

(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  
26. Januar 2006 (26.01.2006)

PCT

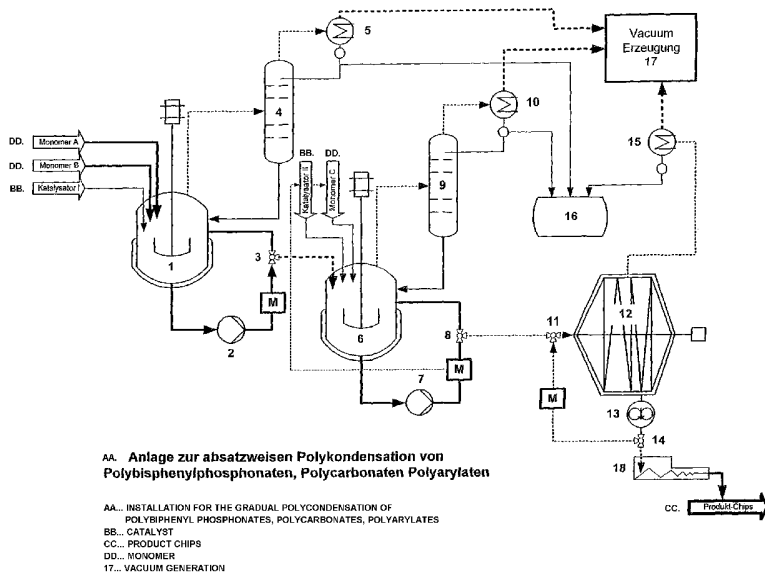
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2006/007966 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01J 19/18**, C08G 63/78
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/007171
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
2. Juli 2005 (02.07.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 034 708.5 17. Juli 2004 (17.07.2004) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Borsigallee 1, 60388 Frankfurt am Main (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KÄMPFF, Rudolf** [DE/DE]; Pfarrgasse 22, 63584 Gründau (DE).
- (74) Anwalt: **MEYER-DULHEUER & PARTNER**; Metzlerstrasse 27, 60594 Frankfurt am Main (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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR THE GRADUAL PRODUCTION OF POLYMERS USING MELT CONDENSATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ABSATZWEISEN HERSTELLUNG VON POLYMEREN DURCH SCHMELZEKONDENSATION



(57) Abstract: Disclosed are a method and a device for gradually producing high-molecular polyphosphonates, polysulfones, polyarylates, polyamides, polyarylene ethers, or polyetherketones by melt-condensing a monomer compound carrying hydroxyl groups, carboxyl groups, anhydride groups, phosphoric acid groups, phosphono groups, phosphonate groups, phosphino groups, phosphinate groups, carbonyl groups, sulfonyl groups, sulfonate groups, siloxane groups, or amino groups on its own or along with at least one diphenol, dialcohol, diamine, or a dicarbonate component. According to the invention, a) esterification or reesterification and precondensation are performed in an intermittently operated first reactor (1) in the presence of an esterification catalyst or reesterification catalyst; b) polycondensation is then optionally performed in an

intermittently operated intermediate reactor (6) by optionally adding one or several additional monomers, another catalyst, and additives until a predetermined polycondensation level or viscosity level has been attained; and finally c) condensation is continued in an intermittently operated final reactor (12) until the desired polycondensation level or viscosity level has been reached; and d) branching molecules comprising more than two functional groups are optionally added prior to or during esterification or re-esterification, prior to or during polycondensation optionally performed in the intermediate reactor, or prior to or during polycondensation performed in the final reactor. The dwell time in the reactors ranges between 5 minutes and 15 hours while the temperature is set to 180 to 300 °C in reactors (1) and (6) and to 240 to 400 °C in reactor (12), the pressure being continuously or gradually lowered from 2000 to 100 mbar in reactors (1) and (6) and to 100 to 0.01 mbar in reactor (12) by sucking off the vapors produced during condensation.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren und eine Vorrichtung zur absatzweisen Herstellung von hochmolekularen Polyphosphonaten, Polysulfonen, Polyarylaten, Polyamiden, Polyarylenethern oder Polyetherketonen durch Schmelzekondensation einer Hydroxyl-, Carboxyl-, Anhydrid-, Phosphorsäure-, Phosphono-, Phosphonat-, Phosphino-,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2006/007966 A1



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.

---

Phosphinat-, Carbonyl-, Sulfonyl-, Sulfonat-, Siloxan- oder Aminogruppen tragenden monomeren Verbindung mit sich selbst oder mit mindestens einem Diphenol, Dialkohol, Diamin oder einer Dicarbonatkomponente beschrieben, bei dem man: a) in einem absatzweise betriebenen ersten Reaktor (1) in Gegenwart eines Veresterungs- oder Umesterungskatalysators eine Veresterung oder Umesterung sowie eine Vorkondensation durchführt; b) dann gegebenenfalls in einem absatzweise betriebenen Zwischenreaktor (6), ggf. unter Zugabe eines oder mehrerer weiterer Monomere, eines weiteren Katalysators und Additiven eine Polykondensation bis zum Erreichen eines vorbestimmten Polykondensations- oder Viskositätsgrades vornimmt und schließlich c) in einem absatzweise betriebenen Endreaktor (12) die Kondensation bis zum Erreichen des gewünschten Polykondensations- oder Viskositätsgrades fortsetzt und d) gegebenenfalls Verzweigermoleküle, die mehr als zwei funktionelle Gruppen aufweisen, vor oder während der Veresterung oder Umesterung, vor oder während der gegebenenfalls im Zwischenreaktor durchgeführten Polykondensation oder vor oder während der im Endreaktor durchgeführten Polykondensation zusetzt, wobei man eine Verweilzeit in den Reaktoren zwischen 5 Minuten und 15 Stunden einhält, die Temperatur in den Reaktoren (1) und (6) auf 180 bis 300°C und im Reaktor (12) auf 240 bis 400°C einstellt und unter Absaugen der bei der Kondensation entstehenden Dämpfe den Druck in den Reaktoren (1) und (6) kontinuierlich oder stufenweise von 2.000 bis auf 100 mbar und im Reaktor (12) auf 100 bis 0,01 mbar absenkt.

## 5 Verfahren und Vorrichtung zur absatzweisen Herstellung von Polymeren durch Schmelzekondensation

10 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren und eine Vorrichtung zur absatzweisen Herstellung von hochmolekularen Polyphosphonaten, Polysulfonen, Polyarylaten, Polyamiden, Polyarylenethern oder Polyetherketonen durch Schmelzekondensation einer Hydroxyl-, Carboxyl-, Anhydrid-, Phosphorsäure-,  
15 Phosphono-, Phosphonat-, Phosphino-, Phosphinat-, Carbonyl-, Sulfonyl-, Sulfonat-, Siloxan- oder Aminogruppen tragenden monomeren Verbindung mit sich selbst oder mit mindestens einem Diphenol, Dialkohol, Diamin oder einer Dicarboxonatkomponente.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zum Herstellen von Polymeren  
20 und Copolymeren mit lang- oder kurzkettigen Einfach oder Mehrfachverzweigungen, die sternförmige, kammartige, strauchartige, baumartige oder dendrimerförmige Verzweigungsstrukturen in regelmäßiger oder statistischer Verteilung aufweisen.

25 Bei dem aus der DE 3 111 653 bekannten Verfahren zur Herstellung von Polyphosphonaten werden nach Vorschriften und Verfahren, wie sie im Labormaßstab üblich sind, aus Dihydroxy-diphenyl oder anderen Bisphenolen oder Phenylestern der Methylphosphonsäure in mehreren stufenweise ablaufenden Verfahrensschritten Polyphosphonate erzeugt. Beispiele zu anderen in Labor-  
30 maßstab hergestellten Polymeren befinden sich in D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter „Praktikum der makromolekularen Stoffe“, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1999. In diesen Veröffentlichungen werden im Labormaßstab Destillationen und Verfahren unter Druckabsenkung bei gleichzeitigem Durchleiten von Stickstoff beschrieben. Diese Verfahren sind mit erheblichen Kosten und einem Aufwand  
35 verbunden, der nur im Labormaßstab tragbar sind. Dabei lässt sich ein günstiges Verhältnis von Volumen zur Wandfläche und damit sehr gute Wärmeübertragungsraten erzielen, wie sie in einem technischen Apparat praktisch nie er-

5 reicht werden können. So nimmt beispielsweise das Volumen mit der dritten  
Potenz des Radius zu, während die Wandfläche nur mit dem Quadrat des Ra-  
dius steigt. Beispielsweise beträgt das Verhältnis von Volumen zur Wandfläche  
für einen zur Hälfte gefüllten 1 l Rundkolben 1,9 und für einen halb gefüllten  
10 2000 l Kugelbehälter 2,6. Dadurch müssen entweder längere Verweilzeiten in  
Kauf genommen oder durch Wärme übertragende Einbauten Flächenverluste  
ausgeglichen werden. Werden bei der Reaktion auch Spaltprodukte abgege-  
ben, die aus der Reaktionsmasse herausdiffundieren müssen, so nimmt auch  
hier die Fläche im Verhältnis zum Volumen ab. Das führt entweder zu längeren  
Verweilzeiten oder zum Einbau von Elementen wie Rührorganen, die eine stär-  
15 ke Umwälzung des Reaktionsvolumens bewirken.

Es ist deshalb verständlich, dass die Übertragung eines im Labormaßstab  
durchgeführten Verfahrens auf technische Produktionsanlagen meist nicht di-  
rekt erfolgen kann und Änderungen im Verfahrensablauf zwingend notwendig  
20 werden. In vielen Fällen, insbesondere bei der Herstellung von Polymeren,  
kann es nicht in Kauf genommen werden, mit längeren Verweilzeiten zu arbei-  
ten, da es dann bei den üblicherweise angewendeten hohen Temperaturen zu  
Zersetzungen und Abbaureaktion des Polymeren kommt.

25 Es stellte sich deshalb die Aufgabe, die vorstehend genannten Nachteile da-  
durch zu vermeiden, dass der Ablauf des Verfahrens und die Konstruktion der  
hierfür eingesetzten Vorrichtung so aufeinander abgestimmt werden, dass es  
nicht zu Zersetzungen und Abbaureaktionen des Polymeren kommt. Das erfin-  
dungsgemäße Verfahren zeichnet sich deshalb dadurch aus, dass bei kurzen  
30 Verweilzeiten unter Vakuum die durch Schmelzekondensation aus Monomeren  
hergestellten Polymere praktisch keine Verfärbungen und keinen Gelgehalt  
aufweisen. Dies wird dadurch erreicht, dass in einem mehrstufigen Verfahren  
zuerst bei niedrigen Temperaturen unter geringer thermischer Belastung ein  
Vorkondensat erzeugt wird, das dann bei höheren Temperaturen in speziellen  
35 Reaktoren einer Poly- und Endkondensation unterworfen wird.

5 Es hat sich gezeigt, dass die bei der absatzweise betriebenen Vorkondensation und bezüglich Umsatz und Verweilspektrum von Schmelzen bewährten Rührkessel oder Rührkesselkaskaden für hochviskose Produkte nicht die optimale Lösung darstellen. Zu berücksichtigen ist auch, dass bei sehr großen Reaktionsvolumina die Wirksamkeit des Rührers und die eine Umlaufströmung be-  
10 hindernden Einbauten ebenfalls einen wesentlichen Einfluss auf die Verteilung der Monomeren und der Polykondensate im Reaktionsraum haben. Bei Polymerisationen mit Neigung zu Nebenreaktionen, die im Besonderen die Farbqualität verschlechtern, ist ein zu langes Verweilen in schlecht durchströmten Reaktoren und an Wärmeaustauscherflächen schädlich. Ist die Verweilzeit an solchen Stellen zu lang, tritt insbesondere bei Polykondensationsreaktionen in  
15 Konkurrenz zum Kettenwachstum ein Abbau an den Polymerketten auf.

Die meisten Kunststoffe weisen die unangenehme Eigenschaft auf, im Brandfalle zu schmelzen und abzutropfen.

20

Diese Nachteile lassen sich durch den Einbau von Verzweigungsmolekülen in die Polymerkette und in die Verzweigungen vermeiden. Durch Zugabe von Verzweigern können die rheologischen Eigenschaften derart verändert werden, dass ein Abtropfen unter Hitzeeinwirkung nicht mehr stattfinden kann.

25

Außerdem lassen sich durch die Zahl und die Art der Verzweigungspunkte kamm-, strauch-, und/oder sternartige Polymergerüste erzeugen, denen spezielle Eigenschaften anhaften. So sind insbesondere wenige langkettige Verzweigungen geeignet, das rheologische Erholungsholungsvermögen beim Fo-  
30 lienblasen, auch als Zwiebelbildung bezeichnet, dahingehend günstig zu beeinflussen, dass sich besonders dünne und stabile Filme ausziehen oder Stegglasplatten extrudieren lassen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Polyphosphonate, Polysulfone, Polyarylate, Polyamide, Polyarylenether oder Polyetherketone mit möglichst einheitlicher und enger Molekulargewichtsverteilung durch Schmelzekondensation zu erzeugen. Die erhaltenen Produkte sollen keine schwarzen Partikel, höchstens

- 5 eine ganz geringe Gelbfärbung und trotz lang- oder kurzkettiger Verzweigungen praktisch keinen Gelgehalt aufweisen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur absatzweisen Herstellung von hochmolekularen Polyphosphonaten, Polysulfonen, Polyarylaten, Polyamiden, Polyarylenethern oder Polyetherketonen durch Schmelzkondensation einer  
10 Hydroxyl-, Carboxyl-, Anhydrid-, Phosphorsäure-, Phosphono-, Phosphonat-, Phosphino-, Phosphinat-, Carbonyl-, Sulfonyl-, Sulfonat-, Siloxan- oder Aminogruppen tragenden monomeren Verbindung mit sich selbst oder mit mindestens einem Diphenol, Dialkohol, Diamin oder einer Dicarbonatkomponente bei  
15 dem man

- a) in einem absatzweise betriebenen ersten Reaktor 1 in Gegenwart eines Veresterungs- und Umesterungskatalysators eine Veresterung oder Umesterung sowie eine Vorkondensation durchführt;  
20
- b) dann gegebenenfalls in einem absatzweise betriebenen Zwischenreaktor 6, ggf. unter Zugabe eines oder mehrerer weiterer Monomere, eines weiteren Katalysators und Additiven eine Polykondensation bis zum Erreichen eines vorbestimmten Polykondensations- oder Viskositätsgrades vornimmt und schließlich  
25
- c) in einem absatzweise betriebenen Endreaktor (12) die Polyumesterung bis zum Erreichen des gewünschten Polykondensations- oder Viskositätsgrades fortsetzt,  
30
- d) gegebenenfalls Verzweigmoleküle, die mehr als zwei funktionelle Gruppen aufweisen,
- vor oder während der Veresterung oder Umesterung,  
35
  - vor oder während der gegebenenfalls im Zwischenreaktor durchgeführten Polykondensation oder

- 5           -       vor oder während der im Endreaktor durchgeführten Polykondensation zusetzt,

wobei man eine Verweilzeit in den Reaktoren zwischen 5 Minuten und 15 Stunden einhält, die Temperatur in den Reaktoren 1 und 6 auf 180 bis 300°C und im  
10   Reaktor 12 auf 240 bis 400°C einstellt und unter Absaugen der bei der Kondensation entstehenden Dämpfe den Druck im Reaktor 1 und im Zwischenreaktor 6 im Lauf der Verweilzeit kontinuierlich von 2000 bis auf 100 mbar und im Endreaktor 12 von 100 bis auf 0,01 mbar absenkt.

- 15   Unter den gegebenen Bedingungen entstehen dabei im Zwischenreaktor 6 vor allem strauchartige lang- und kurzkettige Verzweigungen, während im Endreaktor 12 statistische und kammartige Verzweigungen gebildet werden.

Ein bevorzugtes Verfahren besteht darin, dass man das im ersten Reaktor (1)  
20   gewonnene Vorkondensat unter gleichzeitiger Zugabe eines oder mehrerer weiterer Monomeren, eines weiteren Katalysators und gegebenenfalls etwaiger Additive und unter Verzicht auf den Zwischenreaktor (6) unmittelbar dem Endreaktor (12) zuführt und dort eine Polykondensation bis zum Erreichen eines vorbestimmten Polykondensations- oder Viskositätsgrades vornimmt, wobei die  
25   während der Kondensationsreaktionen mit den gebildeten Spaltprodukten entweichenden Monomeren als Kondensate gesammelt und dann destillativ aufgearbeitet werden.

Ein weiteres bevorzugtes Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass man die  
30   bei der Herstellung des Vorkondensats im ersten Reaktor (1) zusammen mit den Spaltprodukten als Brüden entweichenden Monomeren dem ersten Reaktor (1) wieder zuführt, während man die Spaltprodukte als Kondensate ausschleust und das im ersten Reaktor gebildete Vorkondensat nach Zugabe eines oder mehrerer weiterer Monomeren, eines weiteren Katalysators und gegebenenfalls  
35   etwaiger Additive und unter Verzicht auf den Zwischenreaktor (6) unmittelbar dem Endreaktor (12) zuführt und dort eine Polykondensation bis zum Erreichen eines vorbestimmten Polykondensations- oder Viskositätsgrades vornimmt.

5 Diese Verfahren werden beispielhaft durch die Fig. 1, 2 und 3 dargestellt.

Dabei fördert man den oder die Monomeren absatzweise über Füllschleusen unter inerter Atmosphäre in Monomervorlagen (in den Fig. nicht abgebildet). Von diesen Vorlagen aus werden dann fest vorgegebene, durch die Menge des absatzweise herzustellenden Polymers bestimmte Massen, soweit sie bei der  
10 Umgebungstemperatur als Feststoff vorliegen, als pulverförmige Monomere in den ersten Reaktor 1 eingespeist. Bei Umgebungstemperatur flüssig vorliegende Monomere gelangen aus inertisierten Vorlagen mittels gasdichter Förderorgane in den Reaktor 1. Je nach Flüchtigkeit der Monomere bei den angestrebten Reaktionsbedingungen wird eine das äquimolare Molverhältnis 1:1 überschreitende Dosierung der Monomeren vorgenommen. Um die Konzentration der während der Reaktion zusammen mit den Spaltprodukten entweichenden Monomeren konstant aufrecht zu erhalten, werden die Brüden einer Rektifikationskolonne 4 zugeführt. Der Betrieb dieser Kolonne wird so geführt, dass die  
20 schwerer flüchtigen Monomeren sich im Sumpf sammeln und dem Reaktor 1 wieder zugeleitet werden. Die leichter flüchtigen Spaltprodukte gelangen zum Kopf der Kolonne 4, werden im Kondensator 5 nieder geschlagen und als Teilstrom der Kolonne 4 als Rücklauf wieder zugeführt. Das Rücklaufverhältnis ist abhängig von der Effektivität der Abscheidung der Monomeren durch die Kolonne 4. Natürlich werden sich bei zunehmendem Umsatz in einem absatzweisen Betrieb die Molverhältnisse von Spaltprodukt und Monomer in den Brüden ändern, so dass die Betriebsbedingungen diesen Gegebenheiten folgen müssen.

30 In der Veresterungs- und/oder Umesterungsstufe im Reaktor 1 findet bei höherer Temperatur und in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators die erste Reaktion statt. Das aus diesem Reaktor erhaltene Veresterungs- oder Umesterungsprodukt wird gemäß Fig. 1 durch die Pumpe 2 und das Ventil 3 so lange im Kreis gefahren, bis eine festgelegte Verweilzeit erreicht ist und das Produkt  
35 durch Umschalten des Ventils 3 den Zwischenreaktor 6 zugeführt werden kann, wo weitere Monomere, beispielsweise solche Monomere mit tri-, tetra- und/oder höher funktionellen Gruppen, auf einmal oder nacheinander zugegeben werden

5 können. Dabei werden erfindungsgemäß die sich ständig ändernden Eigen-  
schaften des durch die Pumpe 7 und das Ventil 8 fließenden Produkts bei-  
spielsweise durch kontinuierliche Messung der rheologischen Eigenschaften  
gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 102 00 228, der Änderung des  
Druckwellenverhaltens gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 103 47 826  
10 oder der Änderung der spektroskopischen Eigenschaften nach der Methode der  
bekannten FTIR-, NIR-UV-Spektroskopie überwacht. Besonders vorteilhaft wird  
dabei die Zugabe der modifizierenden Monomeren durch laufende Kontrolle der  
Eigenschaften des Polykondensats gesteuert.

15 Die während dieser Nach- und/oder Folgereaktion mit dem vorreagierten Pro-  
dukt frei werdenden zusätzlichen Spaltprodukte enthalten auch noch Anteile der  
zugegebenen Monomere. Um eine wirtschaftliche Nutzung dieser meist sehr  
kostspieligen Produkte zu gewährleisten und sie nicht aus einer starken Ver-  
dünnung mit den Spaltprodukten zurückzugewinnen zu müssen, werden die Brü-  
den einer Rektifikationskolonne 9 zugeführt. Der Betrieb der Kolonne 9 wird so  
20 geführt, dass die schwerer flüchtigen Monomere sich im Sumpf sammeln und  
dem Reaktor 9 wieder zugeleitet werden. Die leichter flüchtigen Spaltprodukte  
gelangen zum Kopf der Kolonne 9, werden im Kondensator 10 nieder geschla-  
gen und als Teilstrom der Kolonne 9 dem Rücklauf wieder zugeführt. Das Rück-  
25 laufverhältnis, bestimmt durch den Teil des Produkts nach 9 zu dem Teil, der  
dem Sammelbehälter 16 zugeführt wird, ist abhängig von der Effektivität der  
Abscheidung der Monomeren durch die Kolonne 9. Natürlich werden bei zu-  
nehmendem Umsatz in einem absatzweisen Betrieb die Molverhältnisse von  
Spaltprodukt und Monomer in den Brüden sich ändern und die Betriebsbedin-  
30 gungen diesen Gegebenheiten folgen müssen.

Das aus diesem Reaktor erhaltene Polymer gelangt gemäß Fig. 1 über die Ven-  
tile 8 und 11 zu dem Polykondensationsreaktor 12, einem speziell gestalteten  
Endreaktor, wie er beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung 1 251  
35 957 beschrieben ist. Dieser Reaktor besteht aus einem horizontal angeordneten  
Behälter, der ein Verhältnis von Durchmesser zu Länge von 0,5:1 bis 5:1, vor-  
zugsweise von 0,7:1,3 bis 3:1, aufweist. Er enthält eine im Wesentlichen hori-

5 zontal angetriebene Welle mit daran befestigten Rührelementen, von denen das Polyphosphonat, Polyarylat, Polysulfonat oder Polyetherketon sowie deren Copolymerisate mittels der Zahnrادpumpe 13 aus dem Endreaktor 12 abgezogen werden. Die Rohrleitungen sind mit einem Heizmantel versehen, dessen Temperatur mindestens 2°C und höchstens 20°C über dem Schmelzpunkt des  
10 durch die Leitungen geführten Produktes liegt. Der Endreaktor ist vorzugsweise mit statischen Elementen an den Reaktorwänden zur Erzeugung von dünnen Filmen und zum Abstreifen von mitgeführtem Produkt auf rotierenden Scheiben ausgestattet, wobei die Reaktorwelle nur eine Durchführung durch die beidseitigen Deckel aufweist.

15

Das Vorkondensat wird im Endreaktor bei einer Schmelzeverweilzeit von 5 Minuten bis 15 Stunden und vorzugsweise 15 bis 600 Minuten polykondensiert. Die Temperaturen hält man im Reaktor 1 und/oder im Zwischenreaktor 6 im Bereich zwischen 180 und 300°C, während sie im Endreaktor 12 auf den Bereich von 240 bis 400°C angehoben werden. Dabei saugt man mittels Dampfstrahler und/oder mechanischer Gebläse 17 aus jedem Reaktor die bei der Reaktion frei werdenden Dämpfe ab und senkt den Druck im Veresterungs- und/oder Umesterungsreaktor 1 sowie im Zwischenreaktor 6 kontinuierlich oder  
20 stufenweise von 2000 bis auf 100 mbar und im Endreaktor auf 100 bis 0,1 mbar ab. Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, im Reaktor 1 den Druck erst nach Erreichen der vollständigen Umesterung und einer ersten Vorkondensation mit Kettenwiederholungseinheiten bis zu 20 Struktureinheiten den Druck langsam linear oder in Stufen abzusenken. Durch diese Maßnahme lässt sich die Bildung von großen Gasblasen verhindern, die beim Zerplatzen dazu führen  
25 würden, dass vom Gas- oder Spaltprodukt dampfstrom Polymerpartikel mitgerissen würden.

30

Das in Fig. 2 dargestellte Verfahrenskonzept ist besonders günstig, wenn Kosten für die apparative Ausrüstung gering gehalten werden sollen. Die Herstellung der oben genannten Polymere wird hier dadurch gelöst, dass man die Monomeren absatzweise über Füllschleusen aus unter inerter Atmosphäre stehende Monomervorlagen (nicht abgebildet) fördert. Von diesen Vorlagen aus  
35

5 werden dann fest vorgegebene Massen, die von der Menge des herzustellen-  
den Polymers bestimmt sind, in den ersten Reaktor 1 gespeist. Liegen die Mo-  
nomeren bei Umgebungstemperatur als Feststoff vor, werden sie in Pulverform  
eingegeben. Sind sie bei Umgebungstemperatur flüssig, werden die Monomere  
10 aus inertisierten Vorlagen mittels gasdichter Förderorgane in den Reaktor 1  
eingebracht. Je nach Flüchtigkeit der Monomeren bei den angestrebten Reakti-  
onsbedingungen wird eine das äquimolare Molverhältnis 1:1 überschreitende  
Monomerendosierung durchgeführt.

15 Abweichend von dem bei Fig. 1 geschilderten Verfahren findet hier keine Rekti-  
fikation der während der Reaktion mit den Spaltprodukten entweichenden Mo-  
nomere statt. Die aus dem Reaktor entweichenden Brüden werden im Konden-  
sator 19 nieder geschlagen und dem Kondensatsammelbehälter 16 zugeführt.

20 In der Veresterungs- und/oder Umesterungsstufe im Reaktor 1 findet bei höhe-  
rer Temperatur und unter Katalysatorzusatz die erste Reaktion statt. Das hier-  
bei gewonnene Veresterungs- oder Umesterungsprodukt wird gemäß Fig. 2  
durch die Pumpe 2 und das Ventil 3 so lange im Kreis gefahren, bis eine festge-  
legte Viskosität erreicht ist, und das Produkt dann durch Umschalten des Ven-  
tils 3 dem Endreaktor 12 zugeführt. Die Zugabe von weiteren Monomeren, bei-  
25 spielsweise solchen mit tri-, tetra- und/oder höher funktionellen Gruppen erfolgt  
auf einmal oder nacheinander in die Kreislaufleitung zum Reaktor 1. Dabei wer-  
den erfindungsgemäß die sich stetig wandelnden Eigenschaften des durch die  
Pumpe 2 und das Ventil 3 umgepumpten Produkts beispielsweise durch konti-  
nuierliche Messung der rheologischen Eigenschaften gemäß der DE 102 00  
30 228, der Änderung des Druckwellenverhaltens gemäß DE 103 47 826 oder der  
Änderung der optischen Eigenschaften nach der Methode der bekannten FTIR-,  
NIR- oder UV-Spektroskopie überwacht. Besonders vorteilhaft erfolgt die Zuga-  
be der modifizierenden Monomere in Abhängigkeit von einer Kontrolle der Ei-  
genschaften des Kondensats.

35

Die während dieser Nach- und/oder Folgereaktion mit dem vorreagierten Pro-  
dukt frei werdenden zusätzlichen Spaltprodukte werden ebenfalls kondensiert

5 und im Behälter 16 gesammelt. Das aus dem Reaktor 1 erhaltene Polymere gelangt gemäß Fig. 2 über die Ventile 3 und 11 zu dem abschließenden Polykondensationsreaktor 12, einem speziell gestalteten Endreaktor, wie er beispielsweise in der EP 1 251 957 beschrieben ist. Diese Reaktoren weisen eine im Wesentlichen horizontal angetriebene Welle und daran befestigte Rührelemente auf, wobei das erhaltene Polykondensat mit einer Zahnrادpumpe 13 aus dem Endreaktor abgezogen wird. Dabei wird das Ventil 14 so eingestellt, dass das Polykondensat über das Ventil 14 zum Reaktor 12 zurückgeführt wird, bis der gewünschte Grad der Polykondensation erreicht ist. Nach Erreichen des Endes der Polykondensation wird das Ventil 14 so umgeschaltet, dass das Endprodukt mittels Pumpe 13 zum Granulator 18 geführt wird und dort nach Abschreckung zu Polymerschnitzeln geschnitten wird.

Die aus dem Reaktor 12 abgesaugten Brüden werden im Kondensator 21 niedergeschlagen und im Behälter 16 gesammelt. Nach Abschluss der Produktion der jeweiligen Charge wird das gesamte Kondensat mittels Pumpe 23 zur Destillation und Rektifikation 24 gefahren, wo zuerst die leichter flüchtigen Produkte über Kopf ausgetrieben werden. Dabei wird der Betrieb der Kolonne 24 so geführt, dass die schwerer flüchtigen Monomere sich im Sumpf sammeln und in den Behältern 28, 29, 30 aufgefangen werden. Die leichter flüchtigen Spaltprodukte gelangen zum Kopf der Kolonne 24, werden im Kondensator 25 niedergeschlagen und als Teilstrom der Kolonne 24 im Rücklauf über das Ventil 35 dem Verfahren wieder zugeführt. Das Rücklaufverhältnis, bestimmt durch den Teil des Produktes nach 24 zu dem Teil, der den Sammelbehältern 26, 27 über Ventil 34, 35 zugeführt wird, ist abhängig von der Effektivität und der zu rektifizierenden Substanz.

Abweichend von dem bei Fig. 1 und 2 geschilderten Verfahren findet in dem in Fig. 3 dargestellten Verfahren eine gleichzeitige Rektifikation der während der Reaktion zusammen mit den Spaltprodukten entweichenden Monomere statt. Diese entweichen aus dem Reaktor 1 als Brüden und werden der Kolonne 4 zugeführt, wobei die höher als die Spaltprodukte siedenden Monomeren niedergeschlagen und als Sumpfprodukt in den Reaktor 1 zurückgeführt werden.

- 5 Die über Kopf gehenden Leichtsieder oder Spaltprodukte werden im Kondensator 5 kondensiert. Das Kondensat wird in den Kolonnenrücklauf und das auszuschleusende Produkt geteilt, das dem Kondensatsammelbehälter 16 zugeführt wird.
- 10 In der Veresterungs- und/oder Umesterungsstufe im Reaktor 1 findet bei höherer Temperatur und unter Zugabe von Katalysator I die erste Reaktion der Monomeren A und B statt. Das hierbei gewonnene Veresterungs- oder Umesterungsprodukt aus A und B wird gemäß Fig. 3 durch die Pumpe 2 und das Ventil 3 so lange im Kreis gefahren, bis eine festgelegte Viskosität erreicht ist. Danach
- 15 erfolgt durch Umschalten des Ventils 3 die Zuführung zu dem Endreaktor 12. Die Zugabe von weiteren Monomeren, beispielsweise solchen mit tri-, tetra- und/oder höher funktionellen Gruppen erfolgt auf einmal oder nacheinander in die Kreislaufleitung zum Reaktor 1. Dabei werden erfindungsgemäß die sich
- 20 stetig wandelnden Eigenschaften des durch die Pumpe 2 und das Ventil 3 umgepumpten Produkts, beispielsweise durch kontinuierliche Messung der rheologischen Eigenschaften gemäß der DE 102 00 228, der Änderung des Druckwellenverhaltens gemäß DE 103 47 826 oder der Änderung der optischen Eigenschaften nach der Methode der bekannten FTIR-, NIR- oder UV-Spektroskopie
- 25 überwacht. Besonders vorteilhaft ist die Zugabe des modifizierenden Monomeren C und/oder gegebenenfalls eines weiteren Katalysators II in Abhängigkeit von einer Kontrolle der Eigenschaften des Kondensats.

Die während dieser Nach- und/oder Folgereaktion mit dem vorreagierten Produkt freiwerdenden zusätzlichen Spaltprodukte werden der Rektifikation 4 zur

30 Abtrennung von Monomeren zugeführt. Das aus dem Reaktor 1 erhaltene Polymere gelangt gemäß Fig. 3 über die Ventile 3 und 11 zu dem abschließenden Polykondensationsreaktor 12, einem speziell gestalteten Endreaktor, wie er beispielsweise in der EP 1 251 957 beschrieben ist. Dieser Reaktor weist eine

35 im Wesentlichen horizontal angetriebene Welle und daran befestigte Röhrelemente auf, wobei das erhaltene Polykondensat mit einer Zahnrادpumpe 13 aus dem Endreaktor abgezogen wird. Dabei wird das Ventil 14 so eingestellt, dass das Polykondensat über das Ventil 14 zum Reaktor 12 zurückgeführt wird, bis

- 5 der gewünschte Grad der Polykondensation erreicht ist. Nach Erreichen des Endes der Polykondensation wird das Ventil 14 so umgeschaltet, dass das Endprodukt mittels Pumpe 13 zum Granulator 18 geführt wird und dort nach Abschreckung zu Polymerschnitzeln geschnitten wird.
- 10 Die aus dem Reaktor 12 abgesaugten Brüden werden im Kondensator 21 niedergeschlagen und im Behälter 16 gesammelt. Nach Abschluss der Produktion der jeweiligen Charge wird das gesamte Kondensat aus 16 mittels Pumpe 23 während der nächsten Charge zur Destillation und Rektifikation 4 gefahren, wo die leichter flüchtigen Produkte über Kopf ausgetrieben werden. Dabei wird der
- 15 Betrieb der Kolonne 4 so geführt, dass die schwerer flüchtigen Monomere sich im Sumpf sammeln und in den Reaktor 1 zurückgeleitet werden. Die leichter flüchtigen Spaltprodukte gelangen zum Kopf der Kolonne 4, werden im Kondensator 5 nieder geschlagen und als Teilstrom der Kolonne 4 als Rücklauf über das Ventil 35 zugeführt. Das Rücklaufverhältnis, ist abhängig von der Art
- 20 und der Konstruktion der Kolonneneinbauten und der zu rektifizierenden Substanz und muss über den zeitlichen Verlauf der Reaktion angepasst werden, um eine optimale Trennwirkung zu erreichen.

Für die erfindungsgemäße Herstellung von Polykondensaten kommen be-

25 spielsweise monomere Phosphatkomponenten, Dihydroxydiphenyl und andere Bisphenole und Diphenylester der Methylphosphonsäure in Frage. Für die Diphenol- oder Dialkoholkomponente eignen sich besonders die im Handel unter dem Namen „Bisphenol A bis F“ bekannten Diphenole, jedoch können auch andere Diphenole eingesetzt werden.

30

Als Umesterungskatalysatoren sind metallorganische Verbindungen wie Zinkazetat oder Natriumphenolat geeignet, die zum Beispiel in der DE 31 11 653 beschrieben sind sowie andere metallorganische Verbindungen, die bei D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter in „Praktikum der makromolekularen Stoffe“, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1999 vorgeschlagen worden sind.

35

5 Wesentlichen Einfluss auf die Produkteigenschaften haben bei dem erfindungs-  
gemäßen Verfahren die in den verschiedenen Reaktoren angewendeten Tem-  
peraturen und Drucke. Hierbei wird die Qualität des erfindungsgemäß erhalte-  
nen Polykondensats von der Form des Reaktors in entscheidender Weise be-  
einflusst, da von ihr die Verweilzeit, der Stoffaustausch, die Oberflächenerneue-  
10 rungseigenschaft und das Selbstreinigungsverhalten abhängen, die in besonde-  
rer Weise die Eigenschaften des Polykondensats bestimmen. Für den ersten  
Schritt, das Aufschmelzen, das Erreichen des stöchiometrischen Verhältnisses  
der Monomeren, die Katalysatorzugabe und die beginnende Reaktion sind ge-  
rührte Kessel oder Kaskaden gut geeignet. Für die danach einsetzende Poly-  
15 kondensation, bei der mit zunehmendem Kettenwachstum immer zäher wer-  
dende Produkte entstehen, sind diese nur bedingt und nur nach Einbau von  
speziellen Mischelementen und nach Anpassung des Rührorgans an die sich  
wandelnden Polymereigenschaften geeignet. Für die sich bei zunehmender  
Kondensation und ansteigender Kettenlänge kontinuierlich ändernden Eigen-  
20 schaften des Produkts sind als Zwischenreaktor oder auch als Endreaktor die in  
der EP 1 251 957 beschriebenen Ringscheibenreaktortypen und deren für den  
absatzweisen Betrieb modifizierte Ausführungen vorzuziehen. Zur Förderung  
des Ausgasens von Spaltprodukten, die im Laufe der Veresterungs-, Umeste-  
rungs- und Polykondensation bei Fortschreiten der Kettenverlängerung freige-  
25 setzt werden, vermindert man stetig den Druck in den einzelnen Reaktoren.  
Zum Erzeugen eines Vakuums in den Reaktoren kann man Dampfstrahler ver-  
wenden, wie sie in dem US-Patent 5 576 414 beschrieben sind. Dabei empfiehlt  
es sich dafür zu sorgen, dass der Druck in einem unmittelbar nachfolgenden  
Reaktor höchstens halb so hoch ist wie in dem unmittelbar vorausgehenden  
30 Reaktor.

Für die Herstellung von Polymeren, denen durch Hinzufügen eines weiteren  
Monomers eine vom Grundgerüst abweichende Struktur zukommt, kann man  
verschiedene Verfahren nutzen. Eine erfindungsgemäß vorgesehene Verfah-  
35 rensvariante sieht vor, dass während der im Zwischenreaktor 6 ablaufenden  
Kondensation ein weiteres Monomer zugesetzt wird und dann in diesem Reak-  
tor bei veränderten oder gleichen Bedingungen, wie sie im ersten Reaktor herr-

5 schen, die Polymerisation und/oder die Pfropfreaktion weitergeführt wird, wobei  
sternförmige, kammartige, strauchartige, baumartige und dendrimerförmige  
Verzweigungsstrukturen in regelmäßiger und statistischer Verteilung gebildet  
werden können. Bei einer derartigen Pfropfreaktion und/oder Kettenverzwei-  
10 gung werden außer dem zusätzlichen Monomer auch ein weiterer Katalysator  
sowie Stabilisatoren, Fließverbesserer und feststoffhaltige Additive zugesetzt,  
die zu einer Kontamination des Reaktors führen und bei Folgereaktion im glei-  
chen Reaktor stören können, wenn eine vollständige Entleerung und Reinigung  
des Reaktors nicht möglich ist. Eine solche Kontamination der Monomeren im  
Grundpolymeransatz mit den zugesetzten anderen Stoffen ist für den Reaktor 1  
15 nicht vorteilhaft, da sie zu unerwünschten Nebenreaktion und/oder anderen  
Produkteigenschaften als den gewünschten führen kann.

Eine dreistufige Verfahrensführung hat den Vorteil, dass man die Temperatur in  
den nachfolgenden Reaktoren stufenweise anheben und damit auch den zum  
20 Absaugen der Spaltprodukte notwendigen Unterdruck regulieren und wirtschaft-  
lichen Gesichtspunkten anpassen kann. Dadurch können zu Beginn der Poly-  
kondensation bei kurzen Ketten der Moleküle und bei einem noch niedrigen  
Polymerschmelzpunkt niedrige Anfangstemperaturen eingestellt werden. Auch  
entstehen zu Beginn der Polykondensation große Mengen an Spaltprodukten  
25 und es ist apparativ und wirtschaftlich vorteilhaft, diese mit nur geringem Unter-  
druck abzusaugen, wobei man auch mit kostengünstigeren Pumpen oder  
Saugstrahlern arbeiten kann. In der Praxis haben sich für dieses Absaugen  
Dampf- oder Flüssigkeitsstrahler als besonders betriebssicher erwiesen, wäh-  
rend der Betrieb mit mechanischen Gebläsen hohe Investitionskosten verur-  
30 sacht, aber höchste Energieeffizienz bietet. Die Zugabe eines Verzweigers in  
dieser Phase führt zu langkettigen Verzweigungen, die ihrerseits wieder Ver-  
zweigungen aufweisen und so dendrimerartige oder baumartige Struktur auf-  
weisen können.

35 Mit zunehmender Reaktionszeit und Reaktionstemperatur wachsen die Poly-  
merkettens, so dass im Zwischenreaktor 6 Kettenlängen von 15 bis 35 Struktur-  
einheiten und im Endreaktor 12 Kettenlängen von 30 bis 100 Struktureinheiten

5 erreicht werden. Dabei steigt die Zähigkeit der Schmelze an und die Ausgestaltung des Polykondensationsreaktors mit speziellen rheologischen Eigenschaften wird notwendig. Dabei kann der Innenraum eines solchen Reaktors von der zylindrischen Form abweichen und zum Beispiel auch eine konische Form aufweisen. Die Zugabe eines Verzweigers in dieser Phase führt zu Verzweigungen  
10 die kurze und/oder mittlere Länge aufweisen und eine mehr oder weniger strauchartige und/oder kammartige Struktur zeigen.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

### 15 **Beispiel 1**

Die als kristallisiertes, pulverisiertes oder pelletisiertes Rohmaterial angelieferten Monomeren Bisphenol A, weiterhin als BPA abgekürzt, und Diphenylmethylphosphonat, weiterhin als DPMP abgekürzt, werden in Vorlagebehälter  
20 abgefüllt und mit Hilfe von Dosierschnecken kontinuierlich in Aufschmelzer eingebracht, die mit Wärmetauschern und Rührwerken ausgestattet sind. Aus den beiden Vorlagebehältern werden die durch die Stöchiometrie der Reaktion festgelegten aliquoten Massenströme aus aufgeschmolzenem Monomeren in den Umesterungskessel 1 gefördert, der mit einer Mantelbeheizung und einem  
25 Rührorgan ausgestattet ist. Aus einer Vorlage erfolgt die Zugabe der aus der Polymerliteratur bekannten Mischkatalysatoren bestehend aus einem Alkalisalz des Bisphenols und Zinkacetat wie im Patent DE 31 11 653 beschrieben. Die Reaktion der beiden Monomeren wird bei einer Temperatur von 240°C und einem Druck von 800 mbar eingeleitet. Das frei werdende Phenol wird zu Bestimmung des Reaktionsfortschrittes aufgefangen und volumetrisch bestimmt.  
30 Das umgeesterte Produkt aus dem Reaktor 1 hat noch eine niedrige mittlere Polymerkettenlänge, die im Mittelwert bei 10 Wiederholungseinheiten bzw. Struktureinheiten liegt und weist durch das Verweilzeitverhalten im Rührkessel noch geringe Mengen an unreaktiertem Monomeren auf. Die Molekulargewichtsverteilung, der Restgehalt an Monomeren und das mittlere Molekulargewicht des Umesterungsproduktes werden mittels Chromatographie überwacht.  
35 Dieses Produkt gelangt in den Zwischenreaktor 6, der bei einem Druck von 200

5 mbar betrieben wird. Hier erfolgt über 2,5 Stunden eine kontinuierliche Aufheizung von 240 auf 280°C. Die entstehenden Spaltprodukte werden von einem mehrstufigen Flüssigkeits-Dampfstrahlersystem 17 abgesaugt und nach einer Rektifikation bei einer Temperatur, die über dem Siedepunkt des Spaltproduktes und unterhalb der Siedetemperatur des in den Brüden enthaltenen Monomers liegt, im Kondensator 5 nieder geschlagen. Aus der Zwischenstufe 6 gelangt das Produkt in den Endreaktor 12 mit Hilfe einer Pumpe 7, wo bei einem Druck von 1,5 mbar, einer Temperatur von 330°C und einer Verweilzeit von 200 Minuten die Polykondensation zu Ende geführt wird. Der während der Verweilzeit steigenden Kettenlänge bzw. Viskosität wird dadurch Rechnung getragen, dass die zur Erzeugung der Oberfläche notwendigen rotierenden Scheiben, Ringscheiben und Ringscheibensegmente von statistischen Elementen abgereinigt werden. Für diesen Zweck ist der HVSR, Kunststoffe 1/1992 S. 19 – 20, besonders geeignet. Das den Endreaktor 12 verlassende Produkt weist nur geringe Gelbfärbung durch Abbauprodukte äußerste geringe Anteile an Gelen und schwarzen Partikeln sowie eine enge Molekulargewichtsverteilung auf.

## Beispiel 2

In einer Versuchsanlage bestehend aus den Reaktoren in Fig. 1 und einer Verfahrensweise wie in Beispiel 1 beschrieben, wird eine Veresterungsstufe 1 aus drei Vorlagen mit Terephthalsäure, Isophthalsäure und Bisphenol A im molaren Verhältnis von 1: 0:75 : 1.75 gespeist. Aus einer Vorlage erfolgt die Zugabe des Katalysators in Form eines Alkalisalzes des Bisphenols. Die Reaktion der Monomeren wird bei einer Temperatur von 280°C und einem Druck von 800 mbar eingeleitet. Das frei werdende Wasser wird zur Bestimmung des Reaktionsfortschrittes aufgefangen und volumetrisch bestimmt. Das veresterte Produkt aus dem Reaktor 1 gelangt analog Beispiel 1 in den Zwischenreaktor 6, der bei einem Druck von 250 mbar betrieben wird. Hier erfolgt die Zugabe von  $10^{-3}$  mol pro mol Bisphenol Diphenylmethylphosphonat und das Produkt erfährt bei einer Verweilzeit von 145 Minuten eine kontinuierliche Aufheizung von 280 auf 300°C. Dabei kondensiert das Produkt weiter und das entstehende Spaltprodukt wird von dem mehrstufigen Flüssigkeits-Dampfstrahlersystem abgesaugt.

5 Aus dem Zwischenreaktor 6 gelangt das Produkt nach Beendigung der Reaktionszeit mittels Pumpe 7 und Ventil 8 in den Endreaktor 12, der auf 25 mbar Druck gehalten wird und in dem die Temperatur kontinuierlich von der Austritts-  
temperatur des Zwischenreaktors 6 auf eine Temperatur von 320°C bei 60 Mi-  
10 nuten Verweilzeit steigt. Aus dem Reaktor 12, wo bei einem Druck von 0,5 mbar, einer Temperatur von 330°C und einer Verweilzeit von 65 Minuten die Polykondensation zu Ende geführt wird, gelangt das Produkt mit Hilfe einer Zahnradpumpe 13 in den Granulator 18. Das den Granulator 18 verlassende Produkt weist nur geringe Gelbfärbung durch Abbauprodukte äußerste geringe  
15 Anteile an Gelen und schwarzen Partikeln sowie eine enge Molekulargewichtsverteilung auf.

### Beispiel 3

In einer Versuchsanlage, wie in Beispiel 1 beschrieben, wird eine Vereste-  
20 rungsstufe 1 aus drei Vorlagen mit Terephthalsäure, Isophthalsäure und Bisphenol A im molaren Verhältnis von 1: 0,75 : 1,75 gespeist. Aus einer Vorlage erfolgt die Zugabe des Katalysators in Form eines Alkalisalzes des Bisphenols A. Es erfolgt die Zugabe von  $10^{-3}$  mol pro mol Bisphenol an 1,3,5 Trihydroxyphenol in den Zwischenreaktor 6 und über 2,5 Stunden eine kontinuierliche  
25 Aufheizung von 240 auf 280°C.

### Beispiel 4

In einer Versuchsanlage, wie in Beispiel 1 beschrieben, wird eine Vereste-  
30 rungsstufe 5 aus vier Vorlagen mit Terephthalsäure, Isophthalsäure, p-Phenylendiamin und o-Phenylendiamin im molaren Verhältnis von 1 : 1 : 1,03 : 1 gespeist. Aus einer Vorlage erfolgt die Zugabe des Katalysators in Form einer titanorganischen Verbindung. Die Reaktion der Monomeren wird bei einer Temperatur von 180°C und einem Druck von 1000 mbar eingeleitet.

**5 Bezugszeichenliste:**

10	1	Veresterung-/Umesterungsreaktor	- 1. Stufe
	2	Kreislauf/Übergabepumpe	- 1. Stufe
	3	Umschaltventil Kreislauf/Übergabe	- 1. Stufe
	4	Rektifizierkolonne	- 1. Stufe
	5	Brüdenkondensator	- 1. Stufe
15	6	Zwischenreaktor	- 2. Stufe
	7	Kreislauf/Übergabepumpe	- 2. Stufe
	8	Umschaltventil Kreislauf/Übergabe	- 2. Stufe
	9	Rektifizierkolonne Zwischenstufe	- 2. Stufe
	10	Brüdenkondensator Zwischenstufe	- 2. Stufe
20	11	Umschaltventil Kreislauf/Übergabe	- Endstufe
	12	Polykondensationsreaktor	- Endstufe
	13	Zahnradpumpe Kreislauf/Austrag	- Endstufe
	14	Umschaltventil Kreislauf/Austrag	- Endstufe
	15	Brüdenkondensator Polykondensationsreaktor	- Endstufe
25	16	Sammelbehälter	
	17	Vakuum Erzeugungsstation	
	18	Granulator	
	19	Brüdenkondensator Veresterungs-/Umesterungsreaktor	
	20	...	
30	21	Brüdenkondensator Polykondensationsreaktor	
	22	Kreislauf/Übergabepumpe Rektifikation	
	23	Wärmetauscher Rektifikation	
	24	Rektifikationskolonne	
	25	Brüdenkondensator Rektifikation	
35	26	Sammelbehälter Spaltprodukt	
	27	Sammelbehälter Spaltprodukt	
	28	Sammelbehälter Monomer A – C	

- 5 29 Sammelbehälter Monomer A – C
- 30 Sammelbehälter Monomer A – C
- 31 Förderpumpe Monomer A – C
- 32 Förderpumpe Monomer A – C
- 33 Förderpumpe Monomer A – C
- 10 34 Umschaltventil Kreislauf/Sammelbehälter
- 35 Umschaltventil Kreislauf/Sammelbehälter
- 36 Umschaltventile Kreislauf/Sammelbehälter
- 37 Umschaltventil Kreislauf/Sammelbehälter
- 38 Umschaltventil Kreislauf/Sammelbehälter
- 15
- M kontinuierliche Messung, Überwachung und Steuerung

## 5 Patentansprüche:

- 10 1. Verfahren zur absatzweisen Herstellung von hochmolekularen Polyphosphonaten, Polysulfonen, Polyarylaten, Polyamiden, Polyarylenethern oder Polyetherketonen durch Schmelzekondensation einer Hydroxyl-, Carboxyl-, Anhydrid-, Phosphorsäure-, Phosphono-, Phosphonat-, Phosphino-, Phosphinat-, Carbonyl-, Sulfonyl-, Sulfonat-, Siloxan- oder Aminogruppen tragende monomeren Verbindung mit sich selbst oder mit mindestens einem Diphenol, Dialkohol, Diamin oder einer Dicarbonatkomponente, **dadurch gekennzeichnet**, dass man
- 15
- a) in einem absatzweise betriebenen ersten Reaktor (1) in Gegenwart eines Veresterungs- oder Umesterungskatalysators eine Veresterung oder Umesterung sowie eine Vorkondensation durchführt;
- 20
- b) dann gegebenenfalls in einem absatzweise betriebenen Zwischenreaktor (6), ggf. unter Zugabe eines oder mehrerer weiterer Monomere, eines weiteren Katalysators und Additiven eine Polykondensation bis zum Erreichen eines vorbestimmten Polykondensations- oder Viskositätsgrades vornimmt und
- 25
- c) schließlich in einem absatzweise betriebenen Endreaktor (12) die Kondensation bis zum Erreichen des gewünschten Polykondensations- oder Viskositätsgrades fortsetzt und
- 30
- d) gegebenenfalls Verzweigmoleküle, die mehr als zwei funktionelle Gruppen aufweisen,
- 35
- vor oder während der Veresterung oder Umesterung,

- 5           -       vor oder während der gegebenenfalls im Zwischenreaktor durchgeführten Polykondensation oder
- vor oder während der im Endreaktor durchgeführten Polykondensation zusetzt,

10

wobei man eine Verweilzeit in den Reaktoren zwischen 5 Minuten und 15 Stunden einhält, die Temperatur in den Reaktoren (1) und (6) auf 180 bis 300°C und im Reaktor (12) auf 240 bis 400°C einstellt und unter Absaugen der bei der Kondensation entstehenden Dämpfe den Druck in den Reaktoren (1) und (6)

15   kontinuierlich oder stufenweise von 2.000 bis auf 100 mbar und im Reaktor (12) auf 100 bis 0,01 mbar absenkt.

2.       Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass man in das im ersten Reaktor (1) gewonnene Vorkondensat unter gleichzeitiger Zugabe

20   eines oder mehrerer weiterer Monomeren, eines weiteren Katalysators und gegebenenfalls etwaiger Additive unter Verzicht auf den Zwischenreaktor (6) unmittelbar dem Endreaktor (12) zuführt und dort eine Polykondensation bis zum Erreichen eines vorbestimmten Polykondensations- oder Viskositätsgrades vornimmt, wobei die während der Kondensationsreaktionen mit den gebildeten

25   Spaltprodukten entweichenden Monomeren als Kondensate gesammelt und dann destillativ aufgearbeitet werden.

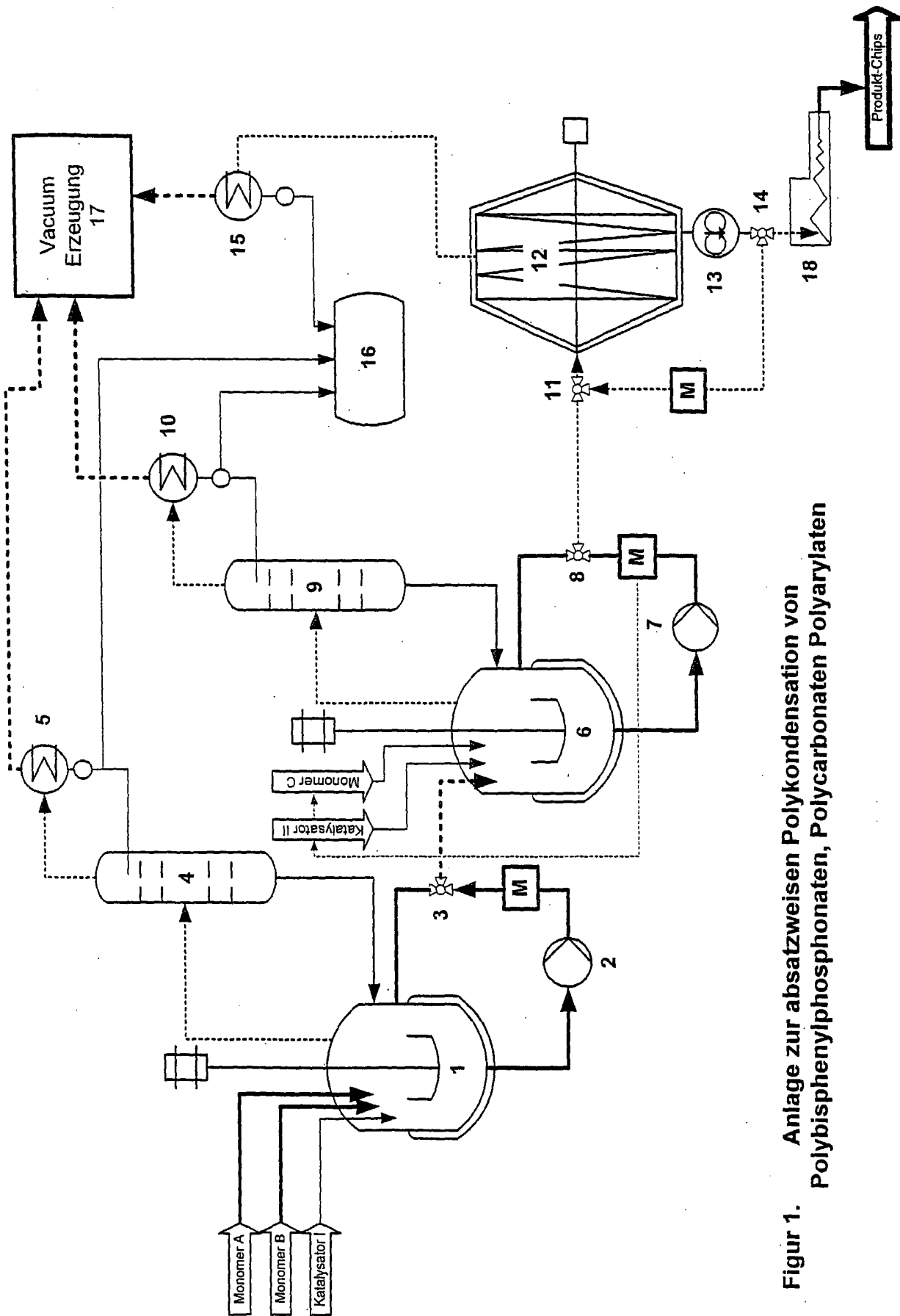
3.       Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die bei der Herstellung des Vorkondensats im ersten Reaktor (1) zusammen mit

30   den Spaltprodukten als Brüden entweichenden Monomeren dem ersten Reaktor (1) wieder zuführt, während man die Spaltprodukte als Kondensate ausschleust und das im ersten Reaktor gebildete Vorkondensat nach Zugabe eines oder mehrerer weiterer Monomeren, eines weiteren Katalysators und gegebenenfalls etwaiger Additive unter Verzicht auf den Zwischenreaktor (6) unmittelbar dem

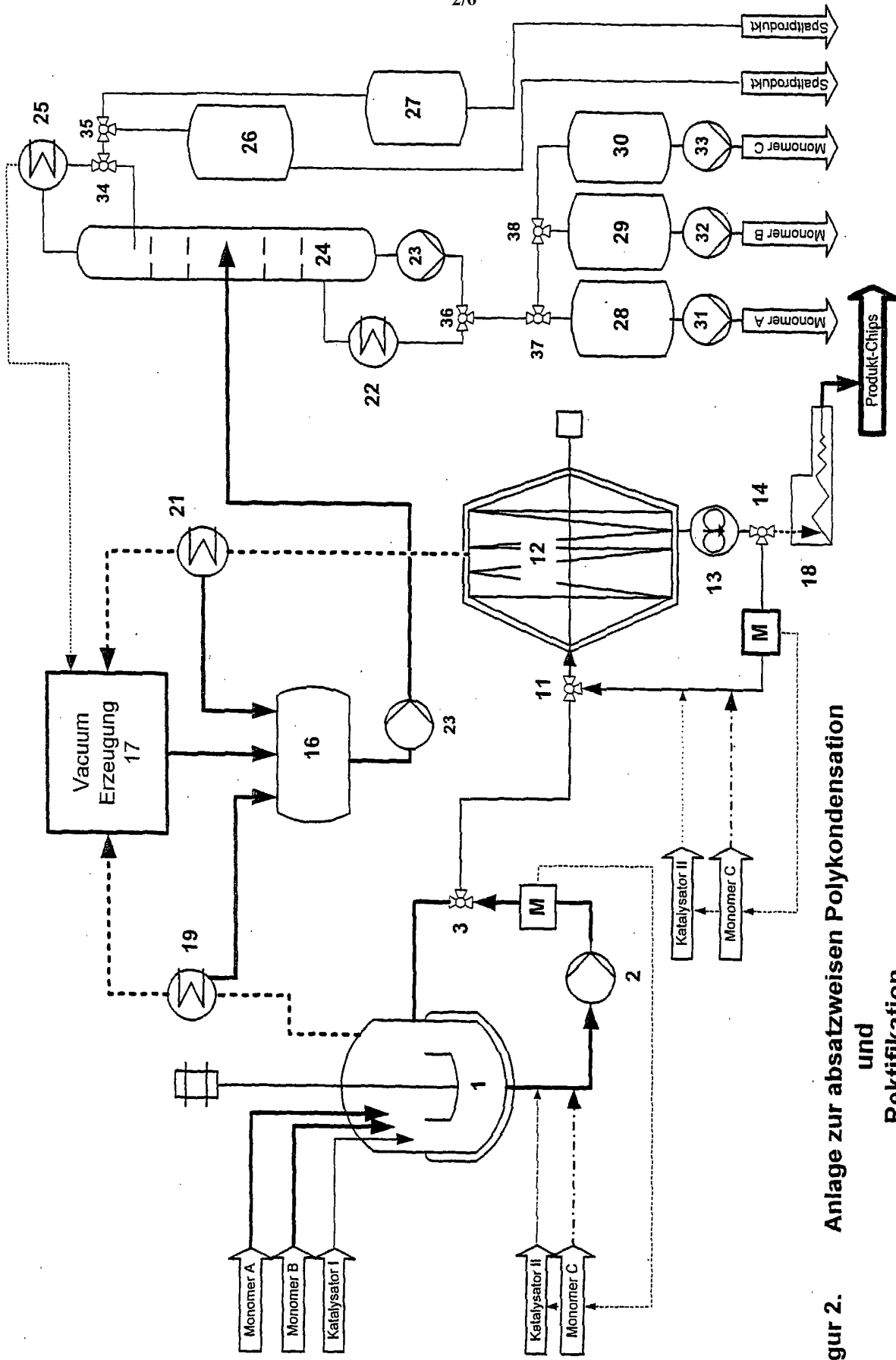
35   Endreaktor (12) zuführt und dort eine Polykondensation bis zum Erreichen eines vorbestimmten Polykondensations- oder Viskositätsgrades vornimmt.

- 5 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass man aus den Spaltproduktbrüden durch fraktionierte Kondensation und/oder Destillation Monomere zurückgewinnt und dem Verfahren wieder zuführt.
- 10 5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Druck in den Reaktoren linear oder stufenweise abgesenkt wird und in einem unmittelbar nachfolgenden Reaktor höchstens nur halb so hoch ist wie in dem unmittelbar vorausgehenden Reaktor.
- 15 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das im Reaktor (1) hergestellte, veresterte und/oder umgeesterte Vorkondensat durchschnittliche Kettenlängen von bis zu 20 Struktureinheiten aufweist.
- 20 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das aus dem Zwischenreaktor (6) gewonnene Produkt durchschnittliche Kettenlängen von 15 bis 35 Struktureinheiten aufweist.
- 25 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das aus dem Endreaktor (12) gewonnene Produkt durchschnittliche Kettenlängen von 30 bis 100 Struktureinheiten aufweist.
- 30 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass man den Verlauf der Kondensationsreaktion durch kontinuierliche Messung der rheologischen Eigenschaften, der Änderung des Druckwellenverhaltens und/oder der Veränderung der optischen Eigenschaften überwacht.
- 35 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass man durch Zugabe weiterer Monomere, Stabilisatoren, Fließverbesserer und/oder Additive die rheologischen Eigenschaften des Kondensationsproduktes steuert.

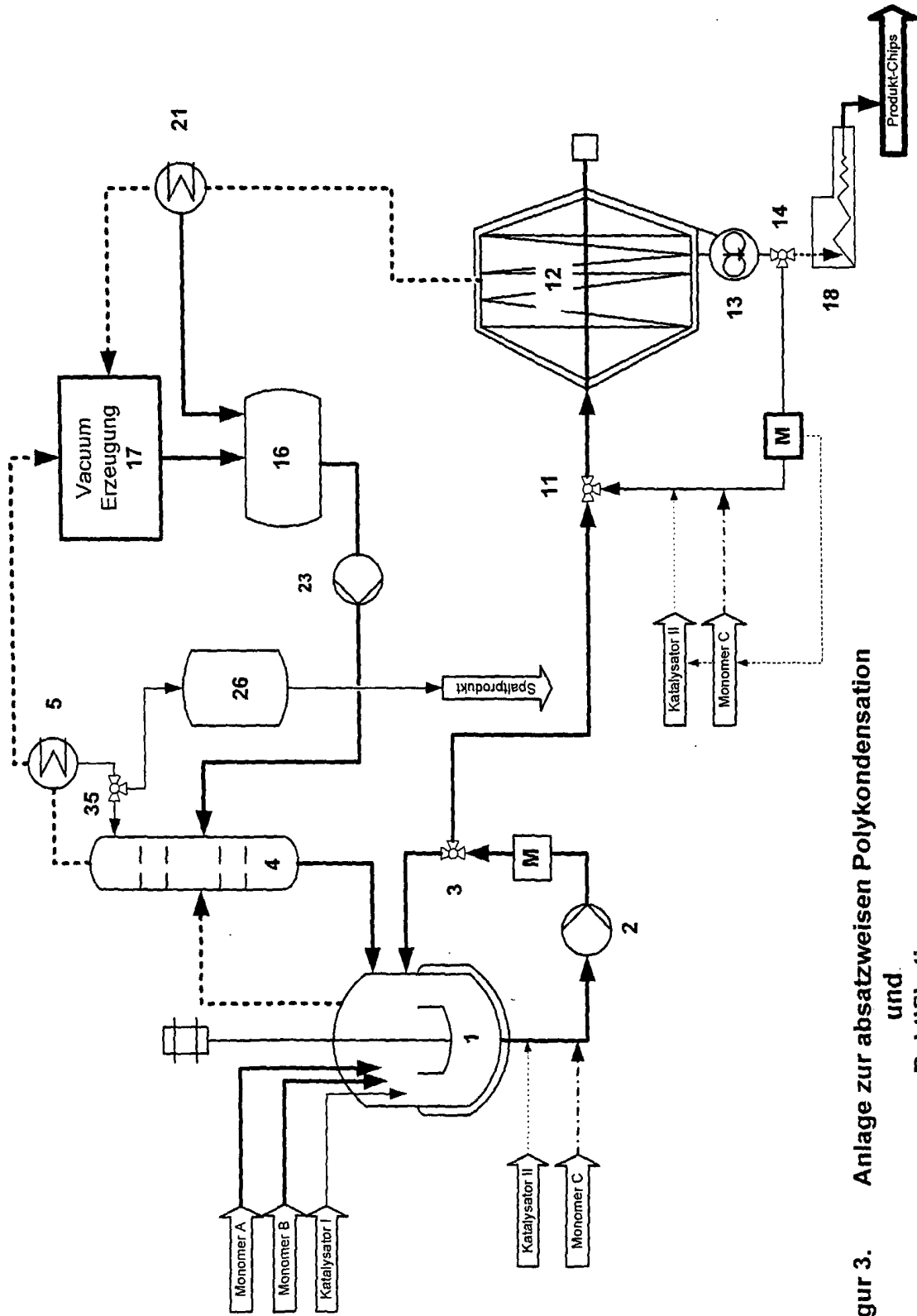
- 5 11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass man das Produkt in jedem Reaktor während der jeweiligen Verweilzeit im Kreislauf führt.
- 10 12. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass zumindest der Endreaktor (12) aus einem horizontal angeordneten Behälter besteht und dieser ein Verhältnis von Durchmesser zu Länge von 0,5:1 bis 5:1, vorzugsweise von 0,7:1,3 bis 3:1 aufweist.
- 15 13. Vorrichtung nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Rohrleitungen mit einem Heizmantel versieht, dessen Temperatur mindestens 2°C und höchstens 20°C über dem Schmelzpunkt des durch die Leitung geführten Produktes liegt.
- 20 14. Vorrichtung nach den Ansprüchen 12 und 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Endreaktor (12) mit statischen Elementen an den Reaktorwänden zur Erzeugung von dünnen Filmen und zum Abstreifen von mitgeführtem Produkt auf rotierenden Scheiben ausgestattet ist.
- 25 15. Vorrichtung nach den Ansprüchen 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reaktorwelle des horizontalen Endreaktors (12) nur eine Durchführung durch die beidseitigen Deckel aufweist.



Figur 1. Anlage zur absatzweisen Polykondensation von Polybisphenylphosphonaten, Polycarbonaten Polyarylaten



Figur 2. Anlage zur absatzweisen Polykondensation und Rektifikation



Figur 3. Anlage zur absatzweisen Polykondensation und Rektifikation

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Application No  
PCT/EP2005/007171

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B01J19/18 C08G63/78

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 B01J C08G

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2001/029289 A1 (KELSEY DONALD ROSS ET AL) 11 October 2001 (2001-10-11) paragraphs '0018! - '0021!, '0061!, '0065!, '0066!; examples 11,16 -----	1-11
Y	US 3 220 804 A (BACHMANN DITMAR ET AL) 30 November 1965 (1965-11-30) column 1, lines 14-16 -----	1-11
X	WO 01/51199 A (ZIMMER AG; WILHELM, FRITZ; FINKELDEI, FERDINAND) 19 July 2001 (2001-07-19) page 9, lines 1-25; claims 5,6; figure 1 ----- -/--	12-15

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

31 October 2005

Date of mailing of the international search report

07/11/2005

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

Buesing, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte | Application No  
PCT/EP2005/007171

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	WO 2005/023905 A (ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT; KAEMPF, RUDOLF) 17 March 2005 (2005-03-17) page 4, paragraph 1-3 page 7, last paragraph - page 8, line 2 -----	12-15
P,A	WO 2004/096893 A (ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT; KAEMPF, RUDOLF) 11 November 2004 (2004-11-11) the whole document -----	1-11
A	EP 0 764 672 A (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD; MITSUI CHEMICALS, INC) 26 March 1997 (1997-03-26) page 5, lines 1-15 -----	1-11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No PCT/EP2005/007171
---

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2001029289 A1	11-10-2001	US 2002028909 A1	07-03-2002
US 3220804 A	30-11-1965	DE 1207349 B GB 1017463 A NL 272388 A	23-12-1965 19-01-1966
WO 0151199 A	19-07-2001	AT 261769 T AU 2373101 A CN 1395505 A DE 10001477 A1 EP 1251957 A1 TW 548132 B US 2003139543 A1	15-04-2004 24-07-2001 05-02-2003 16-08-2001 30-10-2002 21-08-2003 24-07-2003
WO 2005023905 A	17-03-2005	DE 10336164 A1	10-03-2005
WO 2004096893 A	11-11-2004	DE 10318747 A1	02-12-2004
EP 0764672 A	26-03-1997	CA 2190274 A1 CN 1155891 A DE 69622487 D1 DE 69622487 T2 JP 8283394 A WO 9632433 A1 JP 3418987 B2 US 5830981 A	17-10-1996 30-07-1997 29-08-2002 03-04-2003 29-10-1996 17-10-1996 23-06-2003 03-11-1998



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

 Inte s Aktenzeichen  
 PCT/EP2005/007171

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	WO 2005/023905 A (ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT; KAEMPF, RUDOLF) 17. März 2005 (2005-03-17) Seite 4, Absatz 1-3 Seite 7, letzter Absatz - Seite 8, Zeile 2 -----	12-15
P,A	WO 2004/096893 A (ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT; KAEMPF, RUDOLF) 11. November 2004 (2004-11-11) das ganze Dokument -----	1-11
A	EP 0 764 672 A (MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD; MITSUI CHEMICALS, INC) 26. März 1997 (1997-03-26) Seite 5, Zeilen 1-15 -----	1-11

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte  
enzeichen  
PCT/EP2005/007171

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2001029289	A1	11-10-2001	US 2002028909 A1	07-03-2002
US 3220804	A	30-11-1965	DE 1207349 B GB 1017463 A NL 272388 A	23-12-1965 19-01-1966
WO 0151199	A	19-07-2001	AT 261769 T AU 2373101 A CN 1395505 A DE 10001477 A1 EP 1251957 A1 TW 548132 B US 2003139543 A1	15-04-2004 24-07-2001 05-02-2003 16-08-2001 30-10-2002 21-08-2003 24-07-2003
WO 2005023905	A	17-03-2005	DE 10336164 A1	10-03-2005
WO 2004096893	A	11-11-2004	DE 10318747 A1	02-12-2004
EP 0764672	A	26-03-1997	CA 2190274 A1 CN 1155891 A DE 69622487 D1 DE 69622487 T2 JP 8283394 A WO 9632433 A1 JP 3418987 B2 US 5830981 A	17-10-1996 30-07-1997 29-08-2002 03-04-2003 29-10-1996 17-10-1996 23-06-2003 03-11-1998