



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 28 965 T2** 2006.09.28

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 147 143 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 28 965.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/14328**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 931 895.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/029461**

(86) PCT-Anmeldetag: **24.06.1999**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **25.05.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **24.10.2001**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **14.12.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.09.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08G 64/20** (2006.01)

**C08G 64/40** (2006.01)

**C08G 63/64** (2006.01)

(30) Unionspriorität:  
**192350**      **16.11.1998**      **US**

(73) Patentinhaber:  
**General Electric Co., Schenectady, N.Y., US**

(74) Vertreter:  
**Luderschmidt, Schüler & Partner, 65189  
Wiesbaden**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL**

(72) Erfinder:  
**DAY, James, Scotia, US; VARADARAJAN,  
Satyana, Godavarthi, Dallas, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR DURCHFÜHRUNG VON FESTPHASEN-POLYMERISATION VON POLYCARBO-  
NATEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0001]** Diese Erfindung betrifft die Herstellung von Polycarbonaten und insbesondere die Herstellung von aromatischen Polycarbonaten mit Hilfe der Festphasenpolymerisation.

**[0002]** Die weithin bekannten Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten sind das Grenzflächenverfahren und das Schmelzverfahren. Beim Grenzflächenverfahren wird eine aromatische Dihydroxyverbindung in einer gemischten wässrig/organischen Lösung mit Phosgen in Gegenwart eines sauren Akzeptors und eines Amins als Katalysator in Kontakt gebracht. Dieses Verfahren ist wegen der Toxizität des Phosgens und der Umweltbelastung durch Methylenchlorid, dem gewöhnlich am meisten verwendeten organischen Lösungsmittel, nicht gerade bevorzugt. Ein ähnliches Verfahren, in welchem oligomere Chlorformiate an einer Grenzfläche hergestellt und dann in Polycarbonat mit hohem Molekulargewicht überführt werden, weist ähnliche Nachteile auf.

**[0003]** Beim Herstellungsverfahren aus der Schmelze wird Bisphenol in Gegenwart eines geeigneten Katalysators in der Schmelze mit einem Diarylcarbonat in Kontakt gebracht. Zunächst entsteht ein oligomeres Polycarbonat, das dann durch Anhebung der Polymerisationstemperatur in ein Polycarbonat mit höherem Molekulargewicht überführt wird. Auch in diesem Verfahren treten Nachteile auf, von denen einer die hohe Viskosität des Schmelzpolymerisationsgemischs ist, insbesondere in dem Schritt, wo das Molekulargewicht aufgebaut wird, was bedingt, dass es schwierig zu handhaben ist.

**[0004]** In jüngeren Jahren ist eine dritte Option zur Bildung von Polycarbonaten, die Festphasenpolymerisation (im Folgenden zuweilen als "SSP" bezeichnet), bekannt geworden. Der erste Polymerisationsschritt beim Festphasenverfahren besteht in der Bildung eines Oligomers mittels der Schmelzpolymerisation. Das Oligomer wird sodann einer Behandlung unterzogen, um darin eine Kristallbildung zu veranlassen. Das Oligomer mit fortgeschrittener Kristallinität wird sodann in Gegenwart eines Katalysators auf eine Temperatur zwischen seiner Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) und seiner Schmelztemperatur ( $T_m$ ) erhitzt, worauf sich eine Polymerisation zur Herstellung eines Polycarbonats mit hohem Molekulargewicht einstellt.

**[0005]** In den US-Patenten 4,948,871 und 5,214,073, deren Offenbarungen hiermit als Referenz eingeführt werden, wird ein Verfahren zur Festphasenpolymerisation beschrieben, in welchem die Kristallinität durch Behandlung mit einem Lösungsmittel (typischerweise in Aceton oder irgendeinem anderen Keton) oder durch eine Behandlung in der Hitze voran getrieben wird. Der Polymerisationsschritt wird sodann in einer oder mehreren Stufen bei einer Temperatur von 180°C oder höher, oft durch graduelles Aufheizen während einer Stufe, durchgeführt.

**[0006]** Ein Nachteil eines solchen Verfahrens besteht in der Tatsache, dass es sich praktisch nicht kontinuierlich durchführen lässt. Für eine solche Durchführung würde man mehrere Reaktionsgefäße benötigen, nämlich eines für jedes erreichte Temperaturniveau. Somit wäre ein stufenweises Aufheizen unpraktisch und die Ausgaben für die Zahl der hierfür benötigten Gefäße wären unerschwinglich teuer. Ferner sind die Polymerisationsgeschwindigkeiten bei Temperaturen um die 180°C, der Anfangstemperatur für viele im Stand der Technik bekannte SSP-Verfahren, sehr langsam. Darüber hinaus ist das Verfahren größtenteils nicht in der Lage, ein Polycarbonat mit einem gewichtsbezogenen mittleren Molekulargewicht ( $M_n$ ) über ca. 15.000 zu liefern. Die einzigen speziell offenbarten Produkte mit einem größeren  $M_n$  sind in der US 4,948,871 die Produkte des Beispiels 12 mit einem  $M_n$  von ca. 25.000 (berechnet aus den angegebenen Werten für  $M_w$  und  $M_w/M_n$ ), die aber ein schnelles Anheben der Temperatur von 190°C auf 220° benötigen, und das Produkt des Beispiels 9 in der US 5,214,073 mit stufenweise erhaltenen  $M_n$ -Werten von 26.000 und 40.000, für die unwirtschaftlich hohe Polymerisationstemperaturen bis zu 230° oder 240°C benötigt werden.

**[0007]** Es bleibt daher ein Bedürfnis, SSP-Verfahren zu entwickeln, die möglichst wenig Heizstufen benötigen und alle bei einer Solltemperatur ohne graduelles Aufheizen durchgeführt werden können und somit für eine kontinuierliche Herstellung von Polycarbonat geeignet sind. Es besteht auch Bedarf nach der Entwicklung von Verfahren dieser Art, mit welchen sich eine schnelle Polymerisation erzielen und ein Polymer mit einem  $M_n$  von 15.000 oder darüber herstellen lassen.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0008]** Die vorliegende Erfindung besteht aus einem Herstellungsverfahren für Polycarbonat, mit dem sich die oben beschriebenen Ziele verwirklichen lassen. Sie ist ein Verfahren zur Herstellung eines aromatischen Po-

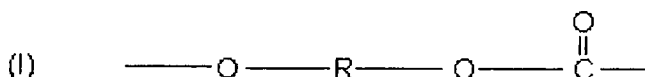
lycarbonats, bei welchem man:

(A) Precursor Polycarbonat Pellets, die einen Durchmesser im Bereich von etwa 1–5 mm haben, mit wenigstens einem Nicht-Lösungsmittel 15–60 Minuten zur Herstellung eines Precursor Polycarbonats mit verbesserter Kristallinität in Berührung bringt, wobei das Nicht-Lösungsmittel ein C<sub>1-20</sub>-Alkanol im flüssigen oder gasförmigen Zustand umfasst; und

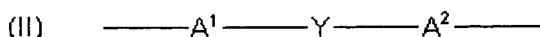
(B) das Precursor Polycarbonat mit verbesserter Kristallinität Festphasenpolymerisationsbedingungen in einem Strom von inertem Gas unterwirft, wobei die Bedingungen eine Heizstufe bei einer konstanten Temperatur im Bereich von etwa 215°–225°C einschließen, um so ein Polycarbonatprodukt herzustellen, das ein Zahlenmittel des Molekulargewichts bestimmt durch Gelpermeationschromatographie relativ zu Polystyrol von wenigstens 15.000 hat.

#### GENAUE BESCHREIBUNG; BEVORZUGTE AUSFÜHRUNGSFORMEN

**[0009]** Polycarbonate, die sich nach dem Verfahren dieser Erfindung herstellen lassen, weisen typischerweise Struktureinheiten der Formel



auf, in welcher mindestens ca. 60% der Gesamtzahl der R-Gruppen aromatische organische Reste und die Übrigen aliphatische, alicyclische oder aromatische Reste sind. Vorzugsweise ist R jeweils ein aromatischer organischer Rest und mehr bevorzugt ein Rest der Formel



in welcher A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> jeweils ein monocyclischer zweibindiger Arylrest sind und Y ein Brückenrest ist, in welchem ein oder zwei Kohlenstoffatome A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> voneinander trennen. Solche Reste leiten sich von aromatischen Dihydroxyverbindungen der Formel HO-R-OH bzw. HO-A<sup>1</sup>-Y-A<sup>2</sup>-OH ab. Beispielsweise stellen A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> im Allgemeinen unsubstituiertes Phenylen, insbesondere p-Phenylen, das bevorzugt ist, oder substituierte Derivate derselben dar.

**[0010]** Der Brückenrest Y ist meistens eine Kohlenwasserstoffgruppe, vorzugsweise eine aliphatische oder alicyclische Kohlenwasserstoffgruppe und mehr bevorzugt eine gesättigte Gruppe wie Methylen, Cyclohexylen oder Isopropyliden, welches bevorzugt ist. Somit sind die bevorzugten Polycarbonate solche, die sich aus Struktureinheiten der Formel I (welche aus nur einer oder verschiedenen Strukturen bestehen können) zusammensetzen, in welcher R die Formel II aufweist und Y eine aliphatische oder alicyclische Kohlenwasserstoffgruppe ist. Besonders bevorzugt sind Polycarbonate, die sich ganz oder teilweise von dem auch als "Bisphenol A" bekannten 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan ableiten.

**[0011]** Das wesentliche Startmaterial in Schritt A des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ein Vorläuferpolycarbonat. Es kann ein Polycarbonat-Oligomer des Typs sein, der im ersten Schritt eines Polycarbonat-Schmelzverfahrens hergestellt wird oder durch die Herstellung eines Bischlorformiat-Oligomers, gefolgt von einer Hydrolyse und/oder einer Endverkappung und Isolierung. Solche Oligomere weisen meistens ein gewichtsbezogenes mittleres Molekulargewicht (Mw) im Bereich von ca. 2.000–10.000 auf, wobei hier alle Molekulargewichte mittels Gelpermeationschromatographie in Bezug auf Polystyrol und bei einer Strukturviskosität im Bereich von ca. 0,06–0,30 dl/g ermittelt wurden und hier alle Werte für die Strukturviskosität in Chloroform bei 25°C gemessen wurden.

**[0012]** Es lassen sich sowohl homopolymere als auch copolymere Vorläuferpolycarbonate verwenden. Copolycarbonate umfassen solche, die z.B. Struktureinheiten aus Bisphenol A in Kombination mit Carbonateinheiten enthalten, welche sich von anderen Bisphenolen oder von Polyethylenglykolen ableiten. Ebenfalls umfasst sind Copolyestercarbonate wie solche, die Einheiten aus Bisphenoldodecandioat in Kombination mit Carbonateinheiten enthalten.

**[0013]** Es kann auch ein Polycarbonat mit relativ großem Molekulargewicht vorkommen, das im Allgemeinen über ein Mw im Bereich von ca. 10.000–35.000 verfügt, für welches man anstrebt, das Molekulargewicht noch weiter zu erhöhen, z.B. bis in den Bereich von ca. 50.000–80.000. Beispielsweise lässt sich ein Polycarbonat von optischer Qualität, das keiner bestimmten Spezifikation unterliegt, nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung kristallisieren, bevor sein Molekulargewicht erhöht wird, so dass es in anderen Anwendungen eingesetzt werden kann.

**[0014]** Das Vorläuferpolycarbonat kann ein über die Reaktion eines linearen Polycarbonats oder dessen Vorläufer mit einem Verzweigungsmittel wie 1,1,1-Tris(4-hydroxyphenyl)ethan gebildetes Homo- oder Copolycarbonat sein. Verzweigte Copolycarbonate umfassen Oligomere und Copolycarbonate mit hohem Molekulargewicht, die zur Erzeugung einer möglichst großen Lösungsmittelbeständigkeit befähigte Einheiten enthalten. Wie im US-Patent 4,920,200 beschrieben, sind Hydrochinon und Methylhydrochinon für diesen Zweck besonders geeignet. Solche Einheiten weisen typischerweise insgesamt ca. 25–50% Carbonateinheiten im Polymer auf. Die Überführung des verzweigten Homo- oder Copolycarbonats kann vorr oder gleichzeitig mit der Überführung des Vorläuferpolycarbonats zu einem Polymer mit fortgeschrittener Kristallinität erfolgen. Das Vorläuferpolycarbonat kann auch ein recyceltes Polycarbonat sein. Beispielsweise kann ein recyceltes Polymer aus Compact Disks verwendet werden. Das Verfahren seiner ursprünglichen Herstellung spielt keine Rolle, d.h. es kann ursprünglich mit Grenzflächenpolymerisation, Schmelzpolymerisation oder mit Bischlorformiaten hergestelltes recyceltes Polycarbonat verwendet werden.

**[0015]** Wie die Strukturviskosität im Bereich von ca. 0,25–1,0 dl/g anzeigt, verfügt ein solches recyceltes Material typischer über ein Molekulargewicht, das kleiner ist als das des ursprünglich polymerisierten Materials. Es kann aus Polycarbonat-Abfall durch Auflösen in einem chlorierten organischen Lösungsmittel wie Chloroform, Methylenchlorid oder 1,2-Dichlorethan gefolgt von einer Filtration des unlöslichen Materials oder anderen Verfahren erhalten werden, die im Stand der Technik zum Abtrennen von nicht aus Polycarbonat bestehenden Bestandteilen bekannt sind. Andere Arten von Polycarbonat wie mit dem Grenzflächenverfahren hergestelltes Polycarbonat oder Abfall aus Polycarbonatextrudern lassen sich ebenfalls als Vorläufer einsetzen.

**[0016]** Es liegt mit im Umfang der Erfindung, dass vor Durchführung des Schritts A des erfindungsgemäßen Verfahrens, insbesondere wenn das Vorläuferpolycarbonat ein recyceltes Material ist, es in einem chlorierten Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel gelöst wird. Geeignete chlorierte Kohlenwasserstoffe sind, jedoch nicht ausschließlich, Methylenchlorid, Chloroform, 1,2-Dichlorethan, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol. Die aliphatischen Chlorkohlenwasserstoffe sind bevorzugt, wobei Methylenchlorid und 1,2-Dichlorethan am meisten bevorzugt sind.

**[0017]** Das Auflösen des Vorläuferpolycarbonats in dem Lösungsmittel kann bei jeder Temperatur stattfinden. Typische Temperaturen liegen im Bereich von 0°C bis zum Kochpunkt des Lösungsmittels, wobei im Allgemeinen 20°–100°C bevorzugt sind. Solange eine Menge an Lösungsmittel verwendet wird, welche die Auflösung des Polycarbonats bewirkt, ist sein Anteil nicht kritisch.

**[0018]** Bei einem solchen Lösungsvorgang bleiben im Allgemeinen verschiedene unlösliche Stoffe zurück, wie dies durch metallische Schichten angezeigt wird, wenn z.B. das Vorläuferpolycarbonat von optischen Disks stammt. Die Erfindung hat ferner das Ziel, diese unlöslichen Stoffe aus der Polycarbonatlösung zu entfernen. Dies lässt sich durch herkömmliche Verfahrensweisen wie Dekantieren, Filtrieren und Zentrifugieren erreichen.

**[0019]** Das recycelte Polycarbonat weist häufig gefärbte Verunreinigungen auf, die im Polycarbonat selbst oder in seiner Lösung in einem chlorierten Lösungsmittel vorkommen können. Verschiedene Ausführungsformen der Erfindungen weisen daher einen Schritt zur Entfernung der Farbe aus der amorphen Polycarbonatlösung auf, gefolgt von weiteren Entfernungsschritten. Ein Verfahren zur Entfärbung besteht in der noch in Lösung stattfindenden Behandlung mit einer Mineralsäure, vorzugsweise Salzsäure, wobei die Säure typischerweise in einer Lösung aus einem Alkanol wie Methanol vorliegt. In einem anderen Verfahren wird die Lösung mit einem die Farbkörper absorbierenden Feststoff wie Aktivkohle oder einem vernetzten Harz in Kontakt gebracht, das neutral oder ein Ionenaustauscherharz sein kann. Ein anderes Verfahren besteht im Waschen mit einer Lösung aus Natriumgluconat. In noch einem anderen Verfahren wird das Harz nach seiner Fällung mit einem Nicht-Lösungsmittel in einer zur Auflösung der Farbkörper ausreichenden Menge gewaschen, wie dies im Folgenden beschrieben wird.

**[0020]** Die Lösung des Vorläuferpolycarbonats wird meistens vor dem Fortschreiten der Kristallisation von allem Lösungsmittel befreit. Es ist gewöhnlich von Vorteil, das Vorläuferpolycarbonat mit im Stand der Technik bewährten Verfahren wie der Anti-Lösungsmittelfällung oder der Dampffällung daraus auszufällen.

**[0021]** In Schritt A des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Pellets des Vorläuferpolycarbonats behandelt, um ihre Kristallinität voran zu treiben. Diese Pellets weisen einen Durchmesser im Bereich ca. 1–5 mm auf, vorzugsweise ca. 2–3 mm. Sie lassen sich mit im Stand der Technik bewährten Verfahrensweisen wie der Extrusion und der Pelletisierung herstellen.

**[0022]** Erfindungsgemäß wird die Kristallinität des Vorläuferpolycarbonats durch den Kontakt mit mindestens einem Nicht-Lösungsmittel für das Vorläuferpolycarbonat erhöht, welches ausgewählt ist aus der Gruppe der C<sub>1-20</sub>-Alkanole. Die bevorzugten Alkanole sind primäre C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkanole einschließlich, jedoch nicht ausschließlich, Methanol, Ethanol und 1-Butanol. Bestimmte sekundäre Alkanole wie 2-Butanol und 3-Pentanol stellen ebenfalls eine ausgezeichnete Wahl dar. Es können auch Mischungen von Nicht-Lösungsmitteln eingesetzt werden. Wegen seiner Verfügbarkeit und den geringen Kosten ist Methanol das am meisten bevorzugte Nicht-Lösungsmittel.

**[0023]** Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ist es weder notwendig noch erwünscht, ein Dialkylcarbonat zu verwenden, wie es in der mitanhängigen gemeinsamen Anmeldung 08/986,448 erforderlich ist. Eines der Merkmale des Verfahrens dieser Erfindung besteht darin, dass es nicht notwendig ist, dass solch relativ teure Verbindungen einen Teil des Nicht-Lösungsmittels ausmachen. Die Verwendung von Alkanolen reicht aus.

**[0024]** Der Kontakt des Vorläuferpolycarbonats mit dem Nicht-Lösungsmittel findet oft bei einer Kontakttemperatur statt, die mindestens 75°C beträgt und weiter durch die Beziehung

$$T_c \mu T_b - z$$

definiert ist, in welcher T<sub>c</sub> die Kontakttemperatur, T<sub>b</sub> der Kochpunkt des Nicht-Lösungsmittels unter dem verwendeten Kontaktdruck (beide in Grad Celsius) und z eine Konstante sind. Der maximale Wert für z ist 60. Vorzugsweise hat z den Wert 20.

**[0025]** Das Nicht-Lösungsmittel kann am Kontaktpunkt mit dem Vorläuferpolycarbonat in flüssigem oder dampfförmigem Zustand vorliegen; der Kontakt im dampfförmigen Zustand ist gewöhnlich bevorzugt. Der Kontakt im flüssigen Zustand wird meistens hergestellt, indem das Vorläuferpolycarbonat in ein Bad aus dem Nicht-Lösungsmittel eingetaucht wird und der Kontakt in dampfförmigem Zustand, indem die Dämpfe aus dem Nicht-Lösungsmittel nach oben durch ein Bett des Vorläuferpolycarbonats geleitet werden. Es liegt im Geltungsbereich der Erfindung, dass die Kontakttemperatur größer als T<sub>b</sub> ist, insbesondere bei einem Dampfkontakt, worauf der Druck im Kontaktgefäß über dem Atmosphärendruck gehalten werden muss. Höhere Drücke bis zu ca. 10 atm sind typisch, wobei Drücke bis zu ca. 5 atm bevorzugt sind. Die Kontakttemperatur kann auch über der Glasübergangstemperatur des Vorläuferpolycarbonats liegen.

**[0026]** Die für den Kontakt mit dem Nicht-Lösungsmittel benötigte Zeit hängt vom Ausmaß der fortgeschrittenen Kristallinität ab und variiert je nach dem verwendeten Nicht-Lösungsmittel und den Kontaktbedingungen. Die optimalen Zeiten lassen sich durch einfaches Herumexperimentieren ermitteln. Meistens reichen Zeiten im Bereich von ca. 15–60 Minuten aus.

**[0027]** Ein Hauptvorteil des erfindungsgemäßen Einsatzes von Alkanolen als Kristallinitätsbeschleuniger besteht darin, dass sie ein Polycarbonat mit einem Kristallzustand erzeugen, der besonders geeignet für eine SSP bei einer hohen Anfangstemperatur ist. Wie zuvor ausgeführt, benötigt man für im Stand der Technik bekannte SSP-Verfahren typischerweise eine Ausgangstemperatur in der Größenordnung von 180°C. Andererseits wird es durch das vorliegende Verfahren möglich, bei einer SSP mit einer Temperatur in der Höhe von 225°C anzufangen, was eine schnelle Polymerisation erleichtert.

**[0028]** Das erfindungsgemäße Fortschreiten der Kristallinität findet im Wesentlichen so wie in der zuvor erwähnten mitanhängigen Anmeldung 08/986,448 beschrieben statt, dass nämlich nur ein Fortschreiten der Kristallinität an der Oberfläche der Pellets nötig ist. Man findet jedoch oft, dass das Nicht-Lösungsmittel die Pellets anschwellen lässt und bis unter die Oberfläche eindringt. Typischerweise werden Kristallinitätsgrade von 5 Gew.-% oder mehr erreicht, wobei Grade im Bereich von ca. 15%–35% bevorzugt sind.

**[0029]** Oft wird gefunden, dass Polycarbonatoligomere so spröde sind, dass sie sich nur schwer extrudieren und pelletisieren lassen, wenn die Extrusion nicht in ein flüssiges Medium wie Wasser erfolgt. In der vorliegenden Erfindung wird eine Extrusion unter den Bedingungen der Umgebungstemperatur und des Umgebungsdruckes in ein Nicht-Lösungsmittel angestrebt, das in der Lage ist, unter solchen Bedingungen die Kristallisation voran zu treiben, wie dies sich mit Methanol beispielhaft zeigt, so dass sich ein Fortschreiten der Pelletisierung und der Kristallinität gleichzeitig erreichen lässt.

**[0030]** In Schritt B wird das Vorläuferpolycarbonat mit fortgeschrittener Kristallinität SSP-Bedingungen unterzogen. Ein wichtiges Merkmal dieses Schrittes ist die Verwendung von konstanten Temperaturniveaus in der

einen, oder manchmal zwei Heizstufe(n), wodurch sich die Operation kontinuierlich durchführen lässt, da sich jede physikalische SSP-Stufe bei konstanten Bedingungen halten lässt. Mit anderen Worten, in keiner Heizstufe findet eine schrittweise Anhebung der Temperatur statt.

**[0031]** Es ist nur eine einzige Heizstufe im Temperaturbereich von ca. 215°–225°C erforderlich und nur eine wird normalerweise auch bevorzugt. Es liegt jedoch auch im Geltungsbereich der Erfindung, zusätzlich eine erste Heizstufe bei einer Temperatur im Bereich von ca. 180°–190°C zu verwenden. Bei allen verwendeten Heizstufen wird ein Strom eines inerten Gases wie Stickstoff oder Argon eingesetzt, um Produkte der SSP-Reaktion, wie z.B. Phenol zu entfernen, das unter den in der Stufe verwendeten Bedingungen flüchtig ist.

**[0032]** Die in dem einen oder den zwei Heizschritt(en) eingehaltenen Verweilzeiten werden durch die Zeit bestimmt, die benötigt wird, um ein Polycarbonatprodukt mit einem gewünschten Mn von mindestens 15.000 zu erhalten, wenn es zweckdienlich erscheint in Kombination mit einem gewünschten Kristallinitätsgrad. Meistens ist eine Gesamtverweilzeit im Bereich von 8–12 Stunden ausreichend, wobei ca. 10%–30% der Gesamtverweilzeit in der ersten Stufe eines zweistufigen Systems liegen. Wird die SSP-Reaktion kontinuierlich durchgeführt, wird die Fließgeschwindigkeit des Vorläuferpolycarbonats mit fortgeschrittener Kristallinität durch jede Stufe eingestellt, um für die benötigte Verweilzeit oder -zeiten zu sorgen.

**[0033]** Das erfindungsgemäße Verfahren wird nun durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

#### BEISPIEL 1

**[0034]** Die Kristallisationsapparatur bestand aus einem als Flüssigkeitsreservoir dienenden Gefäß, das sich unter Druck setzen ließ und einem in der Höhe einstellbaren schirmartigen Probenhalter, der so beschaffen war, dass er in dem Reservoir in die Flüssigkeit eingetaucht oder in dem Raum über der Flüssigkeit platziert werden konnte. Dieses Gefäß wurde mit Methanol beschickt und Pellets aus einem amorphen Polycarbonatoligomer aus Bisphenol A mit einem Mw von ca. 8.000, die mittels einer Umesterungsreaktion von Bisphenol A mit Diphenylcarbonat hergestellt wurden, wurden auf den Schirm gelegt, der in dem Raum über der Flüssigkeit angeordnet war. Das Gefäß wurde dicht verschlossen und bei einem selbst erzeugten Druck von 3,7 atm 60 Minuten lang auf 100°C erhitzt, was zu einem oligomeren Vorläuferpolycarbonat mit einer Kristallinität von 22,7% führte.

**[0035]** Eine Probe von 50 g dieses Oligomers mit fortgeschrittener Kristallinität wurde in einen zylindrischen Reaktor mit einem Durchmesser von ca. 7,6 cm und einer Länge von 10,2 cm gegeben. Der Reaktor wurde bei Atmosphärendruck und einer Temperatur von 220°C 10 Stunden lang hin und herbewegt, wobei ein Strom von Stickstoff mit 2,5 l/min über die Oligomerprobe geleitet wurde. Es wurde ein Polycarbonat mit einem Mw von 40.900, einem Mn von 19.800, einer Tg von 135°C und einer Kristallinität von 57% erhalten.

#### BEISPIEL 2

**[0036]** Das Oligomer mit fortgeschrittener Kristallinität des Beispiels 1 wurde in dem zylindrischen Reaktor 2 Stunden lang auf 180°C und 12 Stunden lang auf 220°C erhitzt. Das Produkt verfügte über ein Mw von 56.000, ein Mn von 27.000, eine Tg von 154°C und eine Kristallinität von 73%.

**[0037]** Für den Fachmann wird deutlich, dass in der vorliegenden Erfindung verschiedene Modifikationen und Variationen durchgeführt werden können, ohne vom Umfang und Geist der Erfindung abzuweichen. Andere Ausführungsformen der Erfindung erschließen sich dem Fachmann aus der Beschreibung und der Durchführung der darin offenbarten Erfindung. Die Beschreibung und die Beispiele sollen nur der Veranschaulichung dienen, wobei der eigentliche Geltungsbereich und der Geist der Erfindung durch die folgenden Ansprüche zum Ausdruck gebracht werden.

#### Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Herstellung eines aromatischen Polycarbonats, bei welchem man:

(A) Precursor Polycarbonat Pellets, die einen Durchmesser im Bereich von etwa 1–5 mm haben, mit wenigstens einem Nicht-Lösungsmittel 15–60 Minuten zur Herstellung eines Precursor Polycarbonats mit verbesserter Kristallinität in Berührung bringt, wobei das Nicht-Lösungsmittel ein C<sub>1-20</sub> Alkanol im flüssigen oder gasförmigen Zustand umfasst; und

(B) das Precursor Polycarbonat mit verbesserter Kristallinität Festkörperpolymerisationsbedingungen in einem Strom von inertem Gas unterwirft, wobei die Bedingungen eine Heizstufe bei einer konstanten Temperatur im

Bereich von etwa 215–225°C einschließen, um so ein Polycarbonatprodukt herzustellen, das ein Zahlenmittel des Molekulargewichts bestimmt durch Gelpermeationschromatographie relativ zu Polystyrol von wenigstens 15 000 hat.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Precursor Polycarbonat ein Homopolycarbonat ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Precursor Polycarbonat ein Copolycarbonat ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Precursor Polycarbonat ein Copolyester Carbonat ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Precursor Polycarbonat ein Bisphenol A Homo- oder Copolycarbonat ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Precursor Polycarbonat ein Oligomer ist, welches ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von etwa 2 000–10 000 hat, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Precursor Polycarbonat ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von etwa 10 000–35 000 hat, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie relativ zu Polystyrol, und das Polycarbonatprodukt ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts bestimmt durch Gelpermeationschromatographie bezüglich Polystyrol von 50 000–80 000 hat.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Precursor Polycarbonat ein verzweigtes Polycarbonat ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Precursor Polycarbonat ein recycliertes Polycarbonat ist.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Nicht-Lösungsmittel, das in Schritt A angewandt wird, Methanol ist.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das in Berührung bringen in Schritt A im flüssigen Zustand stattfindet.

12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das in Berührung bringen in Schritt A im gasförmigen Zustand stattfindet.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das in Berührung bringen in Schritt A bei einer Kontakttemperatur stattfindet, die wenigstens 75°C ist und die weiter definiert wird durch die Beziehung

$$T_c \geq T_b - z,$$

wobei  $T_c$  die Kontakttemperatur ist,  $T_b$  die Siedetemperatur des Nicht-Lösungsmittels beim angewendeten Kontaktdruck (beides in °C) und  $z$  eine Konstante ist, deren Wert 60 beträgt.

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine einzelne Erwärmungsstufe in Schritt B angewendet wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der einzelnen Erwärmungsstufe 220°C ist.

16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zwei Erwärmungsstufen in Schritt B angewendet werden, wobei die erste im Temperaturbereich von etwa 180 bis 190°C und die zweite im Bereich von etwa 215–225°C liegt.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperaturen der ersten und zweiten Erwärmungsstufe 180 bzw. 220°C sind.

18. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das inerte Gas Stickstoff ist.

19. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtverweilzeit in der Erwärmungsstufe oder den -stufen des Schrittes B im Bereich von etwa 8–12 Stunden ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen