



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 48 951 A1** 2004.05.06

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 48 951.3**

(22) Anmeldetag: **21.10.2002**

(43) Offenlegungstag: **06.05.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C08G 64/20**

**C08G 64/04, C08G 64/40, C08F 6/00,
C08F 6/06**

(71) Anmelder:

Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

(72) Erfinder:

**Westernacher, Stefan, Dr., 47906 Kempen, DE;
Willenberg, Bernd, Dr., 51469 Bergisch Gladbach,
DE; Ebert, Wolfgang, Dr., 47800 Krefeld, DE;
Frankenau, Andreas, Dr., 47906 Kempen, DE;
Kauth, Hermann, Dr., 47803 Krefeld, DE; Biedron,
Christoph, 47447 Moers, DE; Lange, Andreas,
47829 Krefeld, DE; Fassbender, Klaus, 47495
Rheinberg, DE; Mellis, Rainer, Dr., 47259
Duisburg, DE**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Herstellung von Polycarbonat mit Hilfe eines Filtrationskonzeptes**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat, bei dem alle Produktströme und alle Hilfs- und Betriebsstoffe mindestens mit einer Feinheit von 0,1 bis 25 Mikrometer filtriert werden, das damit erhältliche Polycarbonat sowie Formkörper und Extrudate aus diesem Polycarbonat.

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat bei dem alle Produktströme und alle Hilfs- und Betriebsstoffe mindestens mit einer Feinheit von 0,1 bis 25 Mikrometer filtriert werden, das damit erhältliche Polycarbonat sowie Formkörper und Extrudate aus diesem Polycarbonat.

[0002] Für die Verwendung von Polycarbonat zur Herstellung von optischen Datenspeichern nehmen die Anforderungen hinsichtlich der Freiheit von Verunreinigungen im Polycarbonat zu. Die zur Produktionskontrolle von CDs, DVDs etc. verwendeten Scanner registrieren Verunreinigungen bis minimal 25 Mikrometer. Diesen Anforderungen muss das zur Herstellung der optischen Datenspeichern verwendete Polycarbonat genügen.

[0003] Stand der Technik ist es, das Polycarbonat vor der Granulierung auf diese Feinheit zu filtrieren, d.h. das geschmolzene Polycarbonat wird mit Filtermedien die eine Feinheit von maximal 25 Mikrometer haben filtriert. Gegebenfalls werden die verwendeten Filter einer speziellen Vorbehandlung unterworfen, wie beispielsweise in EP-A 1 156 071 beschrieben. Diese Filtration der hochviskosen Schmelze ist jedoch nicht unkritisch, es werden hohe Drücke erforderlich, die Scherung im Filter führt zu einer nicht unbeträchtlichen Schererwärmung der Schmelze und damit unter Umständen zu einer thermischen Schädigung des Polycarbonates. Bei der hohen Scherung im Filter besteht zu dem die Gefahr, dass viskoelastische Gelpartikel so stark verstreckt werden, dass sie auch Filter mit Filterfeinheiten von 25 µm passieren.

[0004] Des weiteren sind die Filterstandzeiten kurz oder es werden sehr große Filterflächen benötigt.

[0005] Bei Polycarbonat, das mittels Lösungsverfahren hergestellt wird, wird bereits die Lösung einer entsprechenden Filtration unterworfen, wie beispielsweise in JP A 5 186583 beschrieben ist.

[0006] In EP-A 0 926 118 wird die mehrfache Filtration von BPA im Rahmen der Herstellung von BPA beschrieben, in JP-A 09 194414 wird beispielsweise die Verwendung filtrierten Inertgases beansprucht.

[0007] Alle diese, aus dem Stand der Technik bekannten Maßnahmen führen jedoch nicht zu in jeder Hinsicht befriedigenden Ergebnissen.

[0008] Es stellte sich somit, ausgehend vom Stand der Technik, die Aufgabe, die Reinheit des Polycarbonates zu verbessern, ohne die Feinheit des Produktschmelzefilters zu erhöhen.

[0009] Überraschend wurde nun gefunden, dass sich die Reinheit des Polycarbonates verbessern lässt ohne die Filtration der Produktschmelze zu verändern, sondern lediglich durch konsequente Anwendung der Filtration sämtlicher Produktströme und sämtlicher Hilfs- und Betriebsstoffe.

[0010] Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat bei dem alle Produktströme und alle Hilfs- und Betriebsstoffe mit einem Filtermaterial einer Feinheit von 0,1 bis 25 Mikrometer filtriert werden.

[0011] Filtermaterialien in Kontakt mit Flüssigkeiten sind Polypropylen, Baumwolle, Nylon 66 etc. Filtertypen sind Kerzenfilter, Beutelfilter für Flüssigkeiten. Für Luft werden Glasfaser/Papierfilter verwendet.

[0012] Vorteil dieses Verfahrens ist, dass sich in niedrigviskosen Flüssigkeiten oder gar Gasen Verunreinigungen leichter entfernen lassen, als letztendlich in der viskosen Lösung oder im hochviskosen, geschmolzenen Endprodukt. Durch die Filtration sämtlicher Materialströme im Prozess der Herstellung von Polycarbonat, gelingt es überraschenderweise die Reinheit des Polycarbonates zu erhöhen, ohne die aufwendige Filtration der hochviskosen Polycarbonatschmelze modifizieren zu müssen.

[0013] Die Herstellung des Polycarbonats kann z.B. nach dem Phasengrenzflächenverfahren erfolgen. Das Verfahren zur Polycarbonatsynthese ist mannigfaltig in der Literatur beschrieben, so unter anderem bei

- Schnell, „Chemistry and Physics of Polycarbonates“, Polymer Reviews, Volume 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, S. 33–70;
- D.C. Prevorsek, B.T. Debona und Y. Kesten, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey 07960: „Synthesis of Poly(ester Carbonate) Copolymers“ in Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 18, (1980); S. 75–90,
- D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, N. Nouvertne, BAYER AG, „Polycarbonates“ in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 1 1, Second Edition, 1988, S. 651–692 und schließlich
- Dres. U. Grigo; K. Kircher und P. R- Müller "Polycarbonate" in Becker/-Braun, Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, S. 118–145,

sowie z.B. in EP-A 0 517 044 und vielen anderen Patentanmeldungen.

[0014] Gemäß diesem Verfahren erfolgt die Phosgenierung eines in wässrig-alkalischer Lösung (oder Suspension) vorgelegten Dinatriumsalzes eines Bisphenols (oder eines Gemisches verschiedener Bisphenole) in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches, welches eine zweite Phase ausbildet. Die entstehenden, hauptsächlich in der organischen Phase vorliegenden, Oligocarbonate werden mit Hilfe geeigneter Katalysatoren zu hochmolekularen, in der organischen Phase gelösten, Polycarbonaten aufkondensiert. Die organische Phase wird schließlich abgetrennt und das Polycarbonat durch verschiedene Aufarbeitungsschritte daraus isoliert.

[0015] In diesem Verfahren wird eine wässrige Phase aus NaOH, einem oder mehreren Bisphenolen und Wasser verwendet, wobei die Konzentration dieser wässrigen Lösung bezüglich der Summe der Bisphenole, nicht als Natriumsalz sondern als freies Bisphenol gerechnet, zwischen 1 und 30 Gew.%, bevorzugt zwischen 3 und 25 Gew.%, besonders bevorzugt zwischen 3 und 8 Gew.% für Polycarbonate mit einem Mw > 45000 und 12 bis 22 Gew.% für Polycarbonate mit einem Mw < 45000, variieren kann. Dabei kann es bei höheren Konzentrationen notwendig sein, die Lösungen zu temperieren. Das zur Lösung der Bisphenole verwendete Natriumhydroxid kann fest oder als wässrige Natronlauge verwendet werden. Die Konzentration der Natronlauge richtet sich nach der Zielkonzentration der angestrebten Bisphenolatlösung, liegt aber in der Regel zwischen 5 und 25 Gew.%, bevorzugt 5 und 10 Gew.%, oder aber wird konzentrierter gewählt und anschließend mit Wasser verdünnt. Bei dem Verfahren mit anschließender Verdünnung werden Natronlaugen mit Konzentrationen zwischen 15 und 75 Gew.%, bevorzugt 25 und 55 Gew.%, gegebenenfalls temperiert, verwendet. Der Alkaligehalt pro mol Bisphenol ist sehr von der Struktur des Bisphenols abhängig, bewegt sich aber in der Regel zwischen 0,25 mol Alkali/mol Bisphenol und 5,00 mol Alkali/mol Bisphenol, bevorzugt 1,5–2,5 Mol Alkali/mol Bisphenol und im Fall, dass Bisphenol A als alleiniges Bisphenol verwendet wird, 1,85–2,15 mol Alkali. Wird mehr als ein Bisphenol verwendet, so können diese zusammen gelöst werden. Es kann jedoch vorteilhaft sein, die Bisphenole getrennt in optimaler alkalischer Phase zu lösen und die Lösungen getrennt zu dosieren oder aber vereinigt der Reaktion zuzuführen. Weiterhin kann es von Vorteil sein, das oder die Bisphenole nicht in Natronlauge sondern in mit zusätzlichem Alkali ausgestatteter, verdünnter Bisphenolatlösung zu lösen. Die Lösevorgänge können von festem Bisphenol, meist in Schuppen oder Prillform oder auch von geschmolzenem Bisphenol ausgehen. Das eingesetzte Natriumhydroxid bzw. die Natronlauge kann nach dem Amalgamverfahren oder dem sogenannten Membranverfahren hergestellt worden sein. Beide Verfahren werden seit langer Zeit benutzt und sind dem Fachmann geläufig. Bevorzugt wird Natronlauge aus dem Membranverfahren verwendet.

[0016] Die so angesetzte wässrige Phase wird zusammen mit einer organischen Phase, bestehend aus Lösungsmitteln für Polycarbonat, die gegenüber den Reaktanten inert sind und eine zweite Phase bilden, phosgeniert.

[0017] Die gegebenenfalls praktizierte Dosierung von Bisphenol nach oder während der Phosgen-einleitung kann so lange durchgeführt werden, wie Phosgen in der Reaktionslösung vorhanden ist oder dessen unmittelbare Folgeprodukte, die Chlorkohlensäureester.

[0018] Die Synthese von Polycarbonaten aus Bisphenolen und Phosgen im alkalischen Milieu ist eine exotherme Reaktion und wird in einem Temperaturbereich von –5°C bis 100°C, bevorzugt 15°C bis 80°C, ganz besonders bevorzugt 25–65°C durchgeführt, wobei je nach Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gegebenenfalls unter Überdruck gearbeitet werden muss.

[0019] Für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polycarbonate geeignete Diphenole sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenyl, Bis-(hydroxyphenyl)-alkane, Bis(hydroxyphenyl)-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, α,α' -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole, sowie deren alkylierte, kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen.

[0020] Bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenyl-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-phenyl-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-m/p diisopropylbenzol, 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon, 2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-m/p-diisopropyl-benzol und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

[0021] Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-phenyl-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

[0022] Diese und weitere geeignete Diphenole sind z.B. in den US-A 2 999 835, 3 148 172, 2 991 273, 3 271 367, 4 982 014 und 2 999 846, in den deutschen Offenlegungsschriften 1 570 703, 2 063 050, 2 036 052, 2 211 956 und 3 832 396, der französischen Patentschrift 1 561 518, in der Monographie "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964, S. 28ff; S. 102ff", und in "D.G. Le-grand, J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, S. 72ff." beschrieben.

[0023] Im Falle der Homopolycarbonate wird nur ein Diphenol eingesetzt, im Falle der Copolycarbonate werden mehrere Diphenole eingesetzt, wobei selbstverständlich die verwendeten Bisphenole, wie auch alle anderen der Synthese zugesetzten Chemikalien und Hilfsstoffe mit den aus ihrer eigenen Synthese, Handhabung und Lagerung stammenden Verunreinigungen kontaminiert sein können, obwohl es wünschenswert ist, mit möglichst sauberen Rohstoffen zu arbeiten.

[0024] Die organische Phase kann aus einem oder Mischungen mehrerer Lösungsmittel bestehen. Geeignete Lösungsmittel sind chlorierte Kohlenwasserstoffe (aliphatische und/oder aromatische), bevorzugt Dichlor-

methan, Trichlorethylen, 1,1,1-Trichlorethan, 1,1,2-Trichlorethan und Chlorbenzol sowie deren Gemische. Es können jedoch auch aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, m/p/o-Xylol oder aromatische Ether wie Anisol allein, im Gemisch oder zusätzlich oder im Gemisch mit chlorierten Kohlenwasserstoffen verwendet werden. Eine andere Ausführungsform der Synthese verwendet Lösungsmittel welche Polycarbonat nicht lösen, sondern nur anquellen. Es können daher auch Nichtlösungsmittel für Polycarbonat in Kombination mit Lösungsmitteln verwendet werden. Wobei dann als Lösungsmittel auch in der wässrigen Phase lösliche Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran, 1,3/1,4-Dioxan oder 1,3-Dioxolan verwendet werden können, wenn der Lösungsmittelpartner die zweite organische Phase bildet.

[0025] Die beiden Phasen die das Reaktionsgemisch bilden werden gemischt, um die Reaktion zu beschleunigen. Das geschieht durch Eintrag von Energie über Scherung, d.h. Pumpen oder Rührer oder durch statische Mischer bzw. durch Erzeugung turbulenter Strömung mittels Düsen und/oder Blenden. Auch Kombinationen dieser Maßnahmen werden angewendet, oft auch wiederholt in zeitlicher oder apparativer Abfolge. Als Rührer werden bevorzugt Anker-, Propeller-, MIG-Rührer, usw. eingesetzt, wie sie z.B. im Ullmann, "Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5. Auflage, Vol B2, S. 251 ff. beschrieben sind. Als Pumpen werden Kreislumpen, oft auch mehrstufige, wobei 2 bis 9stufige bevorzugt sind, eingesetzt. Als Düsen und/oder Blenden werden Lochblenden bzw. an deren Stelle verjüngte Rohrstücke oder auch Venturi- oder Lefosdüsen eingesetzt.

