



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 693 20 423 T3 2006.12.28

(12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) EP 0 575 810 B2

(51) Int Cl.⁸: C08G 64/30 (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: 693 20 423.0

(96) Europäisches Aktenzeichen: 93 109 168.0

(96) Europäischer Anmeldetag: 08.06.1993

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 29.12.1993

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 19.08.1998

(97) Veröffentlichungstag
des geänderten Patents beim EPA: 13.09.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 28.12.2006

(30) Unionspriorität:
162748/92 22.06.1992 JP

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

(73) Patentinhaber:
Idemitsu Kosan Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(72) Erfinder:

Kuze, Shigeki, c/o Idemitsu PetrochemicalCo.
Ltd., Ichihara-shi, Chiba-ken, JP; Okumura,
Ryozo, c/o Idemitsu Petrochemical Co. Ltd,
Ichihara-shi, Chiba-ken, JP; Kunishi, Noriyuki, c/o
Idemitsu Petrochem. Co. Ltd, Ichihara-shi,
Chiba-ken, JP

(74) Vertreter:
Gille Hrabal Struck Neidlein Prop Roos, 40593
Düsseldorf

(54) Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Polykarbonat

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

1. Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polycarbonates, insbesondere eines Polycarbonates, das ausgezeichnet in seinem Farbton oder seiner Transparenz ist, ebenso wie in seiner Wärmebeständigkeit und Wasserbeständigkeit.

2. Beschreibung des Stands der Technik

[0002] Im allgemeinen sind als Verfahren zur Herstellung eines Polycarbonates (im folgenden als PC bezeichnet) ein Verfahren der direkten Umsetzung einer aromatischen Dihydroxyverbindung wie Bisphenol A mit Phosgen (das Grenzflächenverfahren) und ein Verfahren der Umesterung einer aromatischen Dihydroxyverbindung wie Bisphenol A und eines Kohlensäureesters wie Diphenylcarbonat im geschmolzenen Zustand bekannt (das Schmelzverfahren).

[0003] Das Grenzflächenverfahren besitzt jedoch die Probleme, dass (i) toxisches Phosgen verwendet werden muss, (ii) die Produktionsausrüstung durch chlorhaltige Verbindungen einschließlich Chlorwasserstoff und Sodiumchlorid, die als Nebenprodukte entstehen, korrodiert wird und (iii) Verunreinigungen, wie Natriumhydroxid, die einen schädlichen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der Polymere ausüben und in das Harz eindringen, schwierig abzutrennen sind.

[0004] Obwohl das Schmelzverfahren auf der anderen Seite den Vorteil besitzt, dass das PC mit niedrigeren Kosten produziert werden kann als beim Grenzflächenverfahren, besitzt es den nicht vernachlässigbaren Nachteil, dass es nicht frei ist von einer Färbung des Harzes, da die Reaktion gewöhnlich für einen langen Zeitraum bei hohen Temperaturen wie 280 bis 310°C verläuft.

[0005] Bei dem Schmelzverfahren wurden verschiedene Verbesserungen vorgeschlagen, um die Färbung zu verringern. Z.B. offenbaren die japanischen Patentpublikationen Nr. 39972/1986 und die japanische Patentpublikation mit der Offenlegungsnummer 223036 Verfahren unter Verwendung eines spezifischen Katalysators. Die japanischen Patentanmeldungen mit den Offenlegungsnummern 151236/1986 und 158719/1987 und ähnliche offenbaren Verfahren der Zugabe von Antioxidationsmitteln im einem späteren Stadium der Reaktion. Außerdem offenbart die japanische Patentanmeldung mit der Offenlegungsnummer 62522/1986 und ähnliche die Verwendung eines Doppelschneckenvakuumknetextruders in einem späteren Stadium der Reaktion, und die japanische Patentanmeldung mit der Offenlegungsnummer 153925/1990 und ähnliche offenbaren die Verwendung eines horizontalen Rührpolymerisationsreaktors, welche Verbesserung des Verfahrens darstellen. Weiterhin offenbart die japanische Patentanmeldung mit der Offenlegungsnummer 175722/1990 ein Verfahren der Steuerung des hydrolysierbaren Chlorgehalts in dem Monomer unterhalb eines vorgeschriebenen Niveaus. Gegenwärtig ist das Problem der Färbung jedoch nicht vollständig gelöst, und ein zufriedenstellendes PC wird bis jetzt nicht erhalten.

[0006] Weiterhin wurden Verfahren der Beschränkung der Reaktormaterialien auf spezifische Metalle offenbart. Gewöhnlich, wenn ein Reaktor aus rostfreiem Stahl verwendet wird, neigt das resultierende PC dazu gelb oder gelblich braun verfärbt zu sein. Um dies zu verbessern, offenbart das US-Patent Nr. 4383092 ein Verfahren bei dem Tantal, Nickel oder Chrom als Materialien verwendet werden. Daneben offenbart die japanische Patentanmeldung mit der Offenlegungsnummer 7328/1992 ein Verfahren mit Polierscheiben-glanzgeschliffenen rostfreien Stahlreaktoren, und die japanische Patentanmeldung mit der Offenlegungsnummer 7329/1992 offenbart ein Verfahren des Säurewaschens rostfreier Stahlreaktoren.

[0007] Diese Verfahren konnten jedoch das Entweichen der Metalle nicht verhindern, und ein zufriedenstellendes PC, das eine ausgezeichnete Farbtönung und Transparenz besitzt, wird bis jetzt nicht erhalten. Es ist in der Tat möglich das Austreten der Metalle unter Verwendung eines Reaktors zu verhindern, bei dem das gesamte Reaktionssystem mit Glas ausgelegt ist. Wenn jedoch der Betrieb stillgelegt wird und das Polymer zur Feste abkühlt, bricht das Glas infolge des unterschiedlichen Expansionskoeffizienten. In diesem Zusammenhang ist außerdem darauf hinzuweisen, dass das System im wesentlichen in seiner mechanischen Festigkeit unzureichend ist und für industrielle Zwecke nicht angewendet werden kann.

[0008] Im Hinblick auf die obigen Umstände wiederholten die vorliegenden Erfinder intensive Untersuchun-

gen, um ein PC herzustellen, das ausgezeichnet in seiner Farbtönung und Transparenz ist, ebenso wie in seiner Wärmebeständigkeit und Wasserbeständigkeit.

[0009] Als Ergebnis wurde gefunden, dass die obige Aufgabenstellung gelöst werden kann durch Steuerung der Menge spezifischer Metallrückstände unterhalb eines bestimmten Niveaus durch ein spezifisches Verfahren für die Herstellung eines PCs durch Umesterung. Die vorliegende Erfindung konnte auf Grundlage dieses Wissens vervollständigt werden.

Zusammenfassung der Erfindung

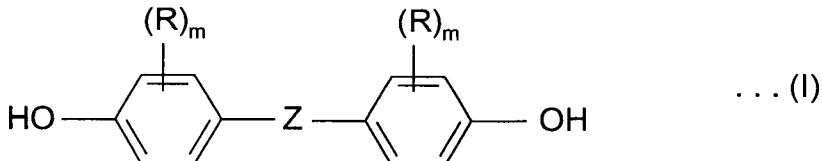
[0010] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung eines PCs bereit, wie es in Anspruch 1 definiert ist.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsform

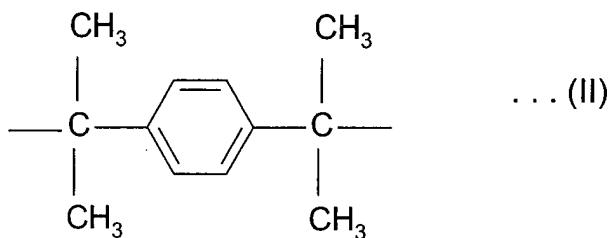
[0011] Das PC wird hergestellt unter Verwendung eines Reaktors der aus einem metallischen Material besteht, das mindestens ein Metall ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Fe, Cr, Mo, Ni und Cu besteht, und durch Umesterung einer Dihydroxyverbindung als Komponente (A) und einem Kohlensäurediester als Komponente (B). Als metallische Rückstände, die in dem resultierenden Polycarbonat enthalten sind, beträgt die Menge (i) von Fe, Cr und Mo insgesamt 10 ppm oder weniger und (ii) die Menge des Ni und Cu insgesamt 50 ppm oder weniger.

[0012] Die als Komponente (A) in der vorliegenden Erfindung zu verwendenden Dihydroxyverbindungen schließen verschiedene ein, z.B. mindestens einen Bestandteil, der aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus aromatischen Dihydroxyverbindungen, aliphatischen Dihydroxyverbindungen, Bisestern aromatischer Dihydroxyverbindungen, Bisestern aliphatischer Dihydroxyverbindungen, Carbonaten aromatischer Dihydroxyverbindungen und Carbonaten aliphatischer Dihydroxyverbindungen.

[0013] Aromatische Dihydroxyverbindungen, die als Komponente (A) verwendet werden, schließen diejenigen der allgemeinen Formel (I) ein:



worin R ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie Chlor, Brom, Fluor und Iod, oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, und wenn mehrere R vorliegen, diese gleich oder verschieden voneinander sein können, m eine Zahl von 0 bis 4 ist; Z eine Einfachbindung, eine Alkylengruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Alkylidengruppe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylengruppe mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylidengruppe mit 5 bis 15 Kohlenstoffatomen, eine Bindung wie -S-, -SO-, -SO₂-, -O-, -CO- oder eine Bindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (II) ist:

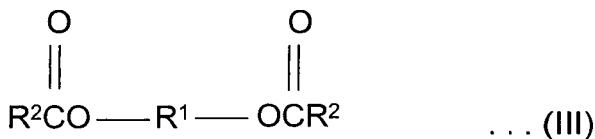


[0014] Spezifische Beispiele dieser Verbindungen, die oben erwähnt sind, sind Bis(hydroxyaryl) alkane wie Bis (4-hydroxyphenyl) methan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)ethan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (das sogenannte Bisphenol A), 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl) butan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)octan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)phenylmethan, 2,2-Bis(4-hydroxy-1-methylphenyl)propan, 1,1-Bis(4-hydroxy-t-butylphenyl)propan, 2,2-Bis(4-hydroxy-3-bromphenyl)propan, 2,2-Bis(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)propan, 2,2-Bis(4-hydroxy-3-chlorphenyl)propan, 2,2-Bis(4-hydroxy-3,5-dichlorphenyl)propan und 2,2-Bis(4-hydroxy-3,5-dibromphenyl)propan; Bis(hydroxyaryl)cycloalkane wie 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclopantan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,5,5-trimethylcyclohexan; Dihydroxyarylether wie 4,4-Dihydroxydiphenylether und 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethylphenylether; Dihydroxydiarylsulfide wie 4,4'-Dihydroxydiphenyl-

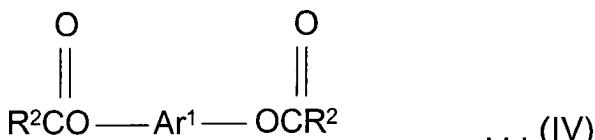
sulfid und 4,4-Dihydroxy-3,3'-dimethyldiphenylsulfid; Dihydroxyarylsulfoxide wie 4,4'-Dihydroxy-3,3,1-dimethylidiphenylsulfoxid; Dihydroxydiarylsulfone, wie 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfone, und 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethylidiphenylsulfon; Dihydroxybenzol und halogensubstituierte oder alkylsubstituierte Dihydroxybenzole wie 1,4-Dihydroxy-2,5-dichlorbenzol und 1,4-Dihydroxy-3-methylbenzol.

[0015] Aliphatische Dihydroxyverbindungen wie die der Komponente (A) schließen verschiedene Verbindungen ein. Spezifische Beispiele davon sind Butan-1,4-diol, 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol, Hexan-1,6-diol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Octaethylenglykol, Dipropylenglykol, N,N-Methyldiethanolamin, Cyclohexan-1,3-diol, Cyclohexan-1,4-diol, 1,4-Dimethylocyclohexan, p-Xylylenglykol, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan und Ethoxide oder Propoxide von zweiwertigen Alkoholen oder Phenol wie Bis-oxyethyl-bisphenol A und Bis-oxyethyl-tetrachlorbisphenol A und Bis-oxyethyl-tetrachlorhydrochinon.

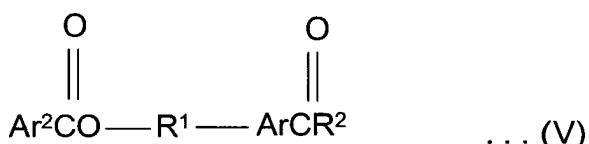
[0016] Beispiele von Bisestern aromatischer Dihydroxyverbindungen und Bisestern aliphatischer Dihydroxyverbindung, die als Komponente (A) verwendet werden, schließen die Verbindungen der allgemeinen Formel (III):



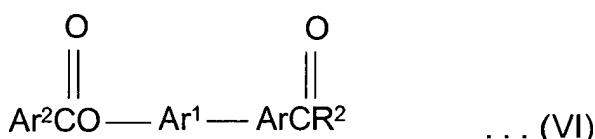
worin R^1 einen Rest bezeichnet, der durch Entfernen zweier Hydroxylgruppen der oben erwähnten aliphatischen Dihydroxyverbindungen resultiert und R^2 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Cycloalkylgruppe mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen bezeichnet, Verbindungen der allgemeinen Formel (IV):



worin Ar^1 einen Rest bezeichnet, der durch Entfernung zweier Hydroxylgruppen aus den oben erwähnten Dihydroxyverbindungen resultiert, und R^2 wie oben definiert ist, Verbindungen, dargestellt durch die allgemeine Formel (V):

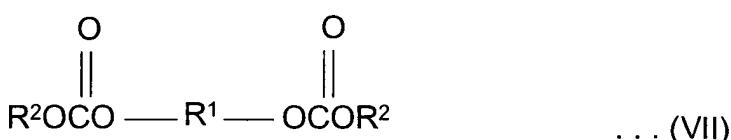


worin Ar^2 eine Arylgruppe bezeichnet und R^1 wie zuvor definiert ist, und Verbindungen, dargestellt durch die allgemeine Formel (VI) ein:

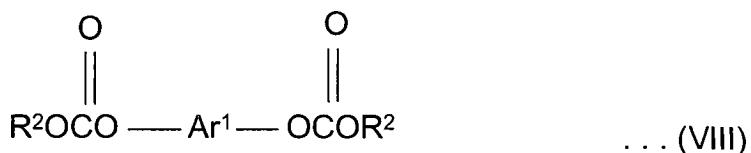


worin Ar^1 und Ar^2 wie oben definiert sind.

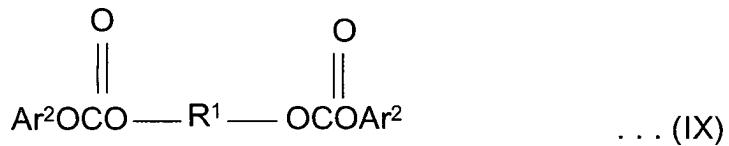
[0017] Beispiele von Carbonaten aromatischer Dihydroxyverbindungen oder aliphatischer Dihydroxyverbindungen die als Komponente (A) verwendet werden, sind diejenigen, die durch die allgemeine Formel (VII) dargestellt werden:



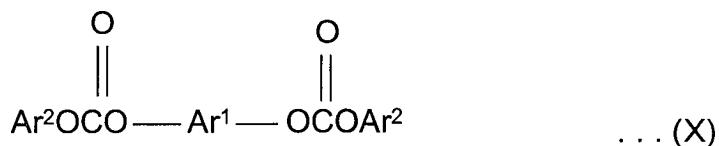
worin R^1 und R^2 wie oben definiert sind, diejenigen, die durch die allgemeine Formel (VIII) dargestellt werden:



worin R^2 und Ar^1 wie zuvor definiert sind, diejenigen, die durch die allgemeine Formel (IX) dargestellt werden:



worin R^1 und Ar^2 wie zuvor definiert sind, und diejenigen, die durch die allgemeine Formel (X) dargestellt werden:



worin Ar^1 und Ar^2 wie zuvor definiert sind.

[0018] Als Dihydroxyverbindungen als Komponente (A) der vorliegenden Erfindung werden die obigen Verbindungen geeignet zur Verwendung ausgewählt. Unter diesen wird Bisphenol A bevorzugt verwendet. Wenn Bisphenol A verwendet wird, kann das Addukt von Phenol oder eine Mischung eines Adduktes und Phenol auch verwendet werden. Durch die Verwendung dieser Addukte kann ein hochreines Bisphenol A effizient erhalten werden.

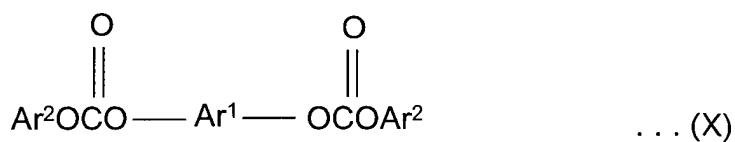
[0019] Auf der anderen Seite schließen die als Komponente (B) der vorliegenden Erfindung zu verwendenden Kohlensäurediester verschiedene ein und sind z.B. mindestens eine Verbindung, die aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Diarylcarbonaten, Dialkylcarbonaten und Alkylarylcarbonaten besteht.

[0020] Die Diarylcarbonate als Komponente (B) sind Verbindungen, die durch die allgemeine Formel (XI) dargestellt werden:



worin Ar^2 wie oben definiert ist,

und Verbindungen, die durch die allgemeine Formel (X) dargestellt werden:



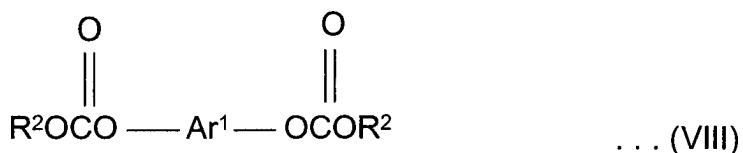
worin Ar^1 und Ar^2 wie oben definiert sind.

[0021] Die Dialkylcarbonate sind Verbindungen, die durch die allgemeine Formel (XII):



worin R^2 wie oben definiert ist,

und Verbindungen, die durch die allgemeine Formel (VIII) dargestellt werden:

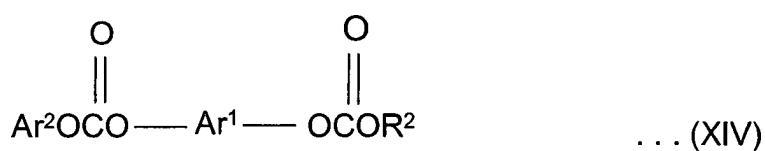


worin R² und Ar¹ wie oben definiert sind.

[0022] Alkylarylcarbonate darunter werden durch die allgemeine Formel (XIII):



worin R² und Ar² wie oben definiert sind, und diejenigen, die durch die allgemeine Formel (XIV) dargestellt werden:



worin R², Ar¹ und Ar² wie zuvor definiert sind.

[0023] Spezifische Beispiele dieser Diarylcarbonate sind Diphenylcarbonat, Ditolylcarbonat, Bis(chlorphenyl)carbonat, m-Cresylcarbonat, Dinaphthylcarbonat, Bis(diphenyl)carbonat und Bisphenol A-bisphenylcarbonat.

[0024] Spezifische Beispiele der Dialkylcarbonate sind Diethylcarbonat, Dimethylcarbonat, Dibutylcarbonat, Dicyclohexylcarbonat und Bisphenol A-bismethylcarbonat.

[0025] Spezifische Beispiele der Alkylarylcarbonate sind Methylphenylcarbonat, Ethylphenylcarbonat, Butylphenylcarbonat, Cyclohexylphenylcarbonat und Bisphenol A-Methylphenylcarbonat. Unter diesen ist Diphenylcarbonat besonders bevorzugt.

[0026] Als Kohlensäurediester als Komponente (B) der vorliegenden Erfindung werden die oben erwähnten Verbindungen geeignet zur Verwendung ausgewählt. Unter diesen ist Diphenylcarbonat besonders bevorzugt.

[0027] Das Polycarbonat wird erhalten durch Umesterung der oben erwähnten Komponenten (A) und (B) durch die Verwendung eines Reaktors aus einem metallischen Material, der mindestens ein Metall enthält, das aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus Fe, Cr, Mo, Ni und Cu. Als Metallrückstand, der in dem resultierenden Polycarbonat enthalten ist, beträgt die Gesamtmenge von (i) Fe, Cr und Mo 10 ppm oder weniger und (ii) von Ni und Cu 50 ppm oder weniger, und folglich ist das Polycarbonat ausgezeichnet in seinem Farbton und seiner Transparenz.

[0028] Bei der Herstellung des Polycarbonates durch Umesterung der zuvor beschriebenen Komponenten (A) und (B) wird die Umesterung durchgeführt unter Verwendung eines Reaktors aus einem metallischen Material, das mindestens ein Metall enthält, das aus der Gruppe ausgewählt wird, die besteht aus Fe, Cr, Mo, Ni und Cu, und der Wassergehalt in dem genannten Reaktor wird auf 100 ppm oder weniger eingestellt.

[0029] Theoretisch kann das Metall des Reaktors kaum austreten, wenn im Reaktionssystem kein Wasser vorliegt. Gegenwärtig wird jedoch gefunden, dass eine sehr geringe Menge von Wasser in den Monomeren (Komponenten (A) und (B)) enthalten ist, was den Austritt der Metalle aus dem Reaktor verursacht. Nach verschiedenen Untersuchungen wurde gefunden, dass die Elution der Metalle im wesentlichen verhindert werden kann durch Steuerung des Wassergehaltes in dem Reaktionssystem auf die obigen Werte oder weniger.

[0030] Um die Wassermenge im Reaktionssystem auf die zuvor beschriebenen Werte oder weniger einzustellen, können verschiedene Verfahren angewendet werden; ein Verfahren, bei dem Stickstoff durch das Monomer in geschmolzenem Zustand durchgeblasen wird, um den Wassergehalt im Monomer auf 100 ppm oder weniger zu verringern und anschließendes Fördern des Monomers in den Reaktor; ein Verfahren, bei dem das

Monomer im geschmolzenen Zustand über ein Dehydratisierungsmittel wie Molekularsieb gegeben wird, um den Wassergehalt auf 100 ppm oder weniger einzustellen und anschließendes Fördern des Monomers in den Reaktor; und ein Verfahren, bei dem das Monomer in einem azeotropen Lösungsmittel für Wasser (wie Benzol) gelöst wird und das Lösungsmittel entfernt wird, um den Wassergehalt im Monomer auf 100 ppm oder weniger zu verringern und anschließender Förderung des Monomers in den Reaktor.

[0031] Durch die Steuerung der Wassermenge im Reaktionssystem auf den zuvor beschriebenen Wert oder weniger kann der Austritt des Metalls und die Verfärbung des resultierenden PC verhindert werden.

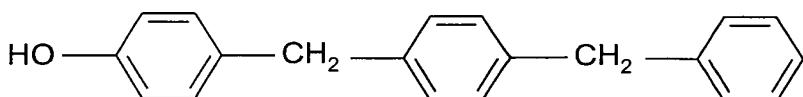
[0032] Selbst wenn jedoch die Wassermenge im Reaktionssystem auf den zuvor beschriebenen Wert oder weniger eingestellt wird, wird die Wirkung verringert oder geht verloren, wenn eine große Menge Sauerstoff in dem Reaktionssystem vorliegt. Daher sollte die Sauerstoffmenge im Reaktor auf 10 ppm oder weniger, bevorzugt 5 ppm oder weniger eingestellt werden, um die Wassermenge auf den zuvor beschriebenen Wert oder weniger einzustellen, damit sich die Wirkung davon ausreichend zeigt.

[0033] Gewöhnlich kann die Sauerstoffmenge im Reaktor auf den oben erwähnten Wert oder weniger einstellen lassen durch wiederholtes Aufgeben von Druck und Entspannung des Druckes unter Verwendung eines Inertgases wie Stickstoff. Mit dem Verlauf der Reaktion, wenn das Reaktionssystem unter verminderterem Druck arbeitet, tritt jedoch häufig ein wenig Luft ein. Es ist daher wünschenswert, dass die Sauerstoffmenge im Reaktionssystem unter Verwendung eines Sauerstoffmessgerätes, Ausblasen der Verbindungsteile des Reaktors mit Stickstoff oder ähnlichem in der Reaktion und eine Leckuntersuchung ausreichend vor der Reaktion durchzuführen.

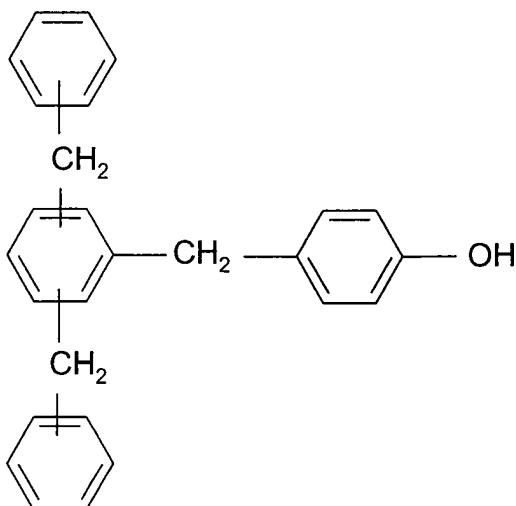
[0034] Bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung wird die Umesterung der (A) Dihydroxyverbindung und (B) des Kohlensäurediesters durchgeführt, während die Wassermenge und die Sauerstoffmenge im Reaktor auf die oben erwähnten Bedingungen eingestellt werden, wodurch das gewünschte Polycarbonat erhalten werden kann.

[0035] Darin wird die Umesterung der Komponenten (A) und (B) bevorzugt unter den folgenden Bedingungen durchgeführt.

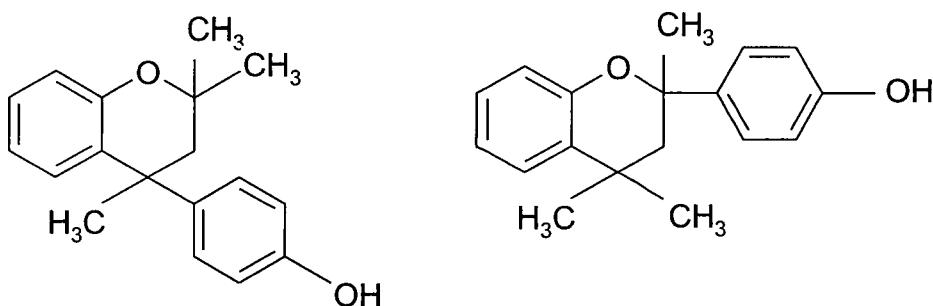
[0036] Obwohl die vorliegende Erfindung keiner besonderen Beschränkung unterliegt, können die unten gezeigten Kettenabbrecher verwendet werden. Spezifische Beispiele dieser Kettenabbrecher sind o-n-Butylphenol, m-n-Butylphenol, p-n-Butylphenol, o-Isobutylphenol, m-Isobutylphenol, p-Isobutylphenol, o-t-Butylphenol, m-t-Butylphenol, p-t-Butylphenol, o-n-Pentylphenol, m-n-Pentylphenol, p-n-Pentylphenol, o-n-Hexylphenol, m-n-Hexylphenol, p-n-Hexylphenol, o-Cyclohexylphenol, m-Cyclohexylphenol, p-Cyclohexylphenol-o-phenylphenol, m-Phenylphenol, p-Phenylphenol, o-n-Nonylphenol, m-n-Nonylphenol, p-n-Nonylphenol, o-Cumylphenol, m-Cumylphenol, p-Cumylphenol, o-Naphthylphenol, m-Naphthylphenol, p-Naphthylphenol, 2,6-Di-t-butylphenol, 2,5-Di-t-butylphenol, 2,4-Di-t-butylphenol, 3,5-Di-t-butylphenol, die Verbindung, dargestellt durch die Formel:



2,5-Dicumylphenol oder 3,5-Dicumylphenol, dargestellt durch die Formel:



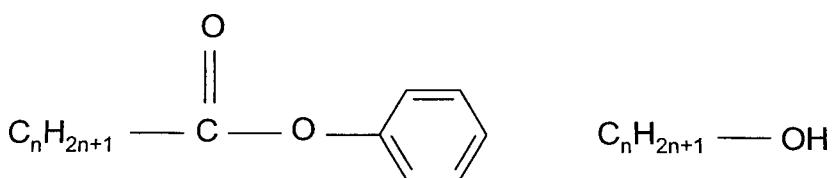
und Chromanderivate wie einwertige Phenole, dargestellt durch die folgende Formel:



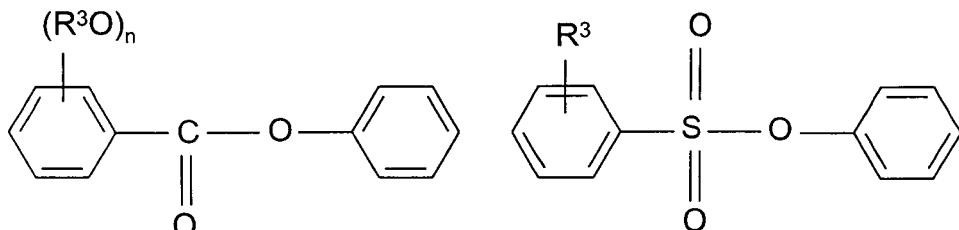
Unter diesen Phenolen sind, obwohl in der vorliegenden Erfindung nicht spezifiziert, p-t-Butylphenol, p-Cumylphenol und p-Phenylphenol bevorzugt.

[0037] Andere Kettenabbrecher, Kohlensäurediesterverbindungen können von Fall zu Fall verwendet werden. Spezifische Beispiele der Kohlensäurediester, Kettenabbrecherverbindungen sind Carbobutoxyphenylphenylcarbonat, Methylphenylbutylphenylcarbonat, Ethylphenylbutylphenylcarbonat, Dibutylphenylcarbonat, Biphenylphenylcarbonat, Dibiphenylcarbonat, Cumylphenylphenylcarbonat, Dicumylphenylcarbonat, Naphthylphenylphenylcarbonat, Dinaphthylphenylcarbonat, Carbopropoxyphenylphenylcarbonat, Carboheptoxyphenylphenylcarbonat, Carbomethoxy-t-butylphenylphenylcarbonat, Carbopropoxyphenylmethylphenylphenylcarbonat, Chromanylphenylcarbonat und Dichromanylcarbonat.

[0038] Weitere Beispiele sind Verbindungen, dargestellt durch die Formel:



worin n eine ganze Zahl von 7 bis 30 ist,



worin R^3 eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist und n eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.

[0039] Wenn die Menge der einwertigen Phenol- oder Kohlensäurediester-Kettenabbrecherverbindungen wie

oben im Bereich von 0, 05 Mol-% bis 10 Mol-%, bezogen auf 1 Mol der Dihydroxyverbindung als Komponente (A) beträgt, werden die Hydroxylgruppenenden der resultierenden Polycarbonate umgesetzt. Daher wird ein Polycarbonat erhalten, das über ausreichend ausgezeichnete Wärmebeständigkeit und Wasserbeständigkeit verfügt.

[0040] Die gesamte Menge der oben erwähnten einwertigen Phenole oder Kohlensäurediesterverbindungen kann dem Reaktionssystem im voraus zugegeben werden oder ein Teil davon kann dem Reaktionssystem im voraus zugegeben werden, und der Rest wird im Verlauf der Reaktion zugegeben.

[0041] Weiter kann in einigen Fällen, nachdem die Polykondensation von (A) der Dihydroxyverbindung und (B) dem Kohlensäurediester teilweise abgelaufen ist, die gesamte Menge des Kettenabbrechers hinzugegeben werden.

[0042] Weiterhin können in der vorliegenden Erfindung, obwohl nicht darauf beschränkt, Phloroglucin, Trimellitsäure, 1,1,1-Tris(4-hydroxyphenyl)ethan, 1-[α -Methyl- α -(4'-hydroxyphenyl)ethyl]-4-[α' , α' -bis(4"-hydroxyphenyl)ethyl]benzol, α , α' , α'' -Tris(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-triisopropylbenzol, Isatinbis (o-cresol) und ähnliches als Verzweigungsmittel verwendet werden.

[0043] In der vorliegenden Erfindung sind Katalysatoren nicht notwendigerweise erforderlich, aber konventionelle Katalysatoren können verwendet werden, um die Umesterung zu fördern. Spezifische Beispiele dieser Katalysatoren sind Einzelsubstanzen, Oxide, Hydroxide, Amid-Verbindungen, Alkoholate, Phenolate von Alkalimetallen oder Erdalkalimetallen; basische Oxide von Metallen wie ZnO, PbO und Sb₂O₃; organische Titanverbindungen, lösliche Manganverbindungen; Acetate von Ca, Mg, Zn, Pb, Sn, Mn, Cd und Co. Weiter können auch Katalysatoren in Kombination mit stickstoffhaltigen basischen Verbindungen und Borverbindungen; stickstoffhaltigen basischen Verbindungen und Alkali(oder Erdalkalimetall) Metallverbindungen und Borverbindungen verwendet werden.

[0044] In der vorliegenden Erfindung können nach Bedarf Antioxidationsmittel verwendet werden. Spezifische Beispiele der Antioxidationsmittel sind Antioxidationsmittel auf der Basis von Phosphor wie Tris(nonylphenyl)phosphit, Trisphenylphosphit, 2-Ethylhexyldiphenylphosphit, Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Tricresylphosphit und Triarylphosphit.

[0045] In dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verläuft die Reaktion genauer entsprechend einer konventionellen Umesterung. Die Verfahren und Bedingungen des Verfahrens werden im folgenden spezifisch gezeigt.

[0046] Als Komponente (A) werden Dihydroxyverbindungen wie aromatische Dihydroxyverbindungen, aliphatische Dihydroxyverbindungen und Bisester von aromatischen Dihydroxyverbindungen, Carbonate von aromatischen Dihydroxyverbindungen, Bisester von aliphatischen Dihydroxyverbindungen und Carbonate von aliphatischen Dihydroxyverbindungen wie oben erwähnt verwendet. Als Komponente (B) werden Kohlensäurediester wie Diarylcarbonate, Dialkylcarbonate und Arylalkylcarbonate verwendet. Die Komponenten (A) und (B) sollten in einem solchen Verhältnis vermischt werden, dass die Menge des Kohlensäurediesters das 1- bis 1,5-fache (Mol) der Hydroxyverbindung beträgt. In einigen Fällen ist die Menge des Kohlensäurediesters bevorzugt das 1,02- bis 1,20-fache der Dihydroxyverbindung, d.h., ein geringer Überschuss gegenüber der stöchiometrischen Menge.

[0047] Die Reaktionstemperatur im Verfahren unterliegt keiner besonderen Beschränkung, sondern beträgt gewöhnlich 160 bis 330°C, bevorzugt 180 bis 300°C, noch bevorzugter wird sie allmählich von 180 bis 300°C mit dem Verlauf der Reaktion erhöht. Diese Reaktion verläuft langsam bei 100°C und bei einer Temperatur oberhalb von 330°C tritt eine unerwünschte thermische Zersetzung des Polymers auf.

[0048] Der Reaktionsdruck wird abhängig von der Reaktionstemperatur entsprechend dem Dampfdruck des zu verwendenden Monomers ausgewählt. Der Druck unterliegt keiner besonderen Beschränkung, vorausgesetzt, dass die Reaktion effizient verläuft. Im allgemeinen verläuft im Anfangsstadium der Reaktion die Reaktion bei Atmosphärendruck oder unter erhöhtem Druck, d.h. bei 0,101 MPa bis 5,066 MPa [1 bis 50 Atm (760 bis 3 8.000 Torr)] und ist in einem späteren Stadium der Reaktion verringert, bevorzugt schließlich bei 0,01 bis 100 Torr. Die Reaktion wird fortgesetzt, bis das gewünschte Molekulargewicht erhalten ist, und die Reaktionsdauer beträgt gewöhnlich 0,2 bis 10 Stunden.

[0049] Die obige Reaktion wird in Abwesenheit inerter Lösungsmittel durchgeführt, jedoch, falls erforderlich,

kann sie in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels in einer Menge von 1 bis 150 Gew.-%, bezogen auf die Menge des erhaltenen PCs durchgeführt werden.

[0050] Dabei verwendete inerte Lösungsmittel sind z.B. aromatische Verbindungen wie Diphenylether, halogenierte Diphenylether, Benzophenon, Polyphenylether, Dichlorbenzol und Methylnaphthalin; Chlorfluorkohlenwasserstoffe; Alkane wie Ethan und Propan, Cycloalkane wie Cyclohexan, Tricyclo (5, 2, 10) decan, Cyclooctan und Cyclodecan; Alkene wie Ethen und Propen und Schwefelhexafluorid.

[0051] In der vorliegenden Erfindung werden im Verlauf der Reaktion Phenole oder Alkohole, die sich aus den verwendeten Kohlensäurediestern ableiten oder Ester davon und inerte Lösungsmittel auch produziert und aus dem Reaktor entfernt. Diese Produkte können nach ihrer Abtrennung und Reinigung recycelt werden, so dass bevorzugt Equipment vorliegt, die sie aufnehmen.

[0052] Die Reaktion in der vorliegenden Erfindung kann chargenweise oder kontinuierlich in jeder beliebigen Ausrüstung durchgeführt werden. Wenn die Produktion in einem kontinuierlichen System durchgeführt wird, ist es bevorzugt, mindestens zwei Reaktoren zu verwenden und die Reaktionsbedingungen wie oben einzustellen.

[0053] Die Struktur des in der vorliegenden Erfindung zu verwendenden Reaktors unterliegt keiner besonderen Beschränkung und er besteht aus einem Material, das die oben erwähnten Metalle enthält, und ein Reaktor, der eine übliche Röhrfunktion aufweist, kann verwendet werden. Da jedoch die Viskosität in einem späteren Stadium der Reaktion ansteigt, ist ein Reaktor mit einer Hochviskositäts-Röhrfunktion bevorzugt. Außerdem ist der Reaktor nicht auf einen Kessel-Typ beschränkt, sondern es kann auch ein Extruder-Typ verwendet werden.

[0054] Das in der obigen Weise erhaltene PC kann direkt pelletisiert werden oder kann unter Verwendung eines Extruders oder ähnlichem geformt werden.

[0055] Mit dem durch die vorliegende Erfindung erhaltenen PC können konventionelle Additive wie Weichmacher, Pigmente, Schmiermittel, Formtrennungsmittel, Stabilisatoren und anorganische Füllstoffe vermischt werden.

[0056] Außerdem können diese PCs mit Polymeren wie Polyester, Polysulfonaten, Polyamiden und Polyphenylenoxiden vermischt werden.

[0057] Wie oben beschrieben, kann entsprechend der vorliegenden Erfindung ein Polycarbonat erhalten werden, das ausgezeichnet in seinem Farbton (Transparenz) ist, durch Umesterung von (A) einer Dihydroxyverbindung und (B) einem Kohlensäurediester, und dieses Polycarbonat kann effizient unter Verwendung eines Reaktors hergestellt werden, der aus einem metallischen Material besteht, das mindestens ein Metall enthält, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Fe, Cr, Mo, Ni und Cu besteht, und Steuerung des Wasser- und Sauerstoffgehalts im Reaktorsystem auf einen spezifischen Wert oder weniger.

[0058] Folglich kann das Verfahren der vorliegenden Erfindung effektiv und weithin für die Herstellung eines Hochqualitätspolycarbonates und vorteilhaft im industriellen Maßstab verwendet werden.

[0059] Die vorliegende Erfindung wird im Hinblick auf die Referenzbeispiele, Beispiele und Vergleichsbeispiele nun detaillierter erläutert. Die vorliegende Erfindung ist nicht auf die folgenden Beispiele beschränkt.

Referenzbeispiel 1

(Herstellung eines Diphenylcarbonates A)

[0060] In einen 100 L (L = Liter) Rührkesselreaktor (hergestellt aus SUS 316), wurden 51,4 kg (240 Mol) Diphenylcarbonat mit einem Wassergehalt von 480 ppm gegeben, und die Luft in dem Reaktor wurde durch Stickstoff durch wiederholtes Entspannen und Druckaufgeben mit Stickstoff ersetzt. Anschließend wurde das Diphenylcarbonat bei 100°C geschmolzen, und für 2 Stunden wurde unter Röhren bei 200 Upm Stickstoff durchperlen gelassen. Der Wassergehalt in dem Diphenylcarbonat betrug 60 ppm.

Referenzbeispiel 2

(Herstellung des Diphenylcarbonates B)

[0061] In einen 100 L Rührkesselreaktor (hergestellt aus SUS 316), wurden 51,4 kg (240 Mol) Diphenylcarbonat mit einem Wassergehalt von 480 ppm gegeben, und die Luft in dem Reaktor wurde durch Stickstoff durch wiederholtes Entspannen und Druckaufgeben mit Stickstoff ersetzt. Anschließend wurde das Diphenylcarbonat bei 100°C geschmolzen und unter Stickstoffdruck über eine Kolonne gegeben, die mit Molekularsieb 4A gepackt war. Der Wassergehalt in dem Diphenylcarbonat betrug 20 ppm.

Referenzbeispiel 3

(Herstellung von Bisphenol A)

[0062] In einen 100 L Rührkesselreaktor (hergestellt aus SUS 316), wurden 45,6 kg (200 Mol) Bisphenol A mit einem Wassergehalt von 720 ppm gegeben, und die Luft in dem Reaktor wurde durch Stickstoff ersetzt durch wiederholte Entspannung und Druckaufgabe mit Stickstoff. Anschließend wurde die Evakuierung für 4 Stunden unter Rühren bei 100 Upm bei 120°C durchgeführt. Der Wassergehalt des Bisphenols A betrug 150 ppm.

Referenzbeispiel 4

(Herstellung eines Adduktes A aus Bisphenol A und Phenol)

[0063] In einen 100 L Rührkesselreaktor (hergestellt aus SUS 316), wurden das Addukt aus Bisphenol A mit einem Wassergehalt von 750 ppm und Phenol (1 : 1,58 molares Verhältnis) gegeben, und die Luft in dem Reaktor wurde durch Stickstoff ersetzt durch wiederholte Entspannung und Druckaufgabe mit Stickstoff.

[0064] Anschließend wurde die erwähnte Mischung auf 102°C zur Schmelze erhitzt über eine mit Molekularsieb 4A gepackte Kolonne unter Stickstoffdruck gegeben, und der Wassergehalt in dem Addukt auf 40 ppm eingestellt.

Referenzbeispiel 5

(Herstellung eines Adduktes B von Bisphenol A und Phenol)

[0065] In einen 100 L Rührkesselreaktor (hergestellt aus SUS 316), wurden ein Addukt aus Bisphenol A und Phenol (1 : 1,58 molares Verhältnis) mit einem Wassergehalt von 750 ppm gegeben, und die Luft in dem Reaktor wurde mit Stickstoff ersetzt durch wiederholte Entspannung und Druckaufgabe mit Stickstoff. Anschließend wurde das Addukt auf 102°C zur Schmelze erhitzt, Stickstoff für 2 Stunden unter Rühren bei 200 Upm durchperlen gelassen, und der Wassergehalt in dem Addukt wurde auf 10 ppm eingestellt.

Vergleichsbeispiel 1

[0066] Nachdem festgestellt worden war, dass der Vakuumgrad in einem 200 L Autoklaven, der mit Ni ausgekleidet war, 66,6 Pa (0,5 mmHg) unter Verwendung einer Vakuumpumpe erreicht hatte, wurde das System so gehalten, dass der Vakuumgrad für eine Stunde unverändert blieb. Anschließend wurde die Luft im System mit Stickstoff unter wiederholtem Entspannen und Druckaufgeben mit Stickstoff zehnmal ersetzt, während das System bei 120°C gehalten wurde. Dann wurden 51,4 kg (240 Mol) Diphenylcarbonat A, hergestellt in Referenzbeispiel 1, in geschmolzenem Zustand unter Verwendung von Stickstoffdruck gefördert. Anschließend wurden 45,6 kg (200 Mol) Bisphenol A, hergestellt in Referenzbeispiel 3, in festem Zustand unter Verwendung von Stickstoffdruck gefördert. Die Sauerstoffmenge im System war 5 ppm.

[0067] Die Mischung wurde auf 180 °C erhitzt, 5,0 g (0,02 Mol) $(C_4H_9)_4NBH_4$ als Katalysator wurden hinzugegeben, und die Reaktion wurde bei 60 Upm gestartet, während Spurenmengen von Stickstoff durchfließen gelassen wurden. Anschließend wurde, nachdem das Phenol aufhörte zu destillieren, der Vakuumgrad im System allmählich verringert auf 0,267 MPa (200 mmHg), und die Reaktion wurde fortgesetzt, bis das Phenol abdestilliert war. Bis dahin betrug die Reaktionsdauer 2 Stunden. Der Umsatz betrug 85 % und die durchschnittliche Konzentration der Hydroxylgruppen im System betrug $2,5 \times 10^{-3}$ Mol/g.

[0068] Weiter wurde die Temperatur auf 200°C erhöht, und nachdem Phenol aufhörte zu destillieren, wurde der Vakuumgrad allmählich auf 0, 133 MPa [100 mmHg] erhöht, und die Reaktion wurde fortgesetzt, bis kein Phenol mehr abdestillierte. Bis dahin betrug die Reaktionsdauer 1 Stunde, der Umsatz war 95 % und die durchschnittliche Konzentration der Hydroxylgruppen im System betrug $6,3 \times 10^{-4}$ Mol/g.

[0069] Anschließend wurde die Temperatur auf 240°C erhöht, und nachdem das Phenol gänzlich aufgehört hatte zu destillieren, wurde der Vakuumgrad allmählich auf 2000 Pa (15 mmHg) erniedrigt, und die Reaktion wurde fortgesetzt, bis kein Phenol mehr destillierte. Bis dahin betrug die Reaktionszeit 2,5 Stunden, der Umsatz betrug 99 %, und die durchschnittliche Konzentration der Hydroxylgruppe im System betrug $2,0 \times 10^{-4}$ Mol/g.

[0070] Danach wurde die Temperatur auf 280°C erhöht, und der Vakuumgrad allmählich auf 66,6 Pa (0,5 mmHg) schließlich erniedrigt. Dann wurde Diphenylcarbonat ebenso wie Phenol abdestilliert. Bis dahin betrug die Reaktionsdauer 1,5 Stunden, der Umsatz war 100 % und die durchschnittliche Konzentration der Hydroxylgruppen im System betrug $3,4 \times 10^{-5}$ Mol/g.

[0071] Das viskose und transparente Kondensat, das schließlich erhalten worden war, wurde unter Verwendung einer Zahnradpumpe aus Kupfer in Stränge extrudiert und mit einem Pelletisierer pelletisiert. Die resultierenden Pellets wurden pressgeformt und der YI der Pressschicht (3 mm Dicke) wurde bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 1

[0072] Das Verfahren von Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, ausgenommen, dass Diphenylcarbonat B, hergestellt in Referenzbeispiel 2, verwendet wurde. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 2

[0073] Das Verfahren von Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, ausgenommen, dass 75,3 kg des Adduktes A (das 200 Mol Bisphenol A enthielt) von Bisphenol A und Phenol, hergestellt in Referenzbeispiel 4, verwendet wurde. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 3

[0074] Das Verfahren von Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, ausgenommen, dass 75,3 kg des Adduktes B (das 200 Mol Bisphenol A enthielt) von Bisphenol A und Phenol, hergestellt in Referenzbeispiel 5, verwendet wurde. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 4

[0075] Das Verfahren von Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, ausgenommen, dass das Diphenylcarbonat B, hergestellt in Referenzbeispiel 2, und das Addukt B, hergestellt in Referenzbeispiel 5, verwendet wurden. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 5

[0076] Das Verfahren von Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, ausgenommen, dass das Diphenylcarbonat bei der Förderung über eine Kolonne, die mit Molekularsieb 4A gepackt war, zugegeben wurde. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 2

[0077] Das Verfahren von Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, ausgenommen, daß das Autoklavenmaterial SUS 316 war (70 Gew.-% Fe, 12 Gew.-% Ni, 16 Gew.-% Cr und 2 Gew.-% Mo). Das Ergebnis ist in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 3

[0078] Ein 200 L-Autoklav (Ni-Auskleidung) wurde bei 120°C gehalten, und Entspannen und Druckaufgeben mit Stickstoff wurde zehnmal wiederholt, wobei die Luft im Reaktionssystem mit Stickstoff ersetzt wurde. 51, 4

kg (240 Mol) Diphenylcarbonat, hergestellt in Referenzbeispiel 1, wurden in geschmolzenem Zustand unter Verwendung von Stickstoffdruck gefördert. Nachfolgend wurden 75,6 kg (200 Mol) Bisphenol A, hergestellt in Referenzbeispiel 3, in festem Zustand unter Verwendung von Stickstoffdruck gefördert. Die Sauerstoffmenge im System betrug 5 ppm.

[0079] Die Mischung wurde auf 240°C erwärmt, 5,0 g (0,02 Mol) $(C_4H_9)_4NBH_4$ als Katalysator wurden hinzugegeben, und die Reaktion wurde bei 60 Upm gestartet, während eine Spurenmenge von Stickstoff durchfließen gelassen wurde. Nach 2 Stunden Reaktion wurde der Vakuumgrad allmählich auf 200 mmHg verringert, und die Reaktion wurde für eine weitere Stunde durchgeführt. Der Umsatz betrug 90 %, die Konzentration der Hydroxylgruppen im System betrug $2,4 \times 10^{-3}$ Mol/g.

[0080] Nachfolgend wurde die Reaktion für 1,5 Stunden fortgesetzt, während der Vakuumgrad allmählich auf 2000 Pa (15 mmHg) erhöht wurde. Der Umsatz betrug 99 %, und die Konzentration der Hydroxylgruppen im System betrug $3,5 \times 10^{-3}$ Mol/g.

[0081] Danach wurde die Temperatur auf 280°C erhöht und der Vakuumgrad allmählich schließlich auf 66,6 Pa (0,5 mmHg) erniedrigt. Dann wurde Diphenylcarbonat ebenso wie Phenol abdestilliert. Bis zu diesem Stadium betrug die Reaktionsdauer 1,5 Stunden. Der Umsatz betrug 100 %, die Konzentration der Hydroxylgruppen im System betrug $3,4 \times 10^{-5}$ Mol/g.

[0082] Schließlich wurde das resultierende viskose transparente Kondensat in einen Strang unter Verwendung einer Kupfer-Zahnradpumpe extrudiert und mit einem Pelletisiergerät pelletisiert. Die Pellets wurden pressgeformt und der YI einer gepressten Schicht (3 mm Dicke) wurde bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 6

[0083] Die Reaktion von Beispiel 5 wurde wiederholt, ausgenommen, dass das Reaktionsstadium bei 280°C für 30 Minuten unter Verwendung eines Dünnpfilmverdampfungsreaktors (Oberfläche: 23 m², Ni-Auskleidung) durchgeführt wurde. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 4

[0084] In einen 200 L-Autoklav (Ni-Auskleidung) wurde der Vakuumgrad auf 0,5 mmHg unter Verwendung einer Vakuumpumpe eingestellt. Danach wurde das System so gehalten, dass der Vakuumgrad für eine Stunde nicht verändert wurde. Anschließend wurden 51,4 kg (240 Mol, Wassergehalt: 480 ppm) unbehandeltes Diphenylcarbonat und 45,6 kg (240 Mol, Wassergehalt: 720 ppm) unbehandeltes Bisphenol A in geschmolzenem Zustand hineingegeben. Unter Verwendung von Stickstoff wurde die Entspannung und Druckaufgabe zehnmal wiederholt, um die Luft im System durch Stickstoff zu ersetzen. Dann wurde die Temperatur auf 120°C erhöht, um die Mischung zu schmelzen. Der Sauerstoffgehalt im System betrug 5 ppm. Die nachfolgende Reaktion wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 5

[0085] Das Verfahren von Vergleichsbeispiel 4 wurde wiederholt, ausgenommen, dass das Material des Autoklaven SUS 316 war. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 6

[0086] Das Verfahren von Vergleichsbeispiel 4 wurde wiederholt, ausgenommen, dass das Material des Autoklaven Hastelloy B-2 (69 Gew.-% Ni, 28 Gew.-% Mo) war. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 7

[0087] Das Verfahren von Vergleichsbeispiel 4 wurde wiederholt, ausgenommen, dass das Autoklavenmaterial eine Kupferauskleidung war. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 8

[0088] In einen 200 L-Autoklaven (Ni-Auskleidung) wurde der Vakuumgrad auf 66,6 Pa (0,5 mmHg) mit einer

Vakuumpumpe eingestellt. Danach wurde das System für eine Stunde gehalten, der Druck im System auf Normaldruck eingestellt, aber die Herstellung von Vergleichsbeispiel 4 wurde unter Normaldruck wiederholt. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 9

[0089] Das gleiche Verfahren wie in Vergleichsbeispiel 6 wurde wiederholt, ausgenommen, dass das Autoklavenmaterial SUS 316 war. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 10

[0090] In einen 200 L-Autoklauen (Ni-Auskleidung) wurde der Vakuumgrad auf 0,5 mmHg mit einer Vakuumpumpe erreicht. Danach wurde das System gehalten, und der Vakuumgrad für eine Stunde unverändert belassen. Anschließend wurden 51,4 kg (240 Mol, Wassergehalt: 480 ppm) unbehandeltes Diphenylcarbonat und 45,6 kg (240 Mol, Wassergehalt: 720 ppm) unbehandeltes Bisphenol A im festen Zustand hineingegeben. Anschließend wurde die Entspannung und Druckaufgabe mit Stickstoff 10 mal wiederholt, um die Luft im System durch Stickstoff zu ersetzen. Dann wurde die Temperatur auf 120°C erhöht, um die Mischung zu schmelzen. Der Sauerstoffgehalt im System betrug 5 ppm.

[0091] Die Mischung wurde auf 240°C erhitzt, und für 4 Stunden bei 80 Upm umgesetzt, während eine Spurenmenge von Stickstoff durchfließen gelassen wurde. Der Umsatz betrug 40 %, und die Konzentration der Hydroxylgruppen im System betrug $3,5 \times 10^{-3}$ Mol/g.

[0092] Dann wurde der Vakuumgrad auf 1 mmHg über eine Stunde erhöht, und die Reaktion wurde für 2 Stunden durchgeführt. Der Umsatz betrug 80 %, die Konzentration der Hydroxylgruppen im System betrug $2,1 \times 10^{-3}$ Mol/g. Weiter wurde die Temperatur auf 280°C erhöht, und die Reaktion wurde für 3 Stunden fortgesetzt. Der Umsatz betrug 90 %, die Konzentration der Hydroxylgruppen im System betrug $9,2 \times 10^{-4}$ Mol/g.

[0093] Schließlich wurde die Temperatur auf 300°C erhöht, und die Mischung wurde für eine Stunde in einen Dünnfilmverdampfungsreaktor (Oberfläche 23 m², Ni-Auskleidung) umgesetzt. Der Umsatz betrug 100 %, die Konzentration der Hydroxylgruppen im System betrug $3,2 \times 10^{-4}$ Mol/g.

[0094] Danach wurde die Reaktion in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

Nr.	Wasser-gehalt*1 (ppm)	Sauerstoff-gehalt*2 (ppm)
Vgl.-Bsp. 1	102	5
Bsp. 1	81	5
Bsp. 2	48	3
Bsp. 3	30	4
Bsp. 4	14	3
Bsp. 5	74	3
Vgl.-Bsp. 2	102	5
Vgl.-Bsp. 3	102	3
Bsp. 6	74	3

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Wasser-gehalt*1 (ppm)	Sauerstoff-gehalt*2 (ppm)
Vgl . -Bsp. 4	590	5
Vgl . -Bsp. 5	590	5
Vgl . -Bsp. 6	590	5
Vgl . -Bsp. 7	590	5
Vgl . -Bsp. 8	590	50
Vgl . -Bsp. 9	590	50
Vgl . -Bsp. 10	590	5

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Menge des Metallrückstands (ppm) *3									
Nr.	Fe	Cr	Mo	Gesamt	Ni	Cu	Gesamt	Mv	YI 4
Vgl.-Bsp. 1	-	-	-	-	6	5	11	21.000	3,0
Bsp. 1	-	-	-	-	4	5	9	21.000	2,8
Bsp. 2	-	-	-	-	3	5	8	20.000	2,4
Bsp. 3	-	-	-	-	2	2	4	23.000	2,2
Bsp. 4	-	-	-	-	1	2	3	22.000	1,9
Bsp. 5	-	-	-	-	1	1	2	22.000	1,8
Vgl.-Bsp. 2	4	1	1	6	1	5	6	20.000	4,3
Vgl.-Bsp. 3	-	-	-	-	12	4	16	20.000	3,2
Bsp. 6	-	-	-	-	30	4	34	25.000	6,5

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Menge des Metallrückstands (ppm) *3									
Nr.	Fe	Cr	Mo	Gesamt	Ni	Cu	Gesamt	Mv	YI
Vgl.-Bsp. 4	-	-	-	-	44	13	57	19.800	10,5
Vgl.Bsp. 5	12	2	1	15	2	11	13	20.500	16,2
Vgl.Bsp. 6	-	-	13	13	31	11	42	18.000	37,0
Vgl.Bsp. 7	-	-	-	-	-	63	63	19.000	25, 0
Vgl.Bsp. 8	-	-	-	-	44	18	63	18.800	30,0
Vgl.Bsp. 9	20	4	2	26	4	18	28	17.000	35,0
Vgl.Bsp. 10	-	-	-	-	250	10	260	15.000	78,0

[0095] Die Fußnoten in den Tabellen sind wie folgt:

*1: Wassergehalt im Monomer, das anfänglich hinzugegeben wurde.

*2: Höherer Wert des Sauerstoffgehalts vor der Reaktion und derjenige, wenn mit hochreinem Stickstoffgas nach Abschluss der Reaktion entspannt wurde. (Bestimmt mit einem tragbaren Spurensauerstoff Analysegerät, hergestellt durch Teledyne Analytical Instruments Co.)

*3: Bestimmt durch Atomabsorptionsverfahren, unter Verwendung eines Atomadsorptionsanalysegerätes (Z-8100, hergestellt durch Hitachi).

*4: Bestimmt entsprechend JIS K7103-77, durch ein Farbmessgerät SM-3, hergestellt durch Suga Tester Co., Ltd.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polycarbonates das umfasst:

Umesterung von (A) einer Dihydroxyverbindung und (B) einem Kohlensäurediester in einem Reaktor aus einem metallischen Material, das mindestens ein Metall enthält, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Fe, Cr, Mo, Ni und Cu besteht, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Wassermenge im Reaktor auf 100 ppm oder weniger eingestellt wird, die Sauerstoffmenge im Reaktor 10 ppm oder weniger beträgt, und die Mengen an Rückstandsmetallen im erhaltenen Polycarbonat (i) insgesamt 10 ppm oder weniger an Fe, Cr und Mo und (ii) insgesamt 50 ppm oder weniger an Ni und Cu beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin (A) die Dihydroxyverbindung mindestens ein Bestandteil ist, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die besteht aus aromatischen Dihydroxyverbindungen, aliphatischen Dihydroxyverbindungen, Bisestern aromatischer Dihydroxyverbindungen, Bisestern aliphatischer Dihydroxyverbindungen, Carbonaten aromatischer Dihydroxyverbindungen und Carbonaten aliphatischer Dihydroxyverbindungen.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin (B) der Kohlensäurediester mindestens eine Verbindung ist, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Diarylcarbonaten, Dialkylcarbonaten und Alkylarylcarbonaten besteht.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1–3, worin der Sauerstoffgehalt im Reaktor 5 ppm oder weniger beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen