

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. März 2003 (13.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/020805 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08J 11/06,
C08G 64/42

MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09237

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. August 2002 (19.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 42 735.2 31. August 2001 (31.08.2001) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA,
ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US*): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): HÄHNSEN, Heinrich
[DE/DE]; Akazienhof 15, 47228 Duisburg (DE). HUCKS,
Uwe [DE/DE]; Am Marienstift 30, 46519 Alpen (DE).
KRATSCHMER, Silke [DE/DE]; Augustastr. 19, 47829
Krefeld (DE). SCHRAUT, Manfred [DE/DE]; Scheiff-
gensweg 30, 47809 Krefeld (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,

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

(54) Title: METHOD FOR RECYCLING POLYCARBONATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERWERTUNG VON POLYCARBONATEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the chemical/material recycling of low-molecular-weight polycarbonate residues, production wastes, remainders, recycles and similar polycarbonate masses, by condensation, to give technically recyclable higher molecular weight masses. The invention further relates to polycarbonates from the above recycling, use thereof and moulded bodies and extrudates made from said polycarbonates.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur chemisch-werkstofflichen Verwertung von niedermolekularen Polycarbonatrückständen, -produktionsabfällen, -resten, -rezyklaten und ähnlichen Polycarbonatmassen durch Aufkondensation zu technisch verwertbaren höheren Molmassen, Polycarbonate aus dieser Verwertung, deren Verwendung sowie Formkörper und Extrudate aus diesen Polycarbonaten.



WO 03/020805 A1

Verfahren zur Verwertung von Polycarbonaten

Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur chemisch-werkstofflichen
5 Verwertung von niedermolekularen Polycarbonatrückständen, -produktionsabfällen,
-resten, -rezyklaten und ähnlichen Polycarbonatmassen durch Aufkondensation zu
technisch verwertbaren höheren Molmassen, Polycarbonate aus dieser Verwertung,
deren Verwendung sowie Formkörper und Extrudate aus diesen Polycarbonaten.

10 Polycarbonate, bspw. aus Bisphenol A, sind zumeist amorphe technische Thermo-
plaste mit hochwertigen Eigenschaften, wie z.B. hohe Transparenz, Wärmeform-
beständigkeit und Zähigkeit. Gleiches gilt auch für aromatische Copolycarbonate, die
beispielsweise aus Bisphenol A und einem Cobisphenol aufgebaut sind. Die
Herstellkosten solcher Materialien und ihr Eigenschaftsniveau rechtfertigen daher
15 auch anspruchsvollere Verwertungsverfahren, wenn ausgediente Formteile oder
Produktionsausschuss einer ökologisch notwendigen und wirtschaftlich sinnvollen
Verwertung zugeführt werden sollen. Die Schere zwischen Verfahrenskosten und
Wirtschaftlichkeit liegt bei aromatischen Polycarbonaten wesentlich günstiger als bei
vielen anderen Thermoplasten, so dass sich grundsätzlich auch Verfahren lohnen, die
20 aus mehreren Prozessschritten bestehen. Es besteht jedoch immer das Bestreben,
einfachere und wirtschaftlichere Verfahren als die bekannten zu finden, um
preiswerter produzieren zu können

Das mechanische und physikalische Eigenschaftsniveau von Polycarbonat ist wie bei
25 allen Thermoplasten entscheidend vom Molekulargewicht abhängig. Produktionsab-
fälle, Rezyklate etc. besitzen jedoch häufig nicht bzw. nicht mehr die erforderlichen
Molekulargewichte. Daher ist eine direkte werkstoffliche Wiederverwertung von
Produktionsabfällen oder Rezyklaten nur sehr eingeschränkt möglich.

30 Bei der Wiederverwertung von Polycarbonatrückständen, -produktionsabfällen,
-resten, -rezyklaten und ähnlichen Polycarbonatmassen ist es daher wünschenswert

und wesentlich, das Molekulargewicht auf ein für die geplante neue Anwendung
hinreichendes Niveau anzuheben. So möchte man z.B. niedermolekularen
Produktionsausschuss aus der PC-Herstellung für Compact Discs in den Molekular-
gewichtsbereich für die Spritzgussverarbeitung anheben. Oder das mittlere Mole-
kulargewicht von PC-Rezyklat aus der Entschichtung von Compact Discs soll so
5 weit erhöht werden, dass das Material z.B. als Komponente in der Herstellung von
PC/ABS-Blends eingesetzt werden kann.

Eine Aufkondensation von zur chemisch-werkstofflichen Verwertung anstehenden
10 Polycarbonatformmassen wird in der Literatur wenig beschrieben. So wird in EP-A
931 810 ein Verfahren zur Molekulargewichtserhöhung von abgebauten niedermole-
kularen Polykondensaten wie Polyamiden, Polyestern und Polycarbonaten unter
Verwendung von reaktiven Kettenverlängerern offenbart. Diese Kettenverlängerer
reagieren in der Kunststoffschmelze, z.B. auf einem Extruder, unter üblichen
15 Compoundierbedingungen mit den funktionellen Kettenenden des Polymeren. Als
Kettenverlängerer werden spezielle Bisepoxide genannt oder diese in Kombination
mit u. a. Epoxiden, Bisoxazolinen, Dicyanaten, Tetracarbonsäuredianhydriden,
Bismaleinimiden und Carbodiimiden. Es wird jedoch kein Beispiel für das
Funktionieren des Verfahrens mit Polycarbonat gegeben. Eigene Versuche der
20 Anmelderin zeigten für Polycarbonat keinen Molekulargewichtsaufbau nach dem in
EP-A 931 810 beschriebenen Verfahren.

Gegenstand der DE-PS 43 26 906 ist ein Verfahren zum chemischen Recycling von
Polycarbonat durch Umesterung mit Hydroxyverbindungen, insbesondere Phenol, bis
25 zum Gewinn des Bisphenols und der veresterten Carbonateinheit und anschließende
Resynthese von Polycarbonat in der Schmelze. Dieses Verfahren arbeitet zwar unter
Erhalt des Bisphenols und der Carbonateinheit, es wird aber das Polycarbonat durch
Umesterung zunächst total abgebaut. Neben dem Abbau nützlicher Bindungen, die
hinterher wieder aufgebaut werden müssen, ist auch die Verfahrensführung
30 aufwendig und teuer.

Die DE-OS 42 40 314 unterscheidet sich von vorstehender Patentschrift im wesentlichen durch einen vorgeschalteten Abbau des Polycarbonats zu Oligomeren, der durch Umesterung mit niedrigsiedenden Monophenolen erfolgt. Anschließend wird aus dem Abbauprodukt und ggf. einem Zusatz von Diarylcarbonat durch
5 Rekondensation unter Abspaltung des Monophenols zunächst ein höherviskoses Oligomer mit einem bestimmten Gehalt an OH-Endgruppen erzeugt, welches dann in der letzten Stufe unter verschärften Reaktionsbedingungen in der Schmelze zum gewünschten Polycarbonat polykondensiert wird. Auch hier wird das Polycarbonat zunächst abgebaut, womit ein zusätzlicher Verfahrensschritt notwendig wird.
10 Nachteilig ist ebenfalls, dass Oligomere mit OH-Endgruppen wesentlich empfindlicher gegen thermische und oxidative Belastung als die entsprechenden Polymere sind und rasch verfärben und geschädigt werden. Der Aufkondensationsprozess ist daher empfindlich und muss aufwendig kontrolliert werden, um eine präzise Reaktionsführung, die solche Effekte minimiert, zu
15 erreichen.

DE-OS 44 21 701 schließlich offenbart ein Verfahren zum chemischen Recycling von Polycarbonaten durch Abbau mit Diarylcarbonaten zu Oligomeren. Nach deren Kristallisation in einem bestimmten Lösungsmittel, Reinigung und Trocknung
20 werden diese zu Polycarbonat, ggf. unter Zusatz von Bisphenolen und eines Katalysators, wieder aufkondensiert. Die Nachteile dieses Recyclingprozesses sind die gleichen wie bei den vorbeschriebenen Verfahren gemäß DE-PS 43 26 906 und DE-OS 42 40 314.

25 Ausgehend von diesem Stand der Technik bestand die Aufgabe somit darin, ein Verfahren bereitzustellen, welches in möglichst einfacher und effizienter Art und Weise die Erhöhung des Molekulargewichts von Polycarbonaten ermöglicht.

30 Es wurde nun gefunden, dass es überraschenderweise möglich ist, Polycarbonate durch einfaches Aufschmelzen im Vakuum, gegebenenfalls mit Bisphenolen oder

geeigneten Oligocarbonaten mit OH-Endgruppen, direkt zu Polycarbonaten höherer Molgewichte aufzukondensieren.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher Verfahren zur Aufkondensation von Polycarbonat, dadurch gekennzeichnet, dass Polycarbonate in der Schmelze, 5 zweckmäßigerweise unter Zusatz von Bisphenolen oder Oligocarbonaten mit OH-Endgruppen zur Beschleunigung der Reaktion, ggf. unter Verwendung von Katalysatoren, aufkondensiert werden können, wobei Polycarbonate erhalten werden, die ein höheres Molekulargewicht gegenüber dem Ausgangspolycarbonat aufweisen.

10

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das aufzukondensierende Polycarbonat, bevorzugt Bisphenol A-Polycarbonat, als Granulat oder Mahlgut von PC-Formteilen mittels geeigneter Maschinen in die Schmelze überführt, die dann in einer batchweise oder kontinuierlich betriebenen Reaktorvorrichtung aufkondensiert wird. 15 Hierzu sind geeignete Werte für die Reaktionsparameter Druck, Temperatur und Verweilzeit zu wählen. Ebenso sind, falls notwendig, geeignete Katalysatoren zu wählen und zuzusetzen.

Geeignete Bereiche der Reaktionsparameter sind beispielsweise 0,01 bis 5 mbar, bevorzugt 0,1 bis 2 mbar, 250-350°C Schmelzetemperatur, bevorzugt 280-320°C und mittlere Verweilzeiten von 0.01 bis 0,3 Stunden für Schnecken- bzw. Extrudermaschinen sowie 0,2 bis 4 Stunden für Rührkessel, Knetapparate und Scheiben- oder Korbreaktoren. Bevorzugt sind im Fall der Scheiben- oder Korbreaktoren Verweilzeiten von 0.5 bis 2 Stunden.

25

Druck und Temperatur können bei diskontinuierlichen Verfahren in einem Zeitprogramm bis zum Erreichen der angegebenen Bereiche und in den angegebenen Bereichen variiert werden. Kontinuierliche Prozesse werden bei den geeigneten Temperatur- und Druckbedingungen üblicherweise konstant gefahren, wobei über die 30 Reaktorlänge Druck- und Temperaturprofile eingestellt werden können.

Bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt sind Ausführungsformen, in welchen die unter bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt genannten Parameter, Definitionen und Erläuterungen angewandt werden.

- 5 Die oben und im folgenden aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Definitionen, Parameter bzw. Erläuterungen können jedoch auch untereinander, also zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden.
- 10 Das eingesetzte Polycarbonat weist entweder bereits eine mittlere Konzentration an phenolischen Endgruppen von über 100 ppm OH, bevorzugt 100 – 1500 ppm, besonders bevorzugt 400 – 1000 ppm, auf, oder diese wird in der Schmelze durch Zusatz von Bisphenolen, vorzugsweise Bisphenol A, oder Oligocarbonaten mit OH-Endgruppen, gezielt eingestellt. Bei der Umsetzung in der Schmelze zu höheren
- 15 Molekulargewichten werden abgespaltene flüchtige Anteile über die Brüden aus der Reaktorvorrichtung abgeleitet. Die dabei anfallenden geringen Mengen werden auf geeignete Weise aus dem Prozess ausgeschleust, was das Verfahren erheblich vereinfacht.
- 20 Die Aufkondensation kann in geeigneten Rührkesseln, Schnecken- oder Knetapparaten, Extrudern, Scheiben- oder Korbreaktoren, und in Kombinationen solcher Apparate durchgeführt werden. Bevorzugt sind für kontinuierliche Verfahrensweisen Extruder oder Korb- bzw. Scheibenreaktoren, besonders bevorzugt Korb- bzw. Scheibenreaktoren, wie in DE Anm. Nr. 1 011 98 51 oder DE -C2 44 47 422 be-
- 25 schrieben. Korb- oder Scheibenreaktoren sind auch für eine diskontinuierliche Verfahrensführung geeignet.

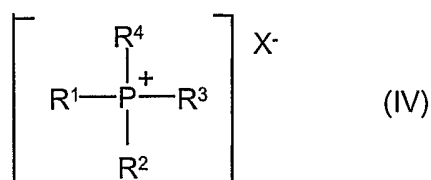
Die Aufkondensation muss gegebenenfalls durch Zusatz eines Kondensationskatalysators beschleunigt werden. Geeignete Katalysatoren und deren Einsatz-

30 konzentrationen können der Literatur entnommen werden (Chemistry and Physics of

Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, Seiten 44-51, John Wiley & Sons, 1964; DE-PS 1 031 512; EP-A 360 578; EP-A 351 168; US-A 3 442 854).

Bevorzugt sind alkalisch wirkende Alkali- oder Erdalkaliverbindungen sowie
5 Ammonium- oder Phosphoniumsalze, im folgenden als Oniumsalze bezeichnet.

Phosphoniumsalze im Sinne der Erfindung sind solche der Formel (IV),



10

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,
15 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,

20 Tetraphenylphosphoniumhydroxid,

Tetraphenylphosphoniumphenolat,

besonders bevorzugt Tetraphenylphosphoniumphenolat.

Weiterhin bevorzugte Katalysatoren, die allein oder gegebenenfalls zusätzlich zu
25 einem Oniumsalz verwendet werden können, sind alkalisch wirkende Verbindungen von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen, wie Hydroxide, Alkoxide und Aryloxide von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium, vorzugsweise von

Natrium. Am meisten bevorzugt sind Natriumhydroxid und Natriumphenolat sowie das Natriumbisphenolat von Bisphenol A.

Die Einführung des Polycarbonats in den Kondensationsreaktor geschieht vorzugsweise über eine Schnecke als Aufschmelzaggregat. Wenn Bisphenole oder Oligomere mit OH-Endgruppen zur Erhöhung der OH-Endgruppenkonzentration zudosiert werden, ist die Schnecke gleichzeitig auch Mischaggregat. Zwischen Schnecke und Kondensationsreaktor kann ein Schmelzesieb mit oder ohne Rückspüleinrichtung positioniert werden, um aus der dünnflüssigen Schmelze partikuläre Kontaminanten $\geq 5 \mu\text{m}$ zurückzuhalten. Die nach der Polykondensation aus dem Kondensationsreaktor abfließende Schmelze wird mittels einer Zahnradpumpe ausgetragen. Dabei kann die Schmelze über statische Mischer oder Extruder geleitet und mit Additiven und sonstigen Zusatzstoffen zur Einstellung spezieller Formulierungen der erzeugten Polycarbonate vermischt werden, um dann zur Granulation geführt zu werden.

Mögliche Additive werden z.B. in WO 99/55772, S. 15 – 25, DE Anm. Nr. 10122496.6 und in "Plastics Additives", R. Gächter und H. Müller, Hanser Publishers 1983, beschrieben. Prinzipiell kann die Zugabe der Additive zu jedem Zeitpunkt der Reaktion geschehen, bevorzugt vor der Granulierung.

Dem aufzukondensierenden Polycarbonat kann wahlweise ein beliebiges Bisphenol oder ein Oligocarbonat mit OH-Endgruppen zugesetzt werden. Bevorzugt wird das Bisphenol oder das OH-haltige Oligocarbonat zugesetzt, welches dem aufzukondensierenden Polycarbonat zugrundeliegt.

Die Dosierung des Bisphenols oder des Oligocarbonats im Gewichtsverhältnis zum eingesetzten Polycarbonat liegt beim Bisphenol im Bereich von 0:100 bis 10:100, bevorzugt von 0.1:100 bis 5:100, besonders bevorzugt von 0.2:100 bis 1:100, und beim Oligocarbonat im Bereich von 0:100 bis 50:100, bevorzugt von 0.5:100 bis 30:100, besonders bevorzugt von 1:100 bis 10:100.

Beispiele für Bisphenole, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, bzw. auch die Basis der aufzukondensierenden Polycarbonate darstellen können, sind in der WO-A1 01/05866, S. 6-8, zu finden. Bevorzugt ist 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 4,4'-
5 Dihydroxydiphenylsulfid, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan,
10 α,α' -Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(p-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan. Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) und 1,1-Bis-(p-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan. Ganz besonders bevorzugt werden 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) und 1,1-Bis-(p-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, insbesondere 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A). Dementsprechend können ebenfalls die aus diesen Bisphenolen gewonnenen Oligomere erfindungsgemäß eingesetzt werden.

20

Das eingesetzte Polycarbonat weist ein mittleres Molekulargewicht M_w von 15.000 bis 30.000 auf, bevorzugt 16.000 bis 25.000, besonders bevorzugt von 17.000 bis 22.000, ermittelt durch Messung der relativen Lösungsviskosität in Dichlormethan, geeicht durch Lichtstreuung. Bevorzugt wird ein PC-Rezyklat, besonders bevorzugt ein
25 PC-Rezyklat aus Compact Discs eingesetzt.

30

Die eingesetzten Polycarbonate und Copolycarbonate können dem bekannten Phasengrenzflächen- oder Schmelzeumesterungsprozess entstammen und können deshalb unterschiedliche Kettenabbrecher enthalten.

Als Kettenabbrecher geeignet sind bspw. Phenol, Octylphenol, Cumylphenol und t-Butylphenol. Weitere typische Kettenabbrecher für Polycarbonat können der WO-A1 01/05866, S. 4-6, entnommen werden. Es können auch Mischungen von Kettenabbrechern, z.B. über die Mischung von unterschiedlichen Polycarbonaten, auftreten.

5 Polycarbonate aus dem Schmelzeumesterungsverfahren haben vorzugsweise das Phenol des für die Herstellung verwendeten Diphenylcarbonats als Kettenabbrecher.

Es kann sowohl einheitlich synthetisiertes Polycarbonat als auch eine Mischung verschiedener Polycarbonate aufkondensiert werden. Die Polycarbonate können sich

10 dabei im Hinblick auf das mittlere Molekulargewicht, das verwendete Bisphenol und/oder den verwendeten Kettenabbrecher, Verzweiger etc. unterscheiden. Weiterhin können die Polycarbonate Kettenverzweiger enthalten. Übliche Kettenverzweiger können ebenfalls der WO-A1 01/05866, S. 8-9, entnommen werden. Bevorzugt sind Polycarbonate, die aus dem gleichen Bisphenol aufgebaut sind, besonders bevorzugt

15 aus Bisphenol A.

Mischungen treten besonders dann auf, wenn uneinheitliche PC-Rezyklate aus Gebrauchsabfällen und Verarbeitungsausschuss aufkondensiert werden sollen.

20 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polycarbonate können auf üblichen Maschinen, beispielsweise auf Extrudern oder Spritzgußmaschinen, zu beliebigen Formkörpern, beispielsweise zu Folien oder Platten, in üblicher Weise verarbeitet werden. Weiterhin können den erfindungsgemäßen Polycarbonaten auch andere Polymere zugemischt werden, z.B. Polyolefine, Polyurethane, Polyester, ABS

25 und Polystyrol. Der Zusatz dieser Stoffe erfolgt vorzugsweise auf herkömmlichen Aggregaten zum fertigen Polycarbonat, kann jedoch, je nach den Erfordernissen, auch auf einer anderen Stufe des Herstellverfahrens erfolgen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polycarbonate selbst sind

30 ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Sie unterscheiden sich von Primärware, also der bekannten handelsüblichen Ware, durch das Vorhandensein

fluoreszenzaktiver Zentren, die bei Bestrahlung mit UV-Licht, z.B. Schwarzlicht, fluoreszieren. Dieser optische Effekt kann z.B. bei Sortiervorgängen des werkstofflichen Recyclings zur Kunststofferkennung genutzt werden oder zur Unterscheidung zwischen einem Rezyklat und Primärware.

5

Zur Änderung bzw. Verbesserung bestimmter Eigenschaften können den erfindungsgemäßen Polycarbonaten Hilfs- und Verstärkungsstoffe zugemischt werden. Als solche sind u. a. in Betracht zu ziehen: Thermo- und UV-Stabilisatoren, Fließhilfsmittel, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Hydrolysestabilisatoren, 10 fein zerteilte Mineralien, Faserstoffe, z.B. Alkyl- und Arylphosphite, -phosphate, -phosphane, niedermolekulare Carbonsäureester, Halogenverbindungen, Salze, Kreide, Quarzmehl, Glas- und Kohlenstofffasern, Pigmente, Farbstoffe und deren Kombination. Solche Verbindungen werden z.B. in WO 99/55772, S. 15 – 25, und in "Plastics Additives", R. Gächter und H. Müller, Hanser Publishers 1983, beschrieben. 15

Diese Zusätze können z.B. in die Aufschmelz- und Austragsschnecke oder auch direkt in den Schmelzereaktor dosiert werden, bevorzugt ist jedoch das Austragsaggregat.

20

Die erfindungsgemäß hergestellten Polycarbonate können in vielen mechanisch anspruchsvollen Anwendungen eingesetzt werden. Sie eignen sich somit zur Herstellung von Formkörpern und Extrudaten verschiedenster Ausprägung. Mögliche Anwendungen sind

25

- Sicherheitsscheiben, die bekanntlich in vielen Bereichen von Gebäuden, Fahrzeugen und Flugzeugen erforderlich sind, sowie als Schilde von Helmen,
- Folien, insbesondere Skifolien,
- Blaskörper (siehe beispielsweise US-Patent 2 964 794), beispielsweise 1 bis 5 30 Gallon Wasserflaschen,

- 11 -

- lichtdurchlässige Platten, insbesondere Stegplatten, beispielsweise zum Abdecken von Gebäuden wie Bahnhöfen, Gewächshäusern und Beleuchtungsanlagen,
- optische Datenspeicher,
- 5 - Ampelgehäuse oder Verkehrsschilder,
- Schaumstoffe (siehe beispielsweise DE-AS 1 031 507),
- Fäden und Drähte (siehe beispielsweise DE-AS 1 137 167 und DE-OS 1 785 137),
- transluzente Kunststoffe mit einem Gehalt an Glasfasern für lichttechnische Zwecke (siehe beispielsweise DE-OS 1 554 020),
- 10 - transluzente Kunststoffe mit einem Gehalt an Bariumsulfat, Titandioxid und oder Zirkoniumoxid bzw. organischen polymeren Acrylatkautschuken (EP-A 634 445, EP-A 269324) zur Herstellung von lichtdurchlässigen und lichtstreuenden Formteilen,
- 15 - Präzisionsspritzgußteilchen, wie beispielsweise Linsenhalterungen (hierzu verwendet man Polycarbonate mit einem Gehalt an Glasfasern, die gegebenenfalls zusätzlich etwa 1 - 10 Gew.-% MoS₂, bezogen auf Gesamtgewicht, enthalten),
- optische Geräteteile, insbesondere Linsen für Foto- und Filmkameras (siehe
- 20 beispielsweise DE-OS 2 701 173),
- Lichtübertragungsträger, insbesondere Lichtleiterkabel (siehe beispielsweise EP-A1 0 089 801),
- Elektroisolierstoffe für elektrische Leiter und für Steckergehäuse sowie Steckverbinder,
- 25 - Mobiltelefongehäusen mit verbesserter Beständigkeit gegenüber Parfüm, Rasierwasser und Hautschweiß,
- Network interface devices,
- Trägermaterialien für organische Fotoleiter,
- Leuchten, z.B. Scheinwerferlampen, als sogenannte "head-lamps",
- 30 Streulichtscheiben oder innere Linsen,
- medizinische Anwendungen, z.B. Oxygenatoren, Dialysatoren,

- 12 -

- Lebensmittelanwendungen, wie z.B. Flaschen, Geschirr und Schokoladenformen,
- Anwendungen im Automobilbereich, wo Kontakt zu Kraftstoffen und Schmiermitteln auftreten kann, wie beispielsweise Stoßfänger, ggf. in Form geeigneter Blends mit ABS oder geeigneten Kautschuken,
- 5 - Sportartikel, wie z.B. Slalomstangen oder Skischuhschnallen,
- Haushaltsartikel, wie z.B. Küchenspülen und Briefkastengehäuse,
- Gehäuse, wie z.B. Elektroverteilerschränke, Gehäuse für Elektrozahnbürsten und Föngehäuse,
- 10 - Transparente Waschmaschinen – Bullaugen mit verbesserter Beständigkeit gegenüber der Waschlösung,
- Schutzbrillen, optische Korrekturbrillen,
- Lampenabdeckungen für Kücheneinrichtungen mit verbesserter Beständigkeit gegenüber Küchendunst, insbesondere Öldämpfen,
- 15 - Verpackungsfolien für Arzneimittel,
- Chip-Boxen und Chip-Träger,
- Sowie sonstige Anwendungen, wie z.B. Stallmasttüren oder Tierkäfige.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der vorliegenden Anmeldung
20 illustrieren ohne ihn damit einzuschränken.

Beispiel 1

PC-Mahlgut aus der Entschichtung von Compact Discs nach dem in der EP-A 537 567 (S. 1, 2, 5, 6) beschriebenen Verfahren wurden nach Vortrocknung im Umlufttrockner (2 h/120°C) über eine Zweiwellenschnecke ZSK 25 (Werner & Pfleiderer) aufgeschmolzen und kontinuierlich bei 300°C in einen Korbreaktor dosiert. Über eine Waage wurde eine Mischung aus 0.25 Gew.-% Bisphenol A, bezogen auf eingesetztes Polycarbonat, mit einem Teil des zu kondensierenden Polycarbonats gleichzeitig mit in die Aufschmelzschnecke dosiert. Insgesamt betrug der PC-Zustrom über die Feedschnecke 20 kg/h. Ein Kondensationskatalysator wurde nicht eingesetzt. Der Kondensationsreaktor war eine Trommel mit Schmelzeein- und auslass an den Enden sowie einem Vakuumanschluss im Gasraum, in der eine Welle mit Scheiben, die in die Schmelze eintauchte, langsam rotierte. Die Drehzahl betrug 0,8 Umdrehungen pro Minute; die mittlere Verweilzeit der Schmelze betrug etwa 180 Minuten. Die Schmelztemperatur betrug 300°C, der Druck im Gasraum des Reaktors 0.7-0.8 mbar. Der Austrag der aufkondensierten Schmelze erfolgte über eine Zahnradpumpe mit anschließender Granuliereinheit. Die Eigenschaften der so erhaltenen PC-Granulate und des Ausgangsmaterials wurden in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Aufkondensation von Rezyklat aus Compact Discs (nach Entschichtung) in einem Scheibenreaktor

Eigenschaften	Dimension	Ausgang ¹⁾		Aufkondensate	
		A	B	(A+BPA)	(A+B)
Mechanik					
Reißdehnung	%	3.5	82		91
Schlagzähigkeit					
IZOD-Schlagzähigkeit, RT	kJ/m ²	28	n.g.		n.g.
IZOD-	kJ/m ²	8 s	67z		
Kerbschlagzähigkeit, RT		61z/17s			
Gehalte					
phenolisches OH	ppm	600	500		600
Fließfähigkeit					
MVR 300°C/1.2 kg	cm ³ /10 min	65	16		23
rel. Lösungsviskosität	-	1.202	1.271		1.248
1)A: CD-Rezyklat, gewonnen durch Entschichtung von Mahlgut aus CD-Platten					
2)B: A + 0.25 Gew.-% BPA, 310/300°C, 0.8 mbar, 180 min mittl. Verweilzeit					
C: A + 0.25 Gew.-% BPA, 300/290°C, 0.7 mbar, 180 min mittl. Verweilzeit					
s = spröde; z = zäh; n.g. = nicht gebrochen					

5 Beispiel 2

Ebenso wurde niedermolekulares PC-Granulat aus Produktionsabfällen zu einem höhermolekularen Polycarbonat aufkondensiert. Auch hierbei wurde Bisphenol A und kein Kondensationskatalysator wie zuvor eingesetzt. Die Materialwerte wurden

10 vergleichend in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Aufkondensation von niedermolekularem PC-Granulat für die Herstellung von Compact Discs in einem Scheibenreaktor

Eigenschaften	Dimension	Ausgang ¹⁾	
		D Makrolon DP 1-1265	E (D+BPA)
Mechanik			
Reißdehnung	%	60	100
Schlagzähigkeit			
IZOD-Schlagzähigkeit, RT	kJ/m ²	28	n.g.
IZOD-	kJ/m ²	10	60
Kerbschlagzähigkeit, RT			
Gehalte			
OH	ppm	130	550
Fließfähigkeit			
MVR 300°C/1.2 kg	cm ³ /10 min	71	40
rel. Lösungsviskosität	-	1.195	1.223
1) D: Primärware-Granulat			
2) E: D + 0.25 Gew.-% BPA, 320/310°C, 0.75 mbar, 180 min mittl. Verweilzeit			

5 Beispiel 3

Schließlich wurde PC-Mahlgut aus der Entschichtung von Compact Discs auch auf einem Extruder aufkondensiert. Dabei handelte es sich um eine Zweiwellenschnecke ZSK 32 (Werner & Pfleiderer) von 1.4 m Länge mit einem 0.8 m langen Vakuudom, beginnend bei 0.4 m der Schneckenlänge. Die Schmelzekondensation wurde auch hier ohne Zusatz eines Umesterungskatalysators gefahren. Vor Aufgabe über eine Dosierwaage wurde das Material im Umlufttrockner vorgetrocknet (2 h/120°C). Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Aufkondensation von Compact Disc-Rezyklat nach Entschichtung auf einer Zweiwellenschnecke (ZSK 32, Werner & Pfleiderer)

Eigenschaften	Dimension	Ausgang ¹⁾ F	Aufkondensat ²⁾ G (aus F)
Mechanik			
Reißdehnung	%	2.7	61
Schlagzähigkeit			
IZOD-Schlagzähigkeit,	kJ/m²	11s	n.g.
RT	kJ/m²	35s	n.g.
IZOD-Kerbschlagzähigkeit, RT			
Gehalte			
OH	ppm	440	140
Fließfähigkeit			
MVR 300°C/1.2 kg	cm³/10	82	18
rel. Lösungsviskosität	min	1.202	1.255
-			
Aufkondensation eines anderen Ausgangsmaterials (F') unter Zusatz von 0,25 Gew.-% BPA:			
OH-Gehalt	ppm	260	120
rel. Lösungsviskosität	-	1.198	1.265

1)F: CD-Rezyklat, gewonnen durch Entschichtung von Mahlgut aus CD-Platten

2)G:F schmelzekondensiert bei 320-340°C, 0.5-1 mbar, 2 kg/h Durchsatz, 100 U/min, 3-5 min mittl. Verweilzeit

s =spröd; n.g. = nicht gebrochen

Messmethoden:

5 Reißdehnung, E-Modul nach ISO 527; Schlag-/Kerbschlagzähigkeit nach ISO 180/1C bzw. ISO 180/4A; phenolisches OH photometrisch mit TiCl_4 am Ti-Komplex; MVR nach ISO 1133; rel. Lösungsviskosität an PC-Lösung in Dichlormethan (5 g PC/l).

10 Man erkennt deutlich, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren das Molekulargewicht von niedermolekularen Polycarbonaten (A, D, F) zu mittel- und hochviskosen Polycarbonaten (B, C, E, G) mit besseren mechanischen Eigenschaften wie Reißdehnung und Schlag-/Kerbschlagzähigkeit aufkondensiert werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufkondensation von aromatischen Polycarbonaten und Copolycarbonaten, dadurch gekennzeichnet, dass man das (Co)Polycarbonat in
5 geeigneten Aggregaten aufschmilzt und die Schmelze einer geeigneten batchweise oder kontinuierlich betriebenen Reaktorvorrichtung zuführt, ggf. unter Zusatz eines Bisphenols oder Oligocarbonats mit OH-Endgruppen sowie ggf. eines Umesterungskatalysators, und die Polycarbonatschmelze im Temperaturbereich von 250-350°C, bei einem Druck unterhalb von 5 mbar und
10 einer Verweilzeit von 0.02 – 4 Stunden einer Schmelzumesterungsreaktion unterwirft.
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass in einem Temperaturbereich von 280-320°C gearbeitet wird.
15
3. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das Molekulargewicht der eingesetzten Polycarbonate und Copolycarbonate mit üblichen phenolischen Kettenabbrechern geregelt ist.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass das Polycarbonat oder Copolycarbonat im Gemisch mit einem Bisphenol im Gewichtsverhältnis 100:0 bis 100:10 oder mit einem Oligocarbonat mit OH-Endgruppen im Gewichtsverhältnis 100:0 bis 100:50 eingesetzt wird.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Aufkondensation der Schmelze durch einen üblichen Umesterungskatalysator für Polycarbonat beschleunigt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass Mischungen
30 verschiedener Polycarbonate aufkondensiert werden.

- 19 -

7. Polycarbonat, dadurch gekennzeichnet, dass es nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 erhältlich ist.
8. Verwendung des Polycarbonats gemäß Anspruch 7 für die Herstellung von Formkörpern und Extrudaten.
9. Verwendung des Polycarbonats nach Anspruch 7 für die Herstellung von Blends mit anderen thermoplastischen Kunststoffen wie ABS und verschiedene Polyester.
10. Formkörper und Extrudate aus Polycarbonat gemäß Anspruch 7.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/09237

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08J11/06 C08G64/42

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08J C08G

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

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

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 33 132 A (BAYER AG) 25 January 2001 (2001-01-25) page 5, line 8 - line 34 -----	1-10

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

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

Date of the actual completion of the international search

14 November 2002

Date of mailing of the international search report

20/11/2002

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

Decocker, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/09237

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19933132	A	25-01-2001	DE 19933132 A1	25-01-2001
			AU 6432200 A	05-02-2001
			BR 0012577 A	16-04-2002
			CN 1361802 T	31-07-2002
			WO 0105866 A1	25-01-2001
			EP 1203041 A1	08-05-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/09237

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08J11/06 C08G64/42

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08J C08G

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

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

WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 33 132 A (BAYER AG) 25. Januar 2001 (2001-01-25) Seite 5, Zeile 8 - Zeile 34 -----	1-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. November 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/11/2002

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Decocker, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09237

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19933132 A	25-01-2001	DE 19933132 A1	25-01-2001
		AU 6432200 A	05-02-2001
		BR 0012577 A	16-04-2002
		CN 1361802 T	31-07-2002
		WO 0105866 A1	25-01-2001
		EP 1203041 A1	08-05-2002