[0026] Der Eintrag des Phosgens kann gasförmig oder flüssig oder gelöst in Lösungsmittel erfolgen. Der verwendete Überschuss an Phosgen, bezogen auf die Summe der eingesetzten Bisphenole liegt zwischen 3 und 100 Mol% bevorzugt zwischen 5 und 50 Mol%. Wobei über einmalige oder mehrfache Nachdosierung von Natronlauge oder entsprechende Nachdosierung von Bisphenolatlösung der pH-Wert der wässrigen Phase während und nach der Phosgendosierung im alkalischen Bereich, bevorzugt zwischen 8,5 und 12 gehalten wird, während er nach der Katalysatorzugabe bei 10 bis 14 liegen sollte. Die Temperatur während der Phosgenierung beträgt 25 bis 85°C, bevorzugt 35 bis 65°C, wobei je nach verwendetem Lösungsmittel auch unter Überdruck gearbeitet werden kann.

[0027] Die Phosgendosierung kann direkt in das beschriebene Gemisch der organischen und wässrigen Phase erfolgen oder aber auch ganz oder teilweise, vor der Mischung der Phasen, in eine der beiden Phasen, die anschließend mit der entsprechenden anderen Phase gemischt wird. Weiterhin kann das Phosgen ganz oder teilweise in einen rückgeführten Teilstrom des Synthesegemisches aus beiden Phasen dosiert werden, wobei dieser Teilstrom vorzugsweise vor der Katalysatorzugabe rückgeführt wird. In einer anderen Ausführungsform werden die beschriebene wässrige Phase mit der das Phosgen enthaltenden organischen Phase gemischt und anschließend nach einer Verweilzeit von 1 Sekunde bis 5 min, bevorzugt 3 Sekunden bis 2 Minuten dem oben erwähnten rückgeführten Teilstrom zugesetzt oder aber die beiden Phasen, die beschriebene wässrige Phase mit der das Phosgen enthaltenden organischen Phase werden direkt in dem oben erwähnten rückgeführten Teilstrom gemischt. In allen diesen Ausführungsformen sind die oben beschriebenen pH-Wertbereiche zu beachten und gegebenenfalls durch einmalige oder mehrfache Nachdosierung von Natronlauge oder entsprechende Nachdosierung von Bisphenolatlösung einzuhalten. Ebenso muss der Temperaturbereich gegebenenfalls durch Kühlung oder Verdünnung eingehalten werden.

[0028] Die Durchführung der Polycarbonatsynthese kann kontinuierlich oder diskontinuierlich geschehen. Die Reaktion kann daher in Rührkesseln, Rohrreaktoren, Umpumpreaktoren oder Rührkesselkaskaden oder deren Kombinationen erfolgen, wobei durch Verwendung der bereits erwähnten Mischorgane sicherzustellen ist, dass wässrige und organische Phase sich möglichst erst dann entmischen, wenn das Synthesegemisch ausreagiert hat, d.h. kein verseifbares Chlor von Phosgen oder Chlorkohlensäureestern mehr enthält.

[0029] Die zur Regelung des Molekulargewichtes benötigten monofunktionellen Kettenabbrecher, wie Phenol oder Alkylphenole, insbesondere Phenol, p-tert-Butylphenol, iso-Octylphenol, Cumylphenol, deren Chlorkohlensäureester oder Säurechloride von Monocarbonsäuren bzw. Gemischen aus diesen Kettenabbrechern, werden entweder mit dem Bisphenolat bzw. den Bisphenolaten der Reaktion zugeführt oder aber zu jedem beliebigen Zeitpunkt der Synthese zugesetzt, solange im Reaktionsgemisch noch Phosgen oder Chlorkohlensäureendgruppen vorhanden sind bzw. im Falle der Säurechloride und Chlorkohlensäureester als Kettenabbrecher solange genügend phenolische Endgruppen des sich bildenden Polymers zur Verfügung stehen. Vorzugsweise werden der oder die Kettenabbrecher jedoch nach der Phosgenierung an einem Ort oder zu einem Zeitpunkt zugegeben, wenn kein Phosgen mehr vorliegt, aber der Katalysator noch nicht dosiert wurde, bzw. sie werden vor dem Katalysator, mit dem Katalysator zusammen oder parallel dazu dosiert.

[0030] In der gleichen Weise werden eventuell zu verwendende Verzweiger oder Verzweigermischungen der Synthese zugesetzt, üblicherweise jedoch vor den Kettenabbrechern. Üblicherweise werden Trisphenole, Quarterphenole oder Säurechloride von Tri- oder Tetracarbonsäuren verwendet, oder auch Gemische der Polyphenole oder der Säurechloride.

[0031] Einige der verwendbaren Verbindungen mit drei oder mehr als drei 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,
 Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan,

[0032] Einige der sonstigen trifunktionellen Verbindungen sind 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

[0033] Bevorzugte Verzweiger sind 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol und 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan.

[0034] Die in der Phasengrenzflächensynthese verwendeten Katalysatoren sind tert. Amine, insbesondere Triethylamin, Tributylamin, Trioctylamin, N-Ethylpiperidin, N-Methylpiperidin, N-i/n-Propylpiperidin; quartäre Ammoniumsalze wie Tetrabutylammonium-/Tributylbenzylammonium-/Tetraethylammonium-hydroxid/-chlorid/-bromid/-hydrogen-sulfat/-tetrafluoroborat; sowie die den Ammoniumverbindungen entsprechenden Phosphoniumverbindungen. Ammonium- und Phosphoniumverbindungen werden gemeinsam auch als Oniumverbindungen bezeichnet. Diese Verbindungen sind als typische Phasengrenzflächen-katalysatoren in der Literatur beschrieben, kommerziell erhältlich und dem Fachmann geläufig. Die Katalysatoren können einzeln, im Gemisch oder auch neben- und nacheinander der Synthese zugesetzt werden, gegebenenfalls auch vor der Phosgenierung, bevorzugt sind jedoch Dosierungen nach der Phosgeneintragung, es sei denn, es wird eine Oniumverbindung oder Gemische aus Oniumverbindungen als Katalysatoren verwendet, dann ist eine Zugabe vor der Phosgendosierung bevorzugt. Die Dosierung des Katalysators oder der Katalysatoren kann in Substanz, in einem inerten Lösungsmittel, vorzugsweise dem der Polycarbonatsynthese, oder auch als wässrige Lösung, im Falle der tert. Amine dann als deren Ammoniumsalze mit Säuren, bevorzugt Mineralsäuren, insbesondere Salzsäure, erfolgen. Bei Verwendung mehrerer Katalysatoren oder der Dosierung von Teilmengen der Katalysatorgesamtmenge können natürlich auch unterschiedliche Dosierungsweisen an verschiedenen Orten oder zu verschiedenen Zeiten vorgenommen werden. Die Gesamtmenge der verwendeten Katalysatoren liegt zwischen 0,001 bis 10 Mol% bezogen auf Mole eingesetzte Bisphenole, bevorzugt 0,01 bis 8 Mol%, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Mol%.

[0035] Nach Eintrag des Phosgens kann es vorteilhaft sein, eine gewisse Zeit die organische Phase und die wässrige Phase zu durchmischen, bevor gegebenenfalls Verzweiger, sofern dieser nicht gemeinsam mit dem Bisphenolat dosiert wird, Kettenabbrecher und Katalysator zugegeben werden. Eine derartige Nachreaktionszeit kann nach jeder Dosierung von Vorteil sein. Diese Nachrührzeiten liegen, insofern sie eingelegt werden, zwischen 10 Sekunden und 60 Minuten, bevorzugt zwischen 30 sec. und 40 Minuten, besonders bevorzugt zwischen 1 und 15 min.

[0036] Das ausreagierte, höchstens noch Spuren an (< 2 ppm) Chlorkohlensäureestern enthaltende mindestens zweiphasige Reaktionsgemisch lässt man zur Phasentrennung absitzen. Die wässrige alkalische Phase wird evtl. ganz oder teilweise zurück in die Polycarbonatsynthese als wässrige Phase geleitet oder aber der Abwasseraufarbeitung zugeführt, wo Lösungsmittel- und Katalysatoranteile abgetrennt und rückgeführt werden. In einer anderen Variante der Aufarbeitung wird nach Abtrennung der organischen Verunreinigungen, insbesondere von Lösungsmitteln und Polymerresten, und gegebenenfalls nach der Einstellung eines bestimmten pH-Wertes, z.B. durch Natronlaugezugabe, das Salz abgetrennt, welches z.B. der Chloralkalielektrolyse zugeführt werden kann, während die wässrige Phase gegebenenfalls wieder der Synthese zugeführt wird.

[0037] Die organische, das Polymer enthaltende Phase muss nun von allen Kontaminationen alkalischer, ionischer oder katalytischer Art gereinigt werden.

[0038] Die organische Phase enthält auch nach einem oder mehreren Absetzvorgängen, gegebenenfalls unterstützt durch Durchläufe durch Absetzkessel, Rührkessel, Coalescer oder Separatoren bzw. Kombinationen aus diesen Maßnahmen – wobei gegebenenfalls Wasser in jedem oder einigen Trennschritten unter Umständen unter Verwendung von aktiven oder passiven Mischorganen zudosiert werden kann – noch Anteile der wässrigen alkalischen Phase in feinen Tröpfchen sowie den Katalysator, in der Regel ein tert. Amin.

[0039] Nach dieser groben Abtrennung der alkalischen, wässrigen Phase wird die organische Phase ein oder mehrmals mit verdünnten Säuren, Mineral-, Carbon- Hydroxycarbon- und/oder Sulfonsäuren gewaschen. Bevorzugt sind wässrige Mineralsäuren insbesondere Salzsäure, phosphorige Säure und Phosphorsäure oder Mischungen dieser Säuren. Die Konzentration dieser Säuren sollte im Bereich 0,001 bis 50 Gew.%, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew.% liegen.

[0040] Weiterhin wird die organische Phase mit entsalztem oder destilliertem Wasser wiederholt gewaschen. Die Abtrennung der, gegebenenfalls mit Teilen der wässrigen Phase dispergierten, organischen Phase nach den einzelnen Waschschritten geschieht mittels Absetzkessel, Rührkessel, Coalescer oder Separatoren bzw. Kombinationen aus diesen Maßnahmen, wobei das Waschwasser zwischen den Waschschritten gegebenenfalls unter Verwendung von aktiven oder passiven Mischorganen zudosiert werden kann.

[0041] Zwischen diesen Waschschritten oder auch nach der Wäsche können gegebenenfalls Säuren, vorzugsweise gelöst im Lösungsmittel welches der Polymerlösung zugrunde liegt, zugegeben werden. Bevorzugt werden hier Chlorwasserstoffgas und Phosphorsäure oder phosphorige Säure verwendet, die gegebenenfalls auch als Mischungen eingesetzt werden können.

[0042] Die so erhaltene gereinigte Polymerlösung sollte nach dem letzten Trennvorgang nicht mehr als 5 Gew.%, bevorzugt weniger als 1 Gew.%, ganz besonders bevorzugt weniger als 0,5 Gew.% Wasser enthalten.

[0043] Die Isolierung des Polymers aus der Lösung kann durch Verdampfen des Lösungsmittels mittels Temperatur, Vakuum oder eines erhitzten Schleppegases erfolgen. Andere Isolierungsmethoden sind Kristallisation und Fällung.

[0044] Geschieht die Konzentrierung der Polymerlösung und eventuell auch die Isolierung des Polymeren durch Abdestillation des Lösungsmittels, gegebenenfalls durch Überhitzung und Entspannung, so spricht man von einem "Flash-Verfahren" siehe auch "Thermische Trennverfahren", VCH Verlagsanstalt 1988, S. 114; wird statt dessen ein geheiztes Trägergas zusammen mit der einzudampfenden Lösung versprüht, so spricht man von einer "Sprühverdampfung/Sprühtrocknung" beispielhaft beschrieben in Vauck, "Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik", Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 2000, 11. Auflage, S. 690. Alle diese Verfahren sind in der Patentliteratur und in Lehrbüchern beschrieben und dem Fachmann geläufig.

[0045] Bei der Entfernung des Lösungsmittels durch Temperatur (Abdestillieren) oder dem technisch effektiveren Flash-Verfahren erhält man hochkonzentrierte Polymerschmelzen. Bei dem bekannten Flashverfahren werden Polymerlösungen wiederholt unter leichtem Überdruck auf Temperaturen oberhalb des Siedepunktes unter Normaldruck erhitzt und diese, bezüglich des Normaldruckes, überhitzten Lösungen anschließend in ein Gefäß mit niedrigerem Druck, z.B. Normaldruck, entspannt. Es kann dabei von Vorteil sein, die Aufkonzentrationsstufen, oder anders ausgedrückt die Temperaturstufen der Überhitzung nicht zu groß werden zu lassen sondern lieber ein zwei- bis vierstufiges Verfahren zu wählen.

[0046] Aus den so erhaltenen hochkonzentrierten Polymerschmelzen können die Reste des Lösungsmittels entweder direkt aus der Schmelze mit Ausdampfextrudern (BE-A 866 991, EP-A 0 411 510, US-A 4 980 105, DE-A 33 32 065), Dünnschichtverdampfern (EP-A 0 267 025), Fallfilmverdampfern, Strangverdampfern oder durch Frikionskompaktierung (EP-A 0 460 450), gegebenenfalls auch unter Zusatz eines Schlepmmittels, wie Stickstoff oder Kohlendioxid oder unter Verwendung von Vakuum (EP-A 0 039 96, EP-A 0 256 003, US-A 4 423 207), entfernt werden, alternativ auch durch anschließende Kristallisation (DE-A 34 29 960) und Ausheizen der Reste des Lösungsmittels in der festen Phase (US-A 3 986 269, DE-A 20 53 876).

[0047] Granulate erhält man, wenn möglich, durch direktes Abspinnen der Schmelze und anschließender Granulierung oder aber durch Verwendung von Austragsextrudern von denen in Luft oder unter Flüssigkeit, meist Wasser, abgesponnen wird. Werden Extruder benutzt, so kann man der Schmelze, vor diesem Extruder, gegebenenfalls unter Einsatz von statischen Mischern oder durch Seitenextruder im Extruder, Additive zusetzen.

[0048] Bei einer Versprühung wird die Polymerlösung gegebenenfalls nach Erhitzung entweder in ein Gefäß mit Unterdruck verdüst oder mittels einer Düse mit einem erhitzten Trägergas, z.B. Stickstoff, Argon oder Wasserdampf in ein Gefäß mit Normaldruck verdüst. In beiden Fällen erhält man in Abhängigkeit von der Konzentration der Polymerlösung Pulver (verdünnt) oder Flocken (konzentriert) des Polymers, aus dem gegebenenfalls auch die letzten Reste des Lösungsmittels wie oben entfernt werden müssen. Anschließend kann mittels eines Compoundierextruders und anschließender Abspinnung Granulat erhalten werden. Auch hier können Additive, wie oben beschrieben, in der Peripherie oder dem Extruder selbst, zugesetzt werden. Oftmals muss vor der Extrusion aufgrund der geringen Schüttdichte der Pulver und Flocken ein Kompaktierungsschritt für das Polymerpulver eingesetzt werden.

[0049] Aus der gewaschenen und gegebenenfalls noch aufkonzentrierten Lösung des Polycarbonates kann durch Zugabe eines Nichtlösungsmittels für Polycarbonat das Polymer weitgehend kristallin ausgefällt werden. Hierbei ist es vorteilhaft erst eine geringe Menge des Nichtlösers zuzugeben und gegebenenfalls auch Wartezeiten zwischen den Zugaben der Chargen an Nichtlösungsmittel einzulegen. Es kann außerdem von Vorteil sein, verschiedene Nichtlöser einzusetzen. Verwendung als Fällungsmittel finden hier z.B. Kohlenwasserstoffe, insbesondere Heptan, i-Octan, Cyclohexan und Alkohole wie Methanol, Ethanol, i-Propanol.

[0050] Bei der Fällung wird in der Regel die Polymerlösung langsam einem Fällungsmittel zugesetzt, hier werden meist Alkohole wie Methanol, Ethanol, i-Propanol, aber auch Cyclohexan oder Aceton verwendet.

[0051] Die so erhaltenen Materialien werden wie bei der Sprühverdampfung beschrieben zu Granulat verarbeitet und gegebenenfalls additiviert.

[0052] Nach anderen Verfahren werden Fällungs- und Kristallisations-Produkte oder amorph erstarrte Produkte in feinkörniger Form durch Überleiten von Dämpfen eines oder mehrerer Nichtlösungsmittel für Polycarbonat, unter gleichzeitiger Erhitzung unterhalb der Glasatemperatur kristallisiert und weiter zu höheren Molekulargewichten aufkondensiert. Handelt es sich dabei um Oligomere, gegebenenfalls mit unterschiedlichen Endgruppen (Phenolische und Kettenabbrecherenden), so spricht man von Festphasenaufkondensation.

[0053] Der Zusatz von Additiven dient der Verlängerung der Nutzungsdauer oder der Farbe (Stabilisatoren),

der Vereinfachung der Verarbeitung (z.B. Entformer, Fließhilfsmittel, Antistatika) oder der Anpassung der Polymereigenschaften an bestimmte Belastungen (Schlagzähmodifikatoren, wie Kautschuke; Flammschutzmittel, Farbmittel, Glasfasern).

[0054] Diese Additive 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. Dabei können die Additive beziehungsweise deren Mischungen als Feststoff, also als Pulver, oder als Schmelze der Polymerschmelze zugesetzt werden. Eine andere Art der Dosierung ist die Verwendung von Masterbatches oder Mischungen von Masterbatches der Additive oder Additivmischungen.

[0055] Geeignete Additive sind beispielsweise beschrieben in "Additives for Plastics Handbook, John Murphy, Elsevier, Oxford 1999", im "Plastics Additives Handbook, Hans Zweifel, Hanser, München 2001".

[0056] Geeignete Antioxidantien bzw. Thermostabilisatoren sind beispielsweise:

Alkylierte Monophenole

Alkylthiomethylphenole

Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone

Tocopherole

Hydroxylierte Thiodiphenylether

Alkyldienbisphenole

O-, N- und S-Benzylverbindungen

Hydroxybenzylierte Malonate,

Aromatische Hydroxybenzylverbindungen,

Triazinverbindungen

Acylaminophenole,

Ester von β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure

Ester von β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionsäure

Ester von β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure

Ester von 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylessigsäure

Amide of β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure,

Geeignete Thiosynergisten

Sekundäre Antioxidantien, Phosphite und Phosphonite

Benzofuranone und Indolinone

[0057] Bevorzugt sind organische Phosphite, Phosphonate und Phosphane, meist solche bei denen die organischen Reste völlig oder teilweise aus gegebenenfalls substituierten aromatischen Resten bestehen.

[0058] Als Komplexierungsmittel für Schwermetalle und zur Neutralisation von Alkalispuren sind o/m Phosphorsäuren, ganz oder teilweise veresterte Phosphate oder Phosphite geeignet,

[0059] Als Lichtschutzmittel (UV-Absorber) sind geeignet

2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole,

2-Hydroxybenzophenone,

Ester von substituierten und unsubstituierten Benzoessäuren,

Acrylate.

Sterisch gehinderte Amine.

Oxamide,

2.8.2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine,

bevorzugt sind substituierte Benzotriazole.

[0060] Polypropylenglykole allein oder in Kombination mit z.B. Sulfonen oder Sulfonamiden als Stabilisatoren können gegen die Schädigung durch Gamma-Strahlen verwendet werden.

[0061] Diese und andere Stabilisatoren können einzeln oder in Kombinationen verwendet werden und in den genannten Formen dem Polymer zugesetzt werden.

[0062] Außerdem können Verarbeitungshilfsmittel wie Entformungsmittel, meist Derivate langkettiger Fettsäuren, zugesetzt werden. Bevorzugt sind z.B. Pentaerythrittristearat und Glycerinmonostearat. Sie werden allein oder im Gemisch vorzugsweise in einer Menge von 0,02 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Masse der Zusammensetzung eingesetzt.

[0063] Geeignete flammhemmende Additive sind Phosphatester, d.h. Triphenylphosphat, Resorcindiphosphorsäureester, bromhaltige Verbindungen, wie bromierte Phosphorsäureester, bromierte Oligocarbonate und Polycarbonate, sowie bevorzugt Salze fluorierter organischer Sulfonsäuren.

[0064] Geeignete Schlagzähmacher sind Butadienkautschuk mit aufgepfropftem Styrol-Acrylnitril oder Methylmethacrylat, Ethylen-Propylen-Kautschuke mit aufgepfropftem Maleinsäureanhydrid, Ethyl- und Butylacrylatkautschuke mit aufgepfropftem Methylmethacrylat oder Styrol-Acrylnitril, interpenetrierende Siloxan- und Acrylat-Netzwerke mit aufgepfropftem Methylmethacrylat oder Styrol-Acrylnitril.

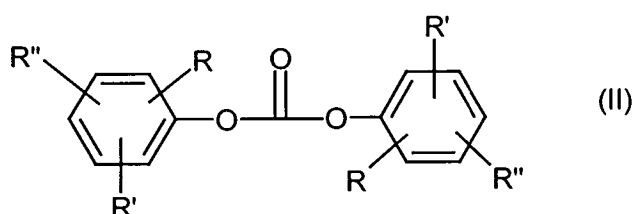
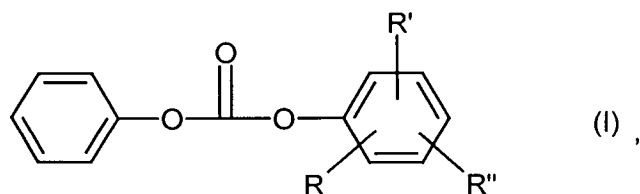
[0065] Des weiteren können Farbmittel, wie organische Farbstoffe oder Pigmente oder anorganische Pig-

mente, IR-Absorber, einzeln, im Gemisch oder auch in Kombination mit Stabilisatoren, Glasfasern, Glas(hohl)kugeln, anorganischen Füllstoffen zugesetzt werden.

[0066] Des weiteren kann das Polycarbonat erfindungsgemäß auch nach dem Schmelzumesterungsverfahren hergestellt werden, welches beispielsweise beschrieben wird in Hermann Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, Vol. 9, 1964, Seiten 44 bis 51, DE-A-1 031 512, US-A 3,022,272, US 5,340,905 und US 5,399,659).

[0067] Beim Schmelzumesterungsverfahren werden die bereits beim Phasengrenzflächenverfahren beschriebenen aromatischen Dihydroxyverbindungen, mit Kohlensäurediestern unter Zuhilfenahme von geeigneten Katalysatoren und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen in der Schmelze umgeestert

[0068] Kohlensäurediester im Sinne der Erfindung sind solche der Formel (I) und (II)



wobei

R, R' und R'' unabhängig voneinander H, gegebenenfalls verzweigte C₁-C₃₄-Alkyl/Cycloalkyl, C₇-C₃₄-Alkaryl oder C₆-C₃₄-Aryl darstellen können,

beispielsweise

Diphenylcarbonat,

Butylphenyl-phenylcarbonat, Di-Butylphenylcarbonat,

Isobutylphenyl-phenylcarbonat, Di-Isobutylphenylcarbonat,

tert-Butylphenyl-phenylcarbonat, Di-tert-Butylphenylcarbonat,

n-Pentylphenyl-phenylcarbonat, Di-(n-Pentylphenyl)carbonat,

n-Hexylphenyl-phenylcarbonat, Di-(n-Hexylphenyl)carbonat,

Cyclohexylphenyl-phenylcarbonat, Di-Cyclohexylphenylcarbonat,

Phenylphenol-phenylcarbonat, Di-Phenylphenolcarbonat,

Isooctylphenyl-phenylcarbonat, Di-Isooctylphenylcarbonat,

n-Nonylphenyl-phenylcarbonat, Di-(n-Nonylphenyl)carbonat,

Cumylphenyl-phenylcarbonat, Di-Cumylphenylcarbonat,

Naphthylphenyl-phenylcarbonat, Di-Naphthylphenylcarbonat,

Di-tert-Butylphenyl-phenylcarbonat, Di-(Di-tert-Butylphenyl)carbonat,

Dicumylphenyl-phenylcarbonat, Di-(Dicumylphenyl)carbonat,

4-Phenoxyphenyl-phenylcarbonat, Di-(4-Phenoxyphenyl)carbonat,

3-Pentadecylphenyl-phenylcarbonat, Di-(3-Pentadecylphenyl)carbonat

Tritylphenyl-phenylcarbonat, Di-Tritylphenylcarbonat,

bevorzugt

Diphenylcarbonat,

tert-Butylphenyl-phenylcarbonat, Di-tert-Butylphenylcarbonat,

Phenylphenol-phenylcarbonat, Di-Phenylphenolcarbonat,

Cumylphenyl-phenylcarbonat, Di-Cumylphenylcarbonat,

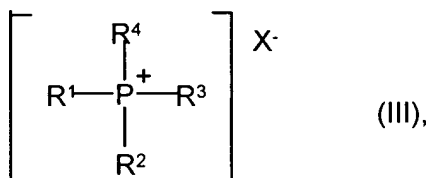
besonders bevorzugt Diphenylcarbonat.

[0069] Es können auch Mischungen der genannten Kohlensäurediester eingesetzt werden.

[0070] Der Anteil an Kohlensäureester beträgt 100 bis 130 mol%, bevorzugt 103 bis 120 mol%, besonders bevorzugt 103 bis 109 mol%, bezogen auf die Dihydroxyverbindung.

[0071] Als Katalysatoren im Sinne der Erfindung werden im Schmelzumesterungsverfahren wie in der genannten Literatur beschrieben basische Katalysatoren wie beispielsweise Alkali- und Erdalkalihydroxide und -oxide aber auch Ammonium- oder Phosphoniumsalze, im Folgenden als Oniumsalze bezeichnet, eingesetzt. Bevorzugt werden dabei Oniumsalze, besonders bevorzugt Phosphoniumsalze eingesetzt. Phosphoniumsal-

ze im Sinne der Erfindung sind solche der Formel (III)



wobei

R^{1-4} dieselben oder verschiedene C_1 - C_{10} -Alkyle, C_6 - C_{10} -Aryle, C_7 - C_{10} -Aralkyle oder C_5 - C_6 -Cycloalkyle sein können, bevorzugt Methyl oder C_6 - C_{14} -Aryle, besonders bevorzugt Methyl oder Phenyl, und

X ein Anion wie Hydroxid, Sulfat, Hydrogensulfat, Hydrogencarbonat, Carbonat, ein Halogenid, bevorzugt Chlorid, oder ein Alkoholat der Formel OR sein kann, wobei R C_6 - C_{14} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl, bevorzugt Phenyl, sein kann.

Bevorzugte Katalysatoren sind

Tetraphenylphosphoniumchlorid,

Tetraphenylphosphoniumhydroxid,

Tetraphenylphosphoniumphenolat,

besonders bevorzugt Tetraphenylphosphoniumphenolat.

[0072] Sie werden bevorzugt in Mengen von 10^{-8} bis 10^{-3} mol, bezogen auf ein mol Bisphenol, besonders bevorzugt in Mengen von 10^{-7} bis 10^{-4} mol, eingesetzt.

[0073] Weitere Katalysatoren können allein oder gegebenenfalls zusätzlich zu dem Oniumsalz verwendet werden, um die Geschwindigkeit der Polymerisation zu erhöhen. Dazu gehören Salze von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen, wie Hydroxide, Alkoxide und Aryloxide von Lithium, Natrium und Kalium, vorzugsweise Hydroxid-, Alkoxid- oder Aryloxidsalze von Natrium. Am meisten bevorzugt sind Natriumhydroxid- und Natriumphenolat. Die Mengen des Kokatalysators können im Bereich von 1 bis 200 ppb, vorzugsweise 5 bis 150 ppb und am meisten bevorzugt 10 bis 125 ppb liegen, jeweils berechnet als Natrium.

[0074] Die Umesterungsreaktion der aromatischen Dihydroxyverbindung und des Kohlensäurediester in der Schmelze wird bevorzugt in zwei Stufen durchgeführt. In der ersten Stufe findet das Aufschmelzen der aromatischen Dihydroxyverbindung und des Kohlensäurediester bei Temperaturen von 80–250°C, bevorzugt 100–230°C, besonders bevorzugt 120–190°C unter normalem Druck in 0–5 Stunden, bevorzugt 0,25–3 Stunden statt. Nach Zugabe des Katalysators wird durch Anlegen von Vakuum (bis zu 2 mm Hg) und Erhöhung der Temperatur (auf bis zu 260°C) durch Abdestillieren des Monophenols das Oligocarbonat aus der aromatischen Dihydroxyverbindung und dem Kohlensäurediester hergestellt. Hierbei fällt die Hauptmenge an Brüden aus dem Prozess an. Das so hergestellte Oligocarbonat hat eine mittlere Gewichtsmolmasse M_w (ermittelt durch Messung der rel. Lösungsviskosität in Dichlormethan oder in Mischungen gleicher Gewichtsmengen Phenol/o-Dichlorbenzol geeicht durch Lichtstreuung) im Bereich von 2000 bis 18 000 bevorzugt von 4 000 bis 15 000.

[0075] In der zweiten Stufe wird bei der Polykondensation durch weiteres Erhöhen der Temperatur auf 250–320°C, bevorzugt 270–295°C und einem Druck von < 2 mm Hg das Polycarbonat hergestellt. Hierbei wird der Rest an Brüden aus dem Prozess entfernt.

[0076] Die Katalysatoren können auch in Kombination (zwei oder mehrere) miteinander eingesetzt werden.

[0077] Beim Einsatz von Alkali-/Erdalkalimetallkatalysatoren kann es vorteilhaft sein, die Alkali-/Erdalkalimetallkatalysatoren zu einem späteren Zeitpunkt (z.B. nach der Oligocarbonatsynthese bei der Polykondensation in der zweiten Stufe) zuzusetzen.

[0078] Die Reaktion der aromatischen Dihydroxyverbindung und des Kohlensäurediester zum Polycarbonat kann im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich durchgeführt werden, beispielsweise in Rührkesseln, Dünnschichtverdampfern, Fallfilmverdampfern, Rührkesselskaskaden, Extrudern, Knetern, einfachen Scheibenreaktoren und Hochviskosscheibenreaktoren.

[0079] Die aromatischen Polycarbonate dieses Verfahrens können mittlere Gewichtsmolmassen M_w aufweisen, bevorzugt sollen mittlere Gewichtsmolmassen M_w von 18000 bis 80000, vorzugsweise 19000–50000 haben, ermittelt durch Messung der rel. Lösungsviskosität in Dichlormethan oder in Mischungen gleicher Gewichtsmengen Phenol/o-Dichlorbenzol, geeicht durch Lichtstreuung.

[0080] Als Diphenole, Kettenabbrecher, Verzweiger sowie Additive und Farbstoffe sind die bereits für das Phasengrenzflächenpolycarbonat beschriebenen Verbindungen geeignet.

[0081] Polymerschmelzen, aus dem Schmelzumesterungsverfahren, aus der Isolierung des Polymers aus Lösung oder durch Compoundierung erzeugt, werden durch einen Düsenkopf in Strangform abgesponnen, mit Gas, z.B. Luft oder Stickstoff, oder einer Kühlflüssigkeit, meist Wasser, abgekühlt und die erstarrten Stränge in handelsüblichen Granulatoren mit Schneiden die sich z.B. auf einer sich drehenden Walze befinden, in Luft, unter Schutzgas wie Stickstoff oder Argon oder unter Wasser granuliert. Je nach apparativer Ausführung ent-

stehen dabei säulenförmige Granulate mit rundem oder elliptischem Querschnitt und rauher oder glatter Oberfläche. Die Schnittkanten können glatt sein oder glasartigen Bruch aufweisen mit ausgebrochenen Schnittkanten oder aber stehengebliebenen Resten an den Schnittkanten. Wünschenswert ist ein möglichst gleichmäßig geformtes Granulat mit so wenig wie möglich verbleibenden Überständen an den Schnittkanten. Weiterhin ist der Staubanteil im Granulat möglichst gering zu halten, möglichst unter 100 mg/kg Granulat. Der Durchmesser der Granulatkörner soll zwischen 0,5 mm und 10 mm, bevorzugt zwischen 1–8 mm, besonders bevorzugt 3–6 mm liegen. Während die Länge der Granulatkörner zwischen 1–10 mm, bevorzugt zwischen 2–8 mm und das Gewicht zwischen 10–50 mg bevorzugt zwischen 15–30 mg liegen sollte. Bevorzugt ist ein Granulat dessen Verhältnis von Durchmesser, bei elliptischem Querschnitt des mittleren Durchmessers, zur Länge 0,8 bis 1,2 beträgt, besonders bevorzugt eines mit dem Verhältnis von ~ 1 . Diese Parameter unterliegen Größenverteilungen, bevorzugt sind möglichst enge Verteilungen, also möglichst gleichmäßig dimensionierte Granulate.

[0082] Abkühlung, Abspinnung, Granulierung und der anschließende Transport oder die Förderung des Granulates mit Gas oder Flüssigkeit, und die anschließende Lagerung, gegebenenfalls nach einem Durchmischungs- oder Homogenisierungsprozeß, sind so zu gestalten, dass möglichst trotz der möglicherweise vorhandenen statischen Aufladung keine Verunreinigungen auf die Polymer-, Strang- oder Granulatoberfläche aufgebracht werden, wie beispielsweise Staub, Abrieb aus den Maschinen, aerosolartige Schmiermittel und andere Flüssigkeiten sowie Salze aus möglicherweise verwendeten Wasserbädern oder Kühlungen.

[0083] Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind auch die Polycarbonate wie sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden und deren Verwendung zur Herstellung von Extrudaten und Formkörpern, insbesondere solchen zur Verwendung im transparenten Bereich, ganz besonders im Bereich optischer Anwendungen wie z.B. Platten, Stegplatten, Verglasungen, Streuscheiben, Lampenabdeckungen oder optischer Datenspeicher, wie Audio-CD, CD-R(W), DVD, DVD-R(W), Minidiscs in ihren verschiedenen nur lesbaren oder aber einmalbeschreibbaren gegebenenfalls auch wiederholt beschreibbaren Ausführungsformen.

[0084] Die Extrudate und Formkörper aus dem erfindungsgemäßen Polymeren sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

[0085] Weitere Anwendungen sind beispielsweise, ohne jedoch den Gegenstand der vorliegenden Erfindung einzuschränken:

1. Sicherheitsscheiben, die bekanntlich in vielen Bereichen von Gebäuden, Fahrzeugen und Flugzeugen erforderlich sind, sowie als Schilde von Helmen.
2. Folien
3. Blaskörper (s.a. US-A 2 964 794), beispielsweise 1 bis 5 Gallon Wasserflaschen.
4. Lichtdurchlässige Platten, wie Massivplatten oder insbesondere Hohlkammerplatten, beispielsweise zum Abdecken von Gebäuden wie Bahnhöfen, Gewächshäusern und Beleuchtungsanlagen.
5. Optische Datenspeicher, wie Audio CD's, CD-R(W)'s, DCD's, DVD-R(W)'s, Minidiscs und den Folgeentwicklungen
6. Ampelgehäuse oder Verkehrsschilder
7. Schaumstoffe mit offener oder geschlossener gegebenenfalls bedruckbarer Oberfläche
8. Fäden und Drähte (s.a. DE-A 11 37 167)
9. Lichttechnische Anwendungen, gegebenenfalls unter Verwendung von Glasfasern für Anwendungen im transluzenten Bereich
10. Transluzente Einstellungen mit einem Gehalt an Bariumsulfat und oder Titandioxid und oder Zirkoniumoxid bzw. organischen polymeren Acrylatkautschuken (EP-A 0 634 445, EP-A 0 269 324) zur Herstellung von lichtdurchlässigen und lichtstreuenden Formteilen.
11. Präzisionsspritzgussteile, wie Halterungen, z.B. Linsenhalterungen; hier werden gegebenenfalls Polycarbonate mit Glasfasern und einem gegebenenfalls zusätzlichen Gehalt von 1–10 Gew.% Molybdändisulfid (bez. auf die gesamte Formmasse) verwendet.
12. optische Geräteteile, insbesondere Linsen für Foto- und Filmkameras (DE-A 27 01 173).
13. Lichtübertragungsträger, insbesondere Lichtleiterkabel (EP-A 0 089 801) und Beleuchtungsleisten
14. Elektroisierstoffe für elektrische Leiter und für Steckergehäuse und Steckverbinder sowie Kondensatoren.
15. Mobiltelefongehäuse.
16. Network Interface devices
17. Trägermaterialien für organische Fotoleiter
18. Leuchten, Scheinwerferlampen, Streulichtscheiben oder innere Linsen.
19. Medizinische Anwendungen wie Oxygenatoren, Dialysatoren.
20. Lebensmittelanwendungen, wie Flaschen, Geschirr und Schokoladenformen.
21. Anwendungen im Automobilbereich, wie Verglasungen oder in Form von Blends mit ABS als Stoßfänger.
22. Sportartikel wie Slalomstangen, Skischuhschnallen.
23. Haushaltsartikel, wie Küchenspülen, Waschbecken, Briefkästen

24. Gehäuse, wie Elektroverteilerkästen
25. Gehäuse für elektrische Geräte wie Zahnbürsten, Föhne, Kaffeemaschinen, Werkzeugmaschinen, wie Bohr-, Fräs-, Hobelmaschinen und Sägen
26. Waschmaschinen-Bullaugen
27. Schutzbrillen, Sonnenbrillen, Korrekturbrillen bzw. deren Linsen.
28. Lampenabdeckungen
29. Verpackungsfolien
30. Chip-Boxen, Chipträger, Boxen für Si-Wafer
31. Sonstige Anwendungen wie Stallmasttüren oder Tierkäfige.

Ausführungsbeispiel

- 1) Beispiel einer Gesamtfiltrationskonzeptes bei der Polycarbonat herstellung nach dem Phasengrenzflächenverfahren

Auflistung der Filtergrößen und filtrierte Stoffströme

Stoffstrom	Filterfeinheit
Bisphenolat-Lösung	1 µm absolut
NaOH zur Herstellung der Bisphenolat-Lösung	1 µm
HCl für Wäsche	1 µm
Wasser für Polykondensation, Waschen, Granulierung	1 µm absolut
MC Lösungsmittelgemisch MC/MCB	0,45 µm absolut
MCB Lösungsmittelgemisch MC/MCB	0,45 µm absolut
Katalysator	1 µm
Kettenabbrecher Phenol/TBP	1 µm
Von Reaktion zu Wäsche	5 µm
Wäsche/PC-Tank in Eindampfung	0,6 µm absolut
Extruder Schmelzesieb	25 µm
Granulieranlage Luft	Reinraumklasse
EU 14	
Reinraumluft	Reinraumklasse
EU 14	
Förderluft	0,6 µm
Stickstoff	0,6 µm
Additive als Schmelze	1 µm

Partikelmessungen nach der Hyac Royco Methode im Granulat

[0086] Die Hyac Royco Methode ist eine Laser Streulichtmethode zur Partikelbestimmung im Bereich bis 25 µm. Die Messergebnisse werden in Partikel pro Gramm und einem dem Stand der Technik entsprechenden Fremdteilchenindex aufgeführt. Fremdteilchenindex $I = \text{Summe}([0,5(d_{i+1} + d_i)]^2 \times (n_i \times n'_i))/W$, wobei d_i einen i-ten numerischen Wert (µm) zum Teilen eines Bereiches des Teilchendurchmessers bezeichnet, n_i die Anzahl von Fremdteilchen mit einem Teilchendurchmesser von weniger als d_{i+1} , und nicht weniger als d_i die in der Lösung ermittelt werden, n'_i bezeichnet die Anzahl der Fremdteilchen, die zuvor im Lösungsmittel bestimmt wurden und W bezeichnet das Gewicht (g) des Materials.

[0087] Mittels eines Schenk Laser Scanner Systems („roter“ Laser) mit einer Netstal Spritzgussmaschine werden über Laserlichtabsorption und -streuung an unmetallisierten Compact Discs die Partikelverunreinigungen > 25 µm bestimmt.

[0088] Beispiel 2) Es wurde Polycarbonat für optische Datenspeicher mit dem Gesamtfiltrationskonzept unter 1) hergestellt und die Partikelzahl nach der Hyac Royco Methode bestimmt. Ferner wurde das erhaltene Granulat über einen CD Scanner auf Partikel > 20 µm untersucht.

[0089] Vergleichendes Beispiel 3) Vergleich: Es wurde Polycarbonat mit dem Gesamtfiltrationskonzept ohne die 0,6 µ Filtration „Wäsche/PC Tank in Eindampfung“ hergestellt und die Partikelzahl nach der Hyac Royco Methode bestimmt. Ferner wurde das erhaltene Granulat über einen CD Scanner auf Partikel > 20 µm untersucht.

Hyac Royco Ergebnisse:

Angaben in Partikeln pro Gramm

Partikelgrösse	Beispiel 2)	Beispiel 3)
0,5-0,6 μ m	7000	14000
0,6-0,7 μ m	2700	8100
0,7-1,1 μ m	2500	8200
1,1-2,5 μ m	260	780
2,5-5,0 μ m	135	250
5,0-10,0 μ m	105	100
10,0-20,0 μ m	12	10
20,0-25,0 μ m	0	2

Fremdteilchenindex

(μ m ² /g)	1,7E+04	2,9E+04
----------------------------	---------	---------

Laser Scanner Ergebnisse

Angaben in Partikeln pro Gramm

Partikelgrößen	Beispiel 2)	Beispiel 3)
20-50 μ m	0,0065	0,0102
50-100 μ m	0,0003	0,0020
100-1500 μ m	0,0000	0,0003

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat, **dadurch gekennzeichnet**, dass alle Produktströme und alle Hilfs- und Betriebsstoffe mit einem Filtermaterial der Feinheit von 0,1 bis 25 Mikrometer filtriert werden.
2. Polycarbonat erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1.
3. Verwendung von Polycarbonat gemäß Anspruch 2 zur Herstellung von Formkörpern und Extrudaten.
4. Extrudate und Formkörper enthaltend Polycarbonat gemäß Anspruch 2.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen