Die Oligocarbonate, auch sehr niedermolekulare, und die fertigen Polycarbonate werden in der Regel mittels Zahnradpumpen, Schnecken unterschiedlichster Bauart oder Verdrängerpumpen
5 spezieller Bauart gefördert.

Weiterhin kann das erhaltene Polycarbonat zur Veränderung von Eigenschaften mit weiteren, üblichen Additiven und Zusatzstoffen (z. B. Hilfs- und Verstärkungsstoffe) versehen werden. Der Zusatz von Additiven und Zuschlagstoffen dient der Verlängerung der Nutzungsdauer (z.B. Hydrolyse- oder Abbaustabilisatoren), der Verbesserung der Farbstabilität (z.B. Thermo- und UV-
10 Stabilisatoren), der Vereinfachung der Verarbeitung (z.B. Entformer, Fließhilfsmittel), der Verbesserung der Gebrauchseigenschaften (z.B. Antistatika), der Verbesserung des Flammenschutzes, der Beeinflussung des optischen Eindrucks (z.B. organische Farbmittel, Pigmente) oder der Anpassung der Polymereigenschaften an bestimmte Belastungen (Schlagzähmodifikatoren, fein zerteilte Mineralien, Faserstoffe, Quarzmehl, Glas- und Kohlenstofffasern).

15 Diese Additive und Zuschlagstoffe können einzeln oder in beliebigen Mischungen oder mehreren verschiedenen Mischungen der Polymerschmelze zugesetzt werden und zwar direkt bei der Isolierung des Polymeren oder aber nach Aufschmelzung von Granulat in einem sogenannten Compoundierungsschritt.

Beispiele**Bestimmung der Zusammensetzung des Carbonatbildungsreagenz:**

- Der Gehalt an Verunreinigungen wird per Gaschromatographie (GC) ermittelt. Um die Zersetzung von DPC zu vermeiden wird für die Bestimmung von DPC und des Phenolgehalts die cool-on-column-Methode verwendet. Metallbestimmungen erfolgen per ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy)..

Bestimmung der relativen Viskosität:

Die relative Lösungsviskosität wurde in Dichlormethan bei einer Konzentration von 5 g/l bei 25°C bestimmt.

10 **Bestimmung des Anteils an phenolischen OH-Gruppen:**

Der Gehalt an phenolischem OH wird durch IR-Messung erhalten. Zu diesem Zweck wird eine Differenzmessung von einer Lösung aus 2 g Polymer in 50 ml Dichlormethan gegenüber reinem Dichlormethan vermessen und die Extinktionsdifferenz bei 3582 cm^{-1} bestimmt.

Bestimmung der Farbzahl:

- 15 Die Farbzahl wurde als Differenz der Extinktion bei 420 nm und 700 nm in Dichlormethan bei einer Konzentration von 2,4 g/50 ml und einer Schichtdicke von 10 cm ermittelt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Vergleichsbeispiel 1

- In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Vigreuxkolonne (30 cm, verspiegelt) mit Brücke wurden 0,5 mol Bisphenol A, 0,55 mol Diphenylcarbonat und 0,002 mol Tetraphenylphosphoniumphenolat eingewogen. Gleichzeitig wurden 5 ppm o,o'-Biphenylencarbonat bezogen auf Diphenylcarbonat zugesetzt. Die Apparatur wurde durch Anlegen von Vakuum und Spülen mit Stickstoff (dreimal) vom Luftsauerstoff befreit und das Gemisch bei 150°C aufgeschmolzen. Die Temperatur wurde auf 190°C erhöht und das entstehende Phenol über 20 Minuten abdestilliert. Dann wurde der Druck auf 100 mbar geregelt und weitere 20 Minuten das entstehende Phenol abdestilliert. In 10 Minuten wurde die Temperatur auf 235°C erhöht und 15 Minuten das entstehende Phenol abdestilliert. Dann wurde innerhalb von 5 Minuten das Vakuum auf 60 mbar erhöht und die Temperatur 15 Minuten gehalten, bevor sie innerhalb von 10 Minuten auf 250°C erhöht wurde. Bei 250°C wurde über 15 Minuten das Phenol abdestilliert und dann innerhalb von 10 Minuten das Vakuum auf 5 mbar reduziert. Nach weiteren 15 Minuten

wurde innerhalb von 10 Minuten auf 280°C erhöht. Nach wiederum 15 Minuten wurde das Vakuum auf 0,5 mbar reduziert und weitere 15 Minuten gerührt. Dann erhöhte man in 10 Minuten auf 300°C und destillierte weitere 30 Minuten das entstehende Phenol ab. Das Polycarbonat zeigte eine rosa Farbe.

5 Vergleichsbeispiel 2 – 12

Durchführung wie in Beispiel 1. Statt 5 ppm o,o'-Biphenylencarbonat bezogen auf Diphenylcarbonat wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Verunreinigungen bezogen auf Diphenylcarbonat zugesetzt.

Beispiel 1

- 10 In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer, Innenthermometer und Vigreuxkolonne (30 cm, verspiegelt) mit Brücke wurden 0,5 mol Bisphenol A, 0,55 mol Diphenylcarbonat und 0,002 mol Tetraphenylphosphoniumphenolat eingewogen. Das eingesetzte Diphenylcarbonat enthielt 0,5 ppm Phenylsalicylat, 0,5 ppm o-Phenoxybenzoesäure, 2 ppm Phenyl-o-phenoxybenzoat, 98 ppm Phenylpiperidinurethan, kleiner 1 ppm Chlorameisensäurephenylester, 47 ppm o-Kresylphenyl-
- 15 carbonat und kleiner 1 ppm Chlor. Die Apparatur wurde durch Anlegen von Vakuum und Spülen mit Stickstoff (dreimal) vom Luftsauerstoff befreit und das Gemisch bei 150°C aufgeschmolzen. Die Temperatur wurde auf 190°C erhöht und das entstehende Phenol über 30 Minuten abdestilliert. Dann wurde der Druck auf 100 mbar geregelt und weitere 20 Minuten das entstehende
- 20 Phenol abdestilliert. In 10 Minuten wurde die Temperatur auf 235°C erhöht und 15 Minuten das entstehende Phenol abdestilliert. Dann wurde innerhalb von 5 Minuten das Vakuum auf 60 mbar erhöht und die Temperatur 15 Minuten gehalten, bevor sie innerhalb von 10 Minuten auf 250°C erhöht wurde. Bei 250°C wurde über 15 Minuten das Phenol abdestilliert und dann innerhalb von 10 Minuten das Vakuum auf 5 mbar reduziert. Nach weiteren 15 Minuten wurde innerhalb
- 25 10 Minuten auf 280°C erhöht. Nach wiederum 15 Minuten wurde das Vakuum auf 0,5 mbar reduziert und weitere 15 Minuten gerührt. Dann erhöhte man in 10 Minuten auf 300°C und destillierte weitere 30 Minuten das entstehende Phenol ab.

Beispiel 2

- Aus einer Vorlage wurden 9000 kg/h Schmelzegemisch, bestehend aus 4600 kg Diphenylcarbonat/h (21473 mol/h), welches 0,5 ppm Phenylsalicylat, 0,5 ppm o-Phenoxybenzoesäure,
- 30 2 ppm Phenyl-o-phenoxybenzoat, 101 ppm Phenylpiperidinurethan, kleiner 1 ppm Chlorameisensäurephenylester, 37 ppm o-Kresylphenylcarbonat und kleiner 1 ppm Chlor enthielt, und 4400 kg Bisphenol A/h (19273 mol/h) unter Zusetzen von 0,2628 kg eines Phenoladdukts des Tetra-

phenylphosphoniumphenolats/h (0,771 mol/h) gelöst in 1,87 kg Phenol/h durch einen Wärmetauscher gepumpt, auf 190 °C erwärmt und durch eine Verweilkolonne bei 12000 mbar und 190°C geführt. Die mittlere Verweilzeit betrug 45 Minuten.

- Die Schmelze wurde dann über ein Entspannungsventil in einen unter 200 mbar stehenden Abscheider geleitet. Die abfließende Schmelze wurde in einem, ebenfalls unter 200 mbar stehenden, Fallfilmverdampfer wieder auf 190°C erwärmt und in einer Vorlage aufgefangen. Nach einer Verweilzeit von 20 Minuten wurde die Schmelze in die nächsten drei, gleichartig aufgebauten Stufen gepumpt. Die Bedingungen in der 2., 3. und 4. Stufe waren 100, 75 und 60 mbar; 220, 255 und 270°C sowie 20, 10 und 10 Minuten. Das entstandene Oligomere hatte eine rel. Viskosität von 1,068. Alle Brüden wurden über Druckregelungen in eine unter Vakuum stehende Kolonne geführt und als Kondensate abgeleitet.

Das Oligomer wurde in einem nachgeschalteten Korbreaktor bei 280°C und 7,0 mbar bei einer Verweilzeit von 45 Minuten zu einem höhermolekularen Oligomeren aufkondensiert. Die relative Viskosität betrug 1,134. Die Brüden wurden kondensiert.

- Das Oligomere wurde in einem weiteren Korbreaktor bei 295°C und 1,3 mbar auf eine relative Viskosität von 1,278 aufkondensiert. Als mittlere Verweilzeit wurden 130 Minuten ermittelt. Die Brüden werden hinter bzw. in der Vakuumanlage kondensiert. Die Gesamtverweilzeit betrug 274 Minuten.

Beispiel 3

- Durchführung wie in Beispiel 1. Statt 5 ppm o,o'-Biphenylencarbonat bezogen auf Diphenylcarbonat wurden 2000 ppm Phenylpiperidylurethan zugesetzt.

Tabelle 1

Beispiel	Verunreinigung	Relative Viskosität	Phenol. OH/ ppm	Farbzahl, Bemerkung
1	-	1,23	380	0,23
2	-	1,27	280	0,18
3	2000 ppm Phenylpiperidylurethan	1,20	460	0,23
Vgl. 1	5 ppm o,o'-Biphenylencarbonat	1,19	500	0,25 (Rosa!)
Vgl. 2	3 ppm (p-Phenoxyphenyl)phenylcarbonat	1,21	430	0,49
Vgl. 3	3 ppm o-Phenylencarbonat	1,16	670	0,35

Beispiel	Verunreinigung	Relative Viskosität	Phenol. OH/ ppm	Farbzahl, Bemerkung
Vgl. 4	10 ppm o,p-Bis(Phenoxycarboxyl)biphenyl	1,22	430	0,52
Vgl. 5	3 ppm (o-Phenoxyphenyl)(phenyl)carbonat	1,23	450	0,42
Vgl. 6	5 ppm Benzofuran-1,3-dion	1,24	380	0,65
Vgl. 7	10 ppm p-Chlorbenzoat	1,16	710	0,38
Vgl. 8	20 ppm Diphenyloxalat	1,15	650	0,33
Vgl. 9	30 ppm 2-Bromphenol	1,16	530	0,50
Vgl. 10	30 ppm 4-Bromphenol	1,16	480	0,51
Vgl. 11	50 ppm 2,6-Dibromphenol	1,17	380	0,43
Vgl. 12	80 ppm 4,6-Dibromphenol	1,16	900	0,63

Aus den Vergleichsbeispielen ist im Vergleich zum Beispiel 1 eindeutig ein negativer Effekt der zugesetzten Verunreinigungen entweder auf die Farbe des Polycarbonats oder auf den Molekulargewichtsaufbau zu erkennen. Beispiel 2 verdeutlicht, dass ein Schmelzepolycarbonat von exzellenter Farbe nach dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Verwendung des Carbonat-

5 bildungsreagenz erhalten werden kann. Beispiel 3 zeigt, dass es Verunreinigungen gibt, die keinen negativen Effekt besitzen.

Beispiel 4-7

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Carbonatbildungsreagenz enthaltend ein

10 Diphenylcarbonat wurde auf den Gehalt an Verunreinigungen analysiert, wobei die in Tabelle 2 und 3 gezeigten Ergebnisse erhalten wurden.

Tabelle 2

Substanz	Bsp. 4 Menge	Bsp. 5 Menge ^a	Bsp. 6 Menge	Bsp. 7 Menge
Diphenylcarbonat	>99,9%	n.g.	99,996%	n.g.
Phenol	13 ppm	3 / 4 ppm	12 ppm	n.g.
Phenyl-o-phenoxybenzoat	2 ppm	1/1 ppm	neg. (<1 ppm)	neg. (<1 ppm)
Phenylpiperidylurethan	359 ppm	150/190 ppm	19 ppm	64 ppm
o-Kresylphenylcarbonat	47 ppm	56/58 ppm	12 ppm	28 ppm

Substanz	Bsp. 4 Menge	Bsp. 5 Menge ^a	Bsp. 6 Menge	Bsp. 7 Menge
m-Kresylphenylcarbonat	neg. (< 1 ppm)	1 / 2 ppm	neg. (< 1 ppm)	neg. (< 1 ppm)
p-Kresylphenylcarbonat	neg. (< 1 ppm)	2/2 ppm	neg. (< 1 ppm)	neg. (< 1 ppm)
Chlorameisensäurephenylester	neg. (< 10 ppm)	n.g.	neg. (< 20 ppm)	neg. (< 10 ppm)
Salicylsäurephenylester	n.g.	n.g.	neg. (< 1 ppm)	neg. (< 1 ppm)

(n.g.= nicht gemessen, neg.= negativ, nicht nachweisbar),

^a: Doppelbestimmung

Für Beispiel 7 wurde der Metallgehalt bestimmt:

5 **Tabelle 3**

Metall	Bsp. 7 Menge
Li, Ba, Ca, Fe, Cr, Mn, Cu, Zn, Al, Ti, Si	jeweils neg. (< 1 ppm)
K, Pb, Sn, Pdl	jeweils neg. ($< 0,5$ ppm)
Na	0,1 ppm

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat nach dem Schmelzeumesterungsverfahren durch Umsetzen wenigstens einer aromatischen Dihydroxyarylverbindung und eines Carbonatbildungsreagenz in der Schmelze wenigstens in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass ein Carbonatbildungsreagenz eingesetzt wird, welches wenigstens enthält:
 - mindestens 99,9 % eines Diarylcarbonats der allgemeinen Formel $\text{ArO}(\text{C}=\text{O})\text{OAr}$
 - 0,5 bis 500 ppm eines Hydroxyaromaten der allgemeinen Formel ArOH
 - 2 bis 300 ppm von Arylurethanen der allgemeinen Formel $\text{ArO}(\text{C}=\text{O})\text{NR}^1\text{R}^2$
 - 10 - 2 bis 100 ppm in Summe von (Methylaryl)arylcarbonaten der allgemeinen Formel $(\text{CH}_3\text{Ar}^1)\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{OAr}$
 - maximal 100 ppm in Summe von (Aryloxy)arylcarbonsäurederivaten der allgemeinen Formel $\text{Ar}^2\text{O}-\text{Ar}^3\text{COOZ}^1$
 - maximal 100 ppm in Summe von Hydroxyarylcarbonsäurederivaten der allgemeinen Formel $\text{Z}^2\text{O}-\text{Ar}^4\text{COOAr}$
 - 15 - maximal 10 ppm in Summe von o,o'-Biphenylencarbonat, Dibenzofuran und Biphenyldiolderivaten der allgemeinen Formel $\text{Z}^3\text{OAr}^5-\text{Ar}^5\text{OZ}^4$
 - maximal 10 ppm in Summe von Aryloxyhydroxyarylderivaten der allgemeinen Formel $\text{Ar}^6\text{OArOZ}^5$
 - 20 - maximal 10 ppm in Summe von Halogenhydroxyaromatenderivaten der allgemeinen Formel $(\text{X})_m\text{Ar}^7\text{OZ}^6$
 - maximal 10 ppm in Summe von o-Arylencarbonat, von Dihydroxyaromaten und -derivaten der allgemeinen Formel $\text{Ar}(\text{OZ}^7)_2$
 - maximal 10 ppm von Alkylarylcarbonaten der allgemeinen Formel $\text{ArO}(\text{C}=\text{O})\text{OR}^3$
 - 25 - maximal 10 ppm in Summe von Ethern der allgemeinen Formel ArOR^4
 - maximal 5 ppm Chlorameisensäurearylester der allgemeinen Formel $\text{Cl}(\text{C}=\text{O})\text{OAr}$

- jeweils maximal 1 ppm von Benzofuran-1,3-dion, Diphenyloxalat und p-Chlorbenzoat
 - maximal 10 ppm Gesamtgehalt an Chlor
 - jeweils maximal 1 ppm von Pb, Cu, Zn, Pd, Sn und Ti,
- 5 wobei Z^1 bis Z^7 jeweils unabhängig voneinander für eines oder mehrere Elemente der Gruppe -H, -Ar oder $-(C=O)OAr$,
- Ar, Ar^1 bis Ar^7 jeweils unabhängig voneinander für einen Arylrest,
- X für -Cl oder -Br, m für eine ganze Zahl von 1 bis 3 und
- 10 R^1 bis R^4 jeweils unabhängig voneinander für einen linearen, zyklischen oder verzweigten Alkylrest mit 1-20 C-Atomen steht, wobei R^1 und R^2 ggf. zusammen einen Zyklus bilden, stehen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Carbonatbildungsreagenz hergestellt wird durch wenigstens die folgenden Schritte:
- 15 (a) Umsetzung einer alkalischen wässrigen Lösung einer Verbindung $ArOH$ mit einer Lösung von Phosgen in einem inerten organischen Lösungsmittel, ggf. in Gegenwart eines organischen Katalysators, wenigstens unter Bildung eines Diarylcarbonats
- (b) Mindestens einfache, vorzugsweise mehrfache, Extraktion des gemäß Schritt (a) erhaltenen Reaktionsgemisches mit einer wässrigen Lösung
- 20 (c) Behandlung des gemäß Schritt (b) erhaltenen organischen Extrakts, enthaltend das Lösungsmittel mit einer Restfeuchte von mindestens 0,5 Gew.%, mittels Destillation und/oder Wasserdampfdestillation unter Einleiten von Wasser oder Wasserdampf bei Temperaturen von 40 bis 180°C, bevorzugt 50 bis 150°C, besonders bevorzugt 60 bis 135°C.
- 25 (d) Destillative Reinigung der gemäß Schritt (c) erhaltenen Reaktionsmischung, welche ggf. eingeengt ist, wobei das Diarylcarbonat als Kopfprodukt oder im Seitenstrom abgenommen und mindestens 0,2, bevorzugt mindestens 0,3, besonders bevorzugt mindestens 0,5 Gew.% (bezogen auf die eingesetzte $ArOH$ -Masse) aus dem Sumpfprodukt entnommen wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Ar, Ar¹ bis Ar⁷ Phenyl, R³ und R⁴ einen linearen C₁-C₆-Alkylrest und R¹ und R² zusammen einen Piperidylrest darstellen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, dass das Carbonat-
- 5 bildungsreagenz enthält
- mindestens 99,95 % Diphenylcarbonat,
 - 0,5 bis 500 ppm Phenol,
 - 4 bis 150 ppm Phenylpiperidylurethan,
 - 3 bis 80 ppm in Summe von (Methylphenyl)phenylcarbonaten,
 - 10 - maximal 50 ppm Phenyl-o-Phenoxybenzoat,
 - maximal 10 ppm Phenylsalicylat,
 - maximal 5 ppm in Summe von o,o'-Biphenylencarbonat, Dibenzofuran und Biphenyldiolderivaten der Formel Z³OAr⁵-Ar⁵OZ⁴
 - 15 - maximal 5 ppm in Summe von Aryloxyhydroxyarylderivaten der Formel Ar⁶OArOZ⁵,
 - maximal 5 ppm in Summe von Halogenhydroxyaromatenderivaten der Formel (X)_mAr⁷OZ⁶,
 - maximal 5 ppm in Summe von o-Arylencarbonat, von Dihydroxyaromaten und -derivaten der Formel Ar(OZ⁷)₂
 - 20 - maximal 5 ppm von Alkylarylcarbonaten ArO(C=O)OR³,
 - maximal 5 ppm in Summe von Ethern ArOR⁴,
 - maximal 3 ppm Chlorameisensäurephenylester,
 - maximal 1 ppm jeweils von Benzofuran-1,3-dion, Diphenyloxalat, p-Chlorbenzoat,
 - maximal 10 ppm Gesamtgehalt an Chlor
 - 25 - maximal 1 ppm jeweils von Pb,Cu,Zn,Pd,Sn und Ti,

wobei Z^1 bis Z^7 jeweils unabhängig voneinander für eines oder mehrere Elemente der Gruppe -H, -Ar oder $-(C=O)OAr$,

Ar, Ar^1 bis Ar^7 jeweils unabhängig voneinander für einen Arylrest,

-X für -Cl oder -Br, m für eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 und

5 R^1 bis R^4 jeweils unabhängig voneinander für einen linearen, zyklischen oder verzweigten Alkylrest mit 1-20 C-Atomen steht, wobei R^1 und R^2 zusammen einen Zyklus bilden, stehen.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Phenol eingesetzt wird, welches maximal 100 ppm Kresole, maximal 10 ppm Dihydroxybiphenyle, maximal
10 10 ppm Phenoxyphenole und maximal 100 ppm Dihydroxybenzole enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/009162

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G64/30 C07C68/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 216 982 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG; BAYER AG) 26 June 2002 (2002-06-26) -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 November 2005

Date of mailing of the international search report

09/11/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lohner, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/009162

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 1216982	A	26-06-2002	CN	1359895 A		24-07-2002
			DE	10063296 A1		20-06-2002
			JP	2002193891 A		10-07-2002
			TW	583174 B		11-04-2004
			US	2002077446 A1		20-06-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/009162

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G64/30 C07C68/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 216 982 A (BAYER MATERIALSCIENCE AG; BAYER AG) 26. Juni 2002 (2002-06-26) -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. November 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/11/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lohner, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/009162

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 1216982	A	26-06-2002	CN	1359895 A	24-07-2002
			DE	10063296 A1	20-06-2002
			JP	2002193891 A	10-07-2002
			TW	583174 B	11-04-2004
			US	2002077446 A1	20-06-2002