



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 034 708 B4 2008.04.10**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 034 708.5**

(22) Anmeldetag: **17.07.2004**

(43) Offenlegungstag: **09.02.2006**

(45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **10.04.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 85/00 (2006.01)**

C08G 79/04 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

C08G 69/28 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

Lurgi Zimmer GmbH, 60388 Frankfurt, DE

(74) Vertreter:

Dr. Meyer-Dulheuer Patentanwaltskanzlei, 60325 Frankfurt

(72) Erfinder:

Kämpf, Rudolf, Dr., 63584 Gründau, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
 gezogene Druckschriften:

DE 100 01 477 A1

DE 44 03 452 A1

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur absatzweisen Herstellung von Polymeren durch Schmelzekondensation**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur absatzweisen Herstellung von hochmolekularen Polyphosphonaten, Polysulfonen, Polyarylaten, Polyamiden, Polyarylenethern oder Polyetherketonen durch Schmelzekondensation einer Hydroxyl-, Carboxyl-, Anhydrid-, Phosphorsäure-, Phosphono-, Phosphonat-, Phosphino-, Phosphinat-, Carbonyl-, Sulfonyl-, Sulfonat-, Siloxan- oder Aminogruppen tragende monomeren Verbindung mit sich selbst oder mit mindestens einem Diphenol, Dialkohol, Diamin oder einer Dicarbonatkomponente, dadurch gekennzeichnet, dass man

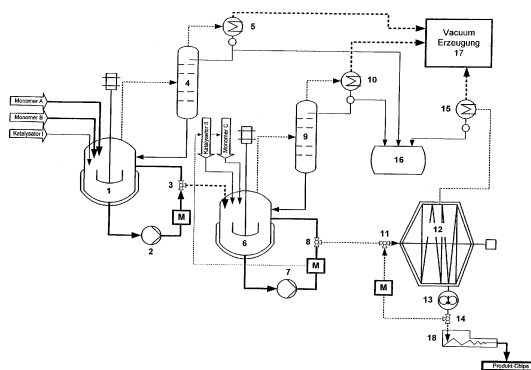
a) in einem absatzweise betriebenen ersten Reaktor (1) in Gegenwart eines Veresterungs- oder Umesterungskatalysators eine Veresterung oder Umesterung sowie eine Vorkondensation durchführt;

b) dann in einem absatzweise betriebenen Zwischenreaktor (6), ggf. unter Zugabe eines oder mehrerer weiterer Monomerer, eines weiteren Katalysators und Additiven eine Polykondensation bis zum Erreichen eines vorbestimmten Polykondensations- oder Viskositätsgrades vornimmt und

c) schließlich in einem absatzweise betriebenen Endreaktor (12) die Kondensation bis zum Erreichen des gewünschten Polykondensations- oder Viskositätsgrades fortsetzt und

d) gegebenenfalls Verzweigermermoleküle, die mehr als zwei funktionelle Gruppen aufweisen,

• vor oder während der Veresterung oder Umesterung im Reaktor...



Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur absatzweisen Herstellung von hochmolekularen Polyphosphonaten, Polysulfonen, Polyarylaten, Polyamiden, Polyarylenethern oder Polyetherketonen durch Schmelzsekondensation einer Hydroxyl-, Carbonyl-, Anhydrid-, Phosphorsäure-, Phosphono-, Phosphonat-, Phosphino-, Phosphinat-, Carbonyl-, Sulfonyl-, Sulfonat-, Siloxan- oder Aminogruppen tragenden monomeren Verbindung mit sich selbst oder mit mindestens einem Diphenol, Dialkohol, Diamin oder einer Dicarbonatkomponente.

[0002] Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zum Herstellen von Polymeren und Copolymeren mit lang- und/oder kurzkettigen Einfach oder Mehrfachverzweigungen, die sternförmige, kammartige, strauchartige, baumartige oder dendrimerförmige Verzweigungsstrukturen in regelmäßiger oder statistischer Verteilung aufweisen.

[0003] Aus DE 100 01 477 A1 ist ein Verfahren zur diskontinuierlichen Herstellung von Polyestern, Polycarbonaten, Polyamiden und entsprechenden Copolymeren bekannt, welches eine Präkondensation eines niedermolekularen Oligomeren bei einem Druck von 5 bis 400 mbar in einem Autoklaven und eine nachfolgende Polykondensation in einem Rührscheibenreaktor bei einem Enddruck von 0,6 mbar und einer Endtemperatur von höchstens 285°C vorsieht. Das Verfahren wird in zwei Reaktoren durchgeführt, wobei bei der Polykondensation in einem speziellen Rührscheibenreaktor die Zersetzung des Polymers gezielt eingesetzt wird, um ein viskositätskonstantes Produkt zu erhalten.

[0004] Das in DE 44 03 452 A1 beschriebene Verfahren zur Herstellung von Polyamid verwendet einen einzigen Reaktor. Eine wässrige Lösung eines Adipinsäure-Hexamethyldiamin-Salzes wird dabei in einem geschlossenen System bei einem Druck von 7–10 bar erst auf eine Temperatur oberhalb von 175°C erhitzt, und anschließend erfolgt unter Beibehaltung des Druckes eine Verdampfung des eingebrachten und gebildeten Wassers bzw. eine Vorkondensation. Nachdem das Wasser abgedampft ist, wird unter Absenken des Prozessdruckes auf 1 bar oder weniger und Steigerung der Temperatur auf 260°C bis 290°C polykondensiert.

[0005] Bei dem aus der DE 3 111 653 bekannten Verfahren zur Herstellung von Polyphosphonaten werden nach Vorschriften und Verfahren, wie sie im Labormaßstab üblich sind, aus Dihydroxy-diphenyl oder anderen Bisphenolen oder Phenylestern der Methylphosphorsäure in mehreren stufenweise ablaufenden Verfahrensschritten Polyphosphonate erzeugt. Beispiele zu anderen in Labormaßstab hergestellten Polymeren befinden sich in D. Braun, H.

Cherdron, H. Ritter „Praktikum der makromolekularen Stoffe“, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 1999. In diesen Veröffentlichungen werden im Labormaßstab Destillationen und Verfahren unter Druckabsenkung bei gleichzeitigem Durchleiten von Stickstoff beschrieben. Diese Verfahren sind mit erheblichen Kosten und einem Aufwand verbunden, der nur im Labormaßstab tragbar sind. Dabei lässt sich ein günstiges Verhältnis von Volumen zur Wandfläche und damit sehr gute Wärmeübertragungsraten erzielen, wie sie in einem technischen Apparat praktisch nie erreicht werden können. So nimmt beispielsweise das Volumen mit der dritten Potenz des Radius zu, während die Wandfläche nur mit dem Quadrat des Radius steigt. Beispielsweise beträgt das Verhältnis von Volumen zur Wandfläche für einen zur Hälfte gefüllten 1 l Rundkolben 1,9 und für einen halb gefüllten 2000 l Kugelbehälter 2,6. Dadurch müssen entweder längere Verweilzeiten in Kauf genommen oder durch Wärme übertragende Einbauten Flächenverluste ausgeglichen werden. Werden bei der Reaktion auch Spaltprodukte abgegeben, die aus der Reaktionsmasse herausdiffundieren müssen, so nimmt auch hier die Fläche im Verhältnis zum Volumen ab. Das führt entweder zu längeren Verweilzeiten oder zum Einbau von Elementen wie Rührorganen, die eine starke Umwälzung des Reaktionsvolumens bewirken.

[0006] Es ist deshalb verständlich, dass die Übertragung eines im Labormaßstab durchgeführten Verfahrens auf technische Produktionsanlagen meist nicht direkt erfolgen kann und Änderungen im Verfahrensablauf zwingend notwendig werden. In vielen Fällen, insbesondere bei der Herstellung von Polymeren, kann es nicht in Kauf genommen werden, mit längeren Verweilzeiten zu arbeiten, da es dann bei den üblicherweise angewendeten hohen Temperaturen zu Zersetzungen und Abbaureaktion des Polymeren kommt.

[0007] Es stellte sich deshalb die Aufgabe, die vorstehend genannten Nachteile dadurch zu vermeiden, dass der Ablauf des Verfahrens und die Konstruktion der hierfür eingesetzten Vorrichtung so aufeinander abgestimmt werden, dass es nicht zu Zersetzungen und Abbaureaktionen des Polymeren kommt. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich deshalb dadurch aus, dass bei kurzen Verweilzeiten unter Vakuum die durch Schmelzsekondensation aus Monomeren hergestellten Polymere praktisch keine Verfärbungen und keinen Gelgehalt aufweisen. Dies wird dadurch erreicht, dass in einem mehrstufigen Verfahren zuerst bei niedrigen Temperaturen unter geringer thermischer Belastung ein Vorkondensat erzeugt wird, das dann bei höheren Temperaturen in speziellen Reaktoren einer Poly- und Endkondensation unterworfen wird.

[0008] Es hat sich gezeigt, dass die bei der absatzweise betriebenen Vorkondensation und bezüglich

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

[0009] Die meisten Kunststoffe weisen die unangenehme Eigenschaft auf, im Brandfalle zu schmelzen und abzutropfen.

[0010] Diese Nachteile lassen sich durch den Einbau von Verzweigmolekülen in die Polymerkette und in die Verzweigungen vermeiden. Durch Zugabe von Verzweigern können die rheologischen Eigenschaften derart verändert werden, dass ein Abtropfen unter Hitzeeinwirkung nicht mehr stattfinden kann.

[0011] Außerdem lassen sich durch die Zahl und die Art der Verzweigungspunkte kamm-, strauch-, und/oder sternartige Polymergerüste erzeugen, denen spezielle Eigenschaften anhaften. So sind insbesondere wenige langkettige Verzweigungen geeignet, das rheologische Erholungsholungsvermögen beim Folienblasen, auch als Zwiebelbildung bezeichnet, dahingehend günstig zu beeinflussen, dass sich besonders dünne und stabile Filme ausziehen oder Stegglasplatten extrudieren lassen.

[0012] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Polyphosphonate, Polysulfone, Polyarylate, Polyamide, Polyarylenether oder Polyetherketone mit möglichst einheitlicher und enger Molekulargewichtsverteilung durch Schmelzekondensation zu erzeugen. Die erhaltenen Produkte sollen keine schwarzen Partikel, höchstens eine ganz geringe Gelbfärbung und trotz lang- oder kurzkettiger Verzweigungen praktisch keinen Gelgehalt aufweisen.

[0013] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur absatzweisen Herstellung von hochmolekularen Polyphosphonaten, Polysulfonen, Polyarylaten, Polyamiden, Polyarylenethern oder Polyetherketonen durch Schmelzekondensation einer Hydroxyl-, Carboxyl-, Anhydrid-, Phosphorsäure-, Phosphono-, Phosphonat-, Phosphino-, Phosphinat-, Carbonyl-, Sulfonyl-, Sulfonat-, Siloxan- oder Aminogruppen tragende monomeren Verbindung mit sich selbst oder mit mindestens einem Diphenol, Dialkohol, Diamin oder einer Dicarbonatkomponente, bei dem man

a) in einem absatzweise betriebenen ersten Reaktor (**1**) in Gegenwart eines Veresterungs- oder Umesterungskatalysators eine Veresterung oder Umesterung sowie eine Vorkondensation durchführt;

b) dann in einem absatzweise betriebenen Zwischenreaktor (**6**), ggf. unter Zugabe eines oder mehrerer weiterer Monomere, eines weiteren Katalysators und Additiven eine Polykondensation bis zum Erreichen eines vorbestimmten Polykondensations- oder Viskositätsgrades vornimmt und

c) schließlich in einem absatzweise betriebenen Endreaktor (**12**) die Kondensation bis zum Erreichen des gewünschten Polykondensations- oder Viskositätsgrades fortsetzt und

d) gegebenenfalls Verzweigmoleküle, die mehr als zwei funktionelle Gruppen aufweisen,

- vor oder während der Veresterung oder Umesterung,

- vor oder während der im Zwischenreaktor durchgeführten Polykondensation oder

- vor oder während der im Endreaktor durchgeführten Polykondensation zusetzt,

wobei man eine Verweilzeit in den Reaktoren zwischen 5 Minuten und 15 Stunden einhält, die Temperatur im ersten Reaktor (**1**) und im Zwischenreaktor (**6**) auf 180 bis 300°C und im Endreaktor (**12**) auf 240 bis 400°C einstellt und unter Absaugen der bei der Kondensation entstehenden Dämpfe den Druck im ersten Reaktor (**1**) und im Zwischenreaktor (**6**) kontinuierlich oder stufenweise von 2.000 bis auf 100 mbar und im Endreaktor (**12**) auf 100 bis 0,01 mbar absenkt, wobei im Verfahren eine Zugabe von Monomeren in Abhängigkeit einer kontinuierlichen Messung der Eigenschaften des Kondensats erfolgt.

[0014] Unter den gegebenen Bedingungen entstehen dabei im Zwischenreaktor **6** vor allem strauchartige lang- und kurzkettige Verzweigungen, während im Endreaktor **12** statistische und kammartige Verzweigungen gebildet werden.

[0015] Dieses Verfahren wird beispielhaft durch die [Fig. 1](#), [Fig. 2](#) und [Fig. 3](#) dargestellt.

[0016] Dabei fördert man den oder die Monomeren absatzweise über Füllschleusen unter inerter Atmosphäre in Monomervorlagen (in den Fig. nicht abgebildet). Von diesen Vorlagen aus werden dann fest vorgegebene, durch die Menge des absatzweise herzustellenden Polymers bestimmte Massen, soweit sie bei der Umgebungstemperatur als Feststoff vorliegen, als pulverförmige Monomere in den ersten Reaktor **1** eingespeist. Bei Umgebungstemperatur flüssig vorliegende Monomere gelangen aus inertisierten Vorlagen mittels gasdichter Förderorgane in den Reaktor **1**. Je nach Flüchtigkeit der Monomere bei den angestrebten Reaktionsbedingungen wird eine das äquimolare Molverhältnis 1:1 überschreitende Dosie-

zung der Monomeren vorgenommen. Um die Konzentration der während der Reaktion zusammen mit den Spaltprodukten entweichenden Monomeren konstant aufrecht zu erhalten, werden die Brüden einer Rektifikationskolonne **4** zugeführt. Der Betrieb dieser Kolonne wird so geführt, dass die schwerer flüchtigen Monomeren sich im Sumpf sammeln und dem Reaktor **1** wieder zugeleitet werden. Die leichter flüchtigen Spaltprodukte gelangen zum Kopf der Kolonne **4**, werden im Kondensator **5** nieder geschlagen und als Teilstrom der Kolonne **4** als Rücklauf wieder zugeführt. Das Rücklaufverhältnis ist abhängig von der Effektivität der Abscheidung des Monomeren durch die Kolonne **4**. Natürlich werden sich bei zunehmendem Umsatz in einem absatzweisen Betrieb die Molverhältnisse von Spaltprodukt und Monomer in den Brüden ändern, so dass die Betriebsbedingungen diesen Gegebenheiten folgen müssen.

[0017] In der Veresterungs- und/oder Umesterungsstufe im Reaktor **1** findet bei höherer Temperatur und in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators die erste Reaktion statt. Das aus diesem Reaktor erhaltene Veresterungs- oder Umesterungsprodukt wird gemäß [Fig. 1](#) durch die Pumpe **2** und das Ventil **3** so lange im Kreis gefahren, bis eine festgelegte Verweilzeit erreicht ist und das Produkt durch Umschalten des Ventils **3** den Zwischenreaktor **6** zugeführt werden kann, wo weitere Monomere, beispielsweise solche Monomere mit tri-, tetra- und/oder höher funktionellen Gruppen, auf einmal oder nacheinander zugegeben werden können. Dabei werden erfindungsgemäß die sich ständig ändernden Eigenschaften des durch die Pumpe **7** und das Ventil **8** fließenden Produkts beispielsweise durch kontinuierliche Messung der rheologischen Eigenschaften gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 102 00 228, der Änderung des Druckwellenverhaltens gemäß der deutschen Patentanmeldung DE 103 47 826 oder der Änderung der spektroskopischen Eigenschaften nach der Methode der bekannten FTIR-, NIR-UV-Spektroskopie überwacht. Besonders vorteilhaft wird dabei die Zugabe der modifizierenden Monomeren durch laufende Kontrolle der Eigenschaften des Polykondensats gesteuert.

[0018] Die während dieser Nach- und/oder Folgereaktion mit dem vorreagierten Produkt frei werdenden zusätzlichen Spaltprodukte enthalten auch noch Anteile der zugegebenen Monomere. Um eine wirtschaftliche Nutzung dieser meist sehr kostspieligen Produkte zu gewährleisten und sie nicht aus einer starken Verdünnung mit den Spaltprodukten zurückgewinnen zu müssen, werden die Brüden einer Rektifikationskolonne **9** zugeführt. Der Betrieb der Kolonne **9** wird so geführt, dass die schwerer flüchtigen Monomere sich im Sumpf sammeln und dem Reaktor **9** wieder zugeleitet werden. Die leichter flüchtigen Spaltprodukte gelangen zum Kopf der Kolonne **9**, werden im Kondensator **10** nieder geschlagen und

als Teilstrom der Kolonne **9** dem Rücklauf wieder zugeführt. Das Rücklaufverhältnis, bestimmt durch den Teil des Produkts nach **9** zu dem Teil, der dem Sammelbehälter **16** zugeführt wird, ist abhängig von der Effektivität der Abscheidung des Monomeren durch die Kolonne **9**. Natürlich werden bei zunehmendem Umsatz in einem absatzweisen Betrieb die Molverhältnisse von Spaltprodukt und Monomer in den Brüden sich ändern und die Betriebsbedingungen diesen Gegebenheiten folgen müssen.

[0019] Das aus diesem Reaktor erhaltene Polymer gelangt gemäß [Fig. 1](#) über die Ventile **8** und **11** zu dem Polykondensationsreaktor **12**, einem speziell gestalteten Endreaktor, wie er beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung 1 251 957 beschrieben ist. Dieser Reaktor weist eine im Wesentlichen horizontal angetriebene Welle mit daran befestigten Röhrelementen auf, von denen das Polyphosphonat, Polyarylat, Polysulfonat oder Polyetherketon sowie deren Copolymerisate mittels der Zahnradschleife **13** aus dem Endreaktor **12** abgezogen werden. Das Vorkondensat wird im Endreaktor bei einer Schmelzeverweilzeit von 5 Minuten bis 15 Stunden und vorzugsweise 15 bis 600 Minuten polykondensiert. Die Temperaturen hält man im Reaktor **1** und/oder im Zwischenreaktor **6** im Bereich zwischen 180 und 300°C, während sie im Endreaktor **12** auf den Bereich von 240 bis 400°C angehoben werden. Dabei saugt man mittels Dampfstrahler und/oder mechanischer Gebläse **17** aus jedem Reaktor die bei der Reaktion frei werdenden Dämpfe ab und senkt den Druck im Veresterungs- und/oder Umesterungsreaktor **1** sowie im Zwischenreaktor **6** kontinuierlich oder stufenweise von 2000 bis auf 100 mbar und im Endreaktor auf 100 bis 0,1 mbar ab. Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, im Reaktor **1** den Druck erst nach Erreichen der vollständigen Umesterung und einer ersten Vorkondensation mit Kettenwiederholungseinheiten bis zu 20 Struktureinheiten den Druck langsam linear oder in Stufen abzusenken. Durch diese Maßnahme lässt sich die Bildung von großen Gasblasen verhindern, die beim Zerplatzen dazu führen würden, dass vom Gas- oder Spaltprodukt dampfstrom Polymerpartikel mitgerissen würden.

[0020] Das in [Fig. 2](#) dargestellte Verfahrenskonzept ist besonders günstig, wenn Kosten für die apparative Ausrüstung gering gehalten werden sollen. Die Herstellung der oben genannten Polymere wird hier dadurch gelöst, dass man die Monomeren absatzweise über Füllschleusen aus unter inerter Atmosphäre stehende Monomervorlagen (nicht abgebildet) fördert. Von diesen Vorlagen aus werden dann fest vorgegebene Massen, die von der Menge des herzustellenden Polymers bestimmt sind, in den ersten Reaktor **1** gespeist. Liegen die Monomeren bei Umgebungstemperatur als Feststoff vor, werden sie in Pulverform eingegeben. Sind sie bei Umgebungstempe-

ratur flüssig, werden die Monomere aus inertisierten Vorlagen mittels gasdichter Förderorgane in den Reaktor **1** eingebracht. Je nach Flüchtigkeit der Monomeren bei den angestrebten Reaktionsbedingungen wird eine das äquimolare Molverhältnis 1:1 überschreitende Monomerendosierung durchgeführt.

[0021] Abweichend von dem bei [Fig. 1](#) geschilderten Verfahren findet hier keine Rektifikation der während der Reaktion mit den Spaltprodukten entweichenden Monomere statt. Die aus dem Reaktor entweichenden Brüden werden im Kondensator **19** nieder geschlagen und dem Kondensatsammelbehälter **16** zugeführt.

[0022] In der Veresterungs- und/oder Umesterungsstufe im Reaktor **1** findet bei höherer Temperatur und unter Katalysatorzusatz die erste Reaktion statt. Das hierbei gewonnene Veresterungs- oder Umesterungsprodukt wird gemäß [Fig. 2](#) durch die Pumpe **2** und das Ventil **3** so lange im Kreis gefahren, bis eine festgelegte Viskosität erreicht ist, und das Produkt dann durch Umschalten des Ventils **3** dem Endreaktor **12** zugeführt. Die Zugabe von weiteren Monomeren, beispielsweise solchen mit tri-, tetra- und/oder höher funktionellen Gruppen erfolgt auf einmal oder nacheinander in die Kreislaufleitung zum Reaktor **1**. Dabei werden erfindungsgemäß die sich stetig wandelnden Eigenschaften des durch die Pumpe **2** und das Ventil **3** umgepumpten Produkts beispielsweise durch kontinuierliche Messung der rheologischen Eigenschaften gemäß der DE 102 00 228, der Änderung des Druckwellenverhaltens gemäß DE 103 47 826 oder der Änderung der optischen Eigenschaften nach der Methode der bekannten FTIR-, NIR- oder UV-Spektroskopie überwacht. Besonders vorteilhaft erfolgt die Zugabe der modifizierenden Monomere in Abhängigkeit von einer Kontrolle der Eigenschaften des Kondensats.

[0023] Die während dieser Nach- und/oder Folgereaktion mit dem vorreagierten Produkt frei werdenden zusätzlichen Spaltprodukte werden ebenfalls kondensiert und im Behälter **16** gesammelt. Das aus dem Reaktor **1** erhaltene Polymere gelangt gemäß [Fig. 2](#) über die Ventile **3** und **11** zu dem abschließenden Polykondensationsreaktor **12**, einem speziell gestalteten Endreaktor, wie er beispielsweise in der EP 1 251 957 beschrieben ist. Diese Reaktoren weisen eine im Wesentlichen horizontal angetriebene Welle und daran befestigte Röhrelemente auf, wobei das erhaltene Polykondensat mit einer Zahnradschnecke **13** aus dem Endreaktor abgezogen wird. Dabei wird das Ventil **14** so eingestellt, dass das Polykondensat über das Ventil **14** zum Reaktor **12** zurückgeführt wird, bis der gewünschte Grad der Polykondensation erreicht ist. Nach Erreichen des Endes der Polykondensation wird das Ventil **14** so umgeschaltet, dass das Endprodukt mittels Pumpe **13** zum Granulator **18** geführt wird und dort nach Abschreckung zu Polymerschnitt-

zeln geschnitten wird.

[0024] Die aus dem Reaktor **12** abgesaugten Brüden werden im Kondensator **21** nieder geschlagen und im Behälter **16** gesammelt. Nach Abschluss der Produktion der jeweiligen Charge wird das gesamte Kondensat mittels Pumpe **23** zur Destillation und Rektifikation **24** gefahren, wo zuerst die leichter flüchtigen Produkte über Kopf ausgetrieben werden. Dabei wird der Betrieb der Kolonne **24** so geführt, dass die schwerer flüchtigen Monomere sich im Sumpfsammeln und in den Behältern **28**, **29**, **30** aufgefangen werden. Die leichter flüchtigen Spaltprodukte gelangen zum Kopf der Kolonne **24**, werden im Kondensator **25** nieder geschlagen und als Teilstrom der Kolonne **24** im Rücklauf über das Ventil **35** dem Verfahren wieder zugeführt. Das Rücklaufverhältnis, bestimmt durch den Teil des Produktes nach **24** zu dem Teil, der den Sammelbehältern **26**, **27** über Ventil **34**, **35** zugeführt wird, ist abhängig von der Effektivität und der zu rektifizierenden Substanz.

[0025] Abweichend von dem bei [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) geschilderten Verfahren findet in dem in [Fig. 3](#) dargestellten Verfahren eine gleichzeitige Rektifikation der während der Reaktion zusammen mit den Spaltprodukten entweichenden Monomere statt. Diese entweichen aus dem Reaktor **1** als Brüden und werden der Kolonne **4** zugeführt, wobei die höher als die Spaltprodukte siedenden Monomeren niedergeschlagen und als Sumpfsprodukt in den Reaktor **1** zurückgeführt werden. Die über Kopf gehenden Leichtsieder oder Spaltprodukte werden im Kondensator **5** kondensiert. Das Kondensat wird in den Kolonnenrücklauf und das auszuschleusende Produkt geteilt, das dem Kondensatsammelbehälter **16** zugeführt wird.

[0026] In der Veresterungs- und/oder Umesterungsstufe im Reaktor **1** findet bei höherer Temperatur und unter Zugabe von Katalysator I die erste Reaktion der Monomeren A und B statt. Das hierbei gewonnene Veresterungs- oder Umesterungsprodukt aus A und B wird gemäß [Fig. 3](#) durch die Pumpe **2** und das Ventil **3** so lange im Kreis gefahren, bis eine festgelegte Viskosität erreicht ist. Danach erfolgt durch Umschalten des Ventils **3** die Zuführung zu dem Endreaktor **12**. Die Zugabe von weiteren Monomeren, beispielsweise solchen mit tri-, tetra- und/oder höher funktionellen Gruppen erfolgt auf einmal oder nacheinander in die Kreislaufleitung zum Reaktor **1**. Dabei werden erfindungsgemäß die sich stetig wandelnden Eigenschaften des durch die Pumpe **2** und das Ventil **3** umgepumpten Produkts, beispielsweise durch kontinuierliche Messung der rheologischen Eigenschaften gemäß der DE 102 00 228, der Änderung des Druckwellenverhaltens gemäß DE 103 47 826 oder der Änderung der optischen Eigenschaften nach der Methode der bekannten FTIR-, NIR- oder UV-Spektroskopie überwacht. Besonders vorteilhaft ist die Zugabe

des modifizierenden Monomeren C und/oder gegebenenfalls eines weiteren Katalysators II in Abhängigkeit von einer Kontrolle der Eigenschaften des Kondensats.

[0027] Die während dieser Nach- und/oder Folgereaktion mit dem vorreagierten Produkt freiwerdenden zusätzlichen Spaltprodukte werden der Rektifikation **4** zur Abtrennung von Monomeren zugeführt. Das aus dem Reaktor **1** erhaltene Polymere gelangt gemäß **Fig. 3** über die Ventile **3** und **11** zu dem abschließenden Polykondensationsreaktor **12**, einem speziell gestalteten Endreaktor, wie er beispielsweise in der EP 1 251 957 beschrieben ist. Dieser Reaktor weist eine im Wesentlichen horizontal angetriebene Welle und daran befestigte Röhrelemente auf, wobei das erhaltene Polykondensat mit einer Zahnradschleife **13** aus dem Endreaktor abgezogen wird. Dabei wird das Ventil **14** so eingestellt, dass das Polykondensat über das Ventil **14** zum Reaktor **12** zurückgeführt wird, bis der gewünschte Grad der Polykondensation erreicht ist. Nach Erreichen des Endes der Polykondensation wird das Ventil **14** so umgeschaltet, dass das Endprodukt mittels Pumpe **13** zum Granulator **18** geführt wird und dort nach Abschreckung zu Polymerschnitzeln geschnitten wird.

[0028] Die aus dem Reaktor **12** abgesaugten Brüden werden im Kondensator **21** niedergeschlagen und im Behälter **16** gesammelt. Nach Abschluss der Produktion der jeweiligen Charge wird das gesamte Kondensat aus **16** mittels Pumpe **23** während der nächsten Charge zur Destillation und Rektifikation **4** gefahren, wo die leichter flüchtigen Produkte über Kopf ausgetrieben werden. Dabei wird der Betrieb der Kolonne **4** so geführt, dass die schwerer flüchtigen Monomere sich im Sumpf sammeln und in den Reaktor **1** zurückgeleitet werden. Die leichter flüchtigen Spaltprodukte gelangen zum Kopf der Kolonne **4**, werden im Kondensator **5** nieder geschlagen und als Teilstrom der Kolonne **4** als Rücklauf über das Ventil **35** zugeführt. Das Rücklaufverhältnis, ist abhängig von der Art und der Konstruktion der Kolonneneinbauten und der zu rektifizierenden Substanz und muss über den zeitlichen Verlauf der Reaktion angepasst werden, um eine optimale Trennwirkung zu erreichen.

[0029] Für die erfindungsgemäße Herstellung von Polykondensaten kommen beispielsweise monomere Phosphatkomponenten, Dihydroxydiphenyl und andere Bisphenole und Diphenylester der Methylphosphonsäure in Frage. Für die Diphenol- oder Di-alkoholkomponente eignen sich besonders die im Handel unter dem Namen „Eisphenol A bis F“ bekannten Diphenole, jedoch können auch andere Diphenole eingesetzt werden.

[0030] Als Umesterungskatalysatoren sind metallorganische Verbindungen wie Zinkacetat oder Natrium-

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

[0031] Wesentlichen Einfluss auf die Produkteigenschaften haben bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die in den verschiedenen Reaktoren angewendeten Temperaturen und Drucke. Hierbei wird die Qualität des erfindungsgemäß erhaltenen Polykondensats von der Form des Reaktors in entscheidender Weise beeinflusst, da von ihr die Verweilzeit, der Stoffaustausch, die Oberflächenenergieeigenenschaft und das Selbstreinigungsverhalten abhängen, die in besonderer Weise die Eigenschaften des Polykondensats bestimmen. Für den ersten Schritt, das Aufschmelzen, das Erreichen des stöchiometrischen Verhältnisses der Monomeren, die Katalysatorzugabe und die beginnende Reaktion sind gerührte Kessel oder Kaskaden gut geeignet. Für die danach einsetzende Polykondensation, bei der mit zunehmendem Kettenwachstum immer zäher werdende Produkte entstehen, sind diese nur bedingt und nur nach Einbau von speziellen Mischelementen und nach Anpassung des Rührorgans an die sich wandelnden Polymereigenschaften geeignet. Für die sich bei zunehmender Kondensation und ansteigender Kettenlänge kontinuierlich ändernden Eigenschaften des Produkts sind als Zwischenreaktor oder auch als Endreaktor die in der EP 1 251 957 beschriebenen Ringscheibenreaktorarten und deren für den absatzweisen Betrieb modifizierte Ausführungen vorzuziehen. Zur Förderung des Ausgasens von Spaltprodukten, die im Laufe der Veresterungs-, Umesterungs- und Polykondensation bei Fortschreiten der Kettenverlängerung freigesetzt werden, vermindert man stetig den Druck in den einzelnen Reaktoren. Zum Erzeugen eines Vakuums in den Reaktoren kann man Dampfstrahler verwenden, wie sie in dem US-Patent 5 576 414 beschrieben sind. Dabei empfiehlt es sich dafür zu sorgen, dass der Druck in einem unmittelbar nachfolgenden Reaktor höchstens halb so hoch ist wie in dem unmittelbar vorausgehenden Reaktor.

[0032] Für die Herstellung von Polymeren, denen durch Hinzufügen eines weiteren Monomers eine vom Grundgerüst abweichende Struktur zukommt, kann man verschiedene Verfahren nutzen. Eine erfindungsgemäß vorgesehene Verfahrensvariante sieht vor, dass während der im Zwischenreaktor **6** ablaufenden Kondensation ein weiteres Monomer zugeetzt wird und dann in diesem Reaktor bei veränderten oder gleichen Bedingungen, wie sie im ersten Reaktor herrschen, die Polymerisation und/oder die Pfropfreaktion weitergeführt wird, wobei sternförmige, kammartige, strauchartige, baumartige und dendrimerförmige Verzweigungsstrukturen in regelmäßiger und statistischer Verteilung gebildet werden kön-

nen. Bei einer derartigen Pfropfreaktion und/oder Kettenverzweigung werden außer dem zusätzlichen Monomer auch ein weiterer Katalysator sowie Stabilisatoren, Fließverbesserer und feststoffhaltige Additive zugesetzt, die zu einer Kontamination des Reaktors führen und bei Folgereaktion im gleichen Reaktor stören können, wenn eine vollständige Entleerung und Reinigung des Reaktors nicht möglich ist. Eine solche Kontamination der Monomeren im Grundpolymeransatz mit den zugesetzten anderen Stoffen ist für den Reaktor **1** nicht vorteilhaft, da sie zu unerwünschten Nebenreaktion und/oder anderen Produkteigenschaften als den gewünschten führen kann.

[0033] Eine dreistufige Verfahrensführung hat den Vorteil, dass man die Temperatur in den nachfolgenden Reaktoren stufenweise anheben und damit auch den zum Absaugen der Spaltprodukte notwendigen Unterdruck regulieren und wirtschaftlichen Gesichtspunkten anpassen kann. Dadurch können zu Beginn der Polykondensation bei kurzen Ketten der Moleküle und bei einem noch niedrigen Polymerschmelzpunkt niedrige Anfangstemperaturen eingestellt werden. Auch entstehen zu Beginn der Polykondensation große Mengen an Spaltprodukten und es ist apparativ und wirtschaftlich vorteilhaft, diese mit nur geringem Unterdruck abzusaugen, wobei man auch mit kostengünstigeren Pumpen oder Saugstrahlern arbeiten kann. In der Praxis haben sich für dieses Absaugen Dampf- oder Flüssigkeitsstrahler als besonders betriebssicher erwiesen, während der Betrieb mit mechanischen Gebläsen hohe Investitionskosten verursacht, aber höchste Energieeffizienz bietet. Die Zugabe eines Verzweigers in dieser Phase führt zu langkettigen Verzweigungen, die ihrerseits wieder Verzweigungen aufweisen und so dendrimerartige oder baumartige Struktur aufweisen können.

[0034] Mit zunehmender Reaktionszeit und Reaktionstemperatur wachsen die Polymerketten, so dass im Zwischenreaktor **6** Kettenlängen von 15 bis 35 Struktureinheiten und im Endreaktor **12** Kettenlängen von 30 bis 100 Struktureinheiten erreicht werden. Dabei steigt die Zähigkeit der Schmelze an und die Ausgestaltung des Polykondensationsreaktors mit speziellen rheologischen Eigenschaften wird notwendig. Dabei kann der Innenraum eines solchen Reaktors von der zylindrischen Form abweichen und zum Beispiel auch eine konische Form aufweisen. Die Zugabe eines Verzweigers in dieser Phase führt zu Verzweigungen die kurze und/oder mittlere Länge aufweisen und eine mehr oder weniger strauchartige und/oder kammartige Struktur zeigen.

[0035] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1

[0036] Die als kristallisiertes, pulverisiertes oder

pelletisiertes Rohmaterial angelieferten Monomeren Eisphenol A, weiterhin als BPA abgekürzt, und Diphenylmethylphosphonat, weiterhin als DPMP abgekürzt, werden in Vorlagebehälter abgefüllt und mit Hilfe von Dosierschnecken kontinuierlich in Aufschmelzer eingebracht, die mit Wärmetauschern und Rührwerken ausgestattet sind. Aus den beiden Vorlagebehältern werden die durch die Stöchiometrie der Reaktion festgelegten aliquoten Massenströme aus aufgeschmolzenem Monomeren in den Umesterungskessel **1** gefördert, der mit einer Mantelbeheizung und einem Rührorgan ausgestattet ist. Aus einer Vorlage erfolgt die Zugabe der aus der Polymerliteratur bekannten Mischkatalysatoren bestehend aus einem Alkalisalz des Eisphenols und Zinkacetat wie im Patent DE 31 11 653 beschrieben. Die Reaktion der beiden Monomeren wird bei einer Temperatur von 240°C und einem Druck von 800 mbar eingeleitet. Das frei werdende Phenol wird zu Bestimmung des Reaktionsfortschrittes aufgefangen und volumetrisch bestimmt. Das umgeesterte Produkt aus dem Reaktor **1** hat noch eine niedrige mittlere Polymerkettenlänge, die im Mittelwert bei 10 Wiederholungseinheiten bzw. Struktureinheiten liegt und weist durch das Verweilzeitverhalten im Rührkessel noch geringe Mengen an unreaktiertem Monomeren auf. Die Molekulargewichtsverteilung, der Restgehalt an Monomeren und das mittlere Molekulargewicht des Umesterungsproduktes werden mittels Chromatographie überwacht. Dieses Produkt gelangt in den Zwischenreaktor **6**, der bei einem Druck von 200 mbar betrieben wird. Hier erfolgt über 2,5 Stunden eine kontinuierliche Aufheizung von 240 auf 280°C. Die entstehenden Spaltprodukte werden von einem mehrstufigen Flüssigkeits-Dampfstrahlersystem **17** abgesaugt und nach einer Rektifikation bei einer Temperatur, die über dem Siedepunkt des Spaltproduktes und unterhalb der Siedetemperatur des in den Brüden enthaltenen Monomers liegt, im Kondensator **5** niedergeschlagen. Aus der Zwischenstufe **6** gelangt das Produkt in den Endreaktor **12** mit Hilfe einer Pumpe **7**, wo bei einem Druck von 1,5 mbar, einer Temperatur von 330°C und einer Verweilzeit von 200 Minuten die Polykondensation zu Ende geführt wird. Der während der Verweilzeit steigenden Kettenlänge bzw. Viskosität wird dadurch Rechnung getragen, dass die zur Erzeugung der Oberfläche notwendigen rotierenden Scheiben, Ringscheiben und Ringscheibensegmente von statistischen Elementen abgereinigt werden. Für diesen Zweck ist der HVSR, Kunststoffe 1/1992 S. 19–20, besonders geeignet. Das den Endreaktor **12** verlassende Produkt weist nur geringe Gelbfärbung durch Abbauprodukte äußerster geringe Anteile an Gelen und schwarzen Partikeln sowie eine enge Molekulargewichtsverteilung auf.

Beispiel 2

[0037] In einer Versuchsanlage bestehend aus den Reaktoren in [Fig. 1](#) und einer Verfahrensweise wie in

Beispiel 1 beschrieben, wird eine Veresterungsstufe **1** aus drei Vorlagen mit Terephthalsäure, Isophthalsäure und Bisphenol A im molaren Verhältnis von 1:0:75:1.75 gespeist. Aus einer Vorlage erfolgt die Zugabe des Katalysators in Form eines Alkalisalzes des Bisphenols. Die Reaktion der Monomeren wird bei einer Temperatur von 280°C und einem Druck von 800 mbar eingeleitet. Das frei werdende Wasser wird zur Bestimmung des Reaktionsfortschrittes aufgefangen und volumetrisch bestimmt. Das veresterte Produkt aus dem Reaktor **1** gelangt analog Beispiel 1 in den Zwischenreaktor **6**, der bei einem Druck von 250 mbar betrieben wird. Hier erfolgt die Zugabe von 10^{-3} mol pro mol Bisphenol Diphenylmethylphosphonat und das Produkt erfährt bei einer Verweilzeit von 145 Minuten eine kontinuierliche Aufheizung von 280 auf 300°C. Dabei kondensiert das Produkt weiter und das entstehende Spaltprodukt wird von dem mehrstufigen Flüssigkeits-Dampfstrahlersystem abgesaugt. Aus dem Zwischenreaktor **6** gelangt das Produkt nach Beendigung der Reaktionszeit mittels Pumpe **7** und Ventil **8** in den Endreaktor **12**, der auf 25 mbar Druck gehalten wird und in dem die Temperatur kontinuierlich von der Austrittstemperatur des Zwischenreaktors **6** auf eine Temperatur von 320°C bei 60 Minuten Verweilzeit steigt. Aus dem Reaktor **12**, wo bei einem Druck von 0,5 mbar, einer Temperatur von 330°C und einer Verweilzeit von 65 Minuten die Polykondensation zu Ende geführt wird, gelangt das Produkt mit Hilfe einer Zahnradpumpe **13** in den Granulator **18**. Das den Granulator **18** verlassende Produkt weist nur geringe Gelbfärbung durch Abbauprodukte äußerster geringe Anteile an Gelen und schwarzen Partikeln sowie eine enge Molekulargewichtsverteilung auf.

Beispiel 3

[0038] In einer Versuchsanlage, wie in Beispiel 1 beschrieben, wird eine Veresterungsstufe **1** aus drei Vorlagen mit Terephthalsäure, Isophthalsäure und Bisphenol A im molaren Verhältnis von 1:0:75:1.75 gespeist. Aus einer Vorlage erfolgt die Zugabe des Katalysators in Form eines Alkalisalzes des Bisphenols A. Es erfolgt die Zugabe von 10^{-3} mol pro mol Bisphenol an 1,3,5 Trihydroxyphenol in den Zwischenreaktor **6** und über 2,5 Stunden eine kontinuierliche Aufheizung von 240 auf 280°C.

Beispiel 4

[0039] In einer Versuchsanlage, wie in Beispiel 1 beschrieben, wird eine Veresterungsstufe **5** aus vier Vorlagen mit Terephthalsäure, Isophthalsäure, p-Phenylendiamin und o-Phenylendiamin im molaren Verhältnis von 1:1:1.03:1 gespeist. Aus einer Vorlage erfolgt die Zugabe des Katalysators in Form einer titanorganischen Verbindung. Die Reaktion der Monomeren wird bei einer Temperatur von 180°C und einem Druck von 1000 mbar eingeleitet.

Bezugszeichenliste

1	Veresterung-/Umesterungsreaktor - 1. Stufe
2	Kreislauf/Übergabepumpe - 1. Stufe
3	Umschaltventil Kreislauf/Übergabe - 1. Stufe
4	Rektifizierkolonne - 1. Stufe
5	Brüdenkondensator - 1. Stufe
6	Zwischenreaktor - 2. Stufe
7	Kreislauf/Übergabepumpe - 2. Stufe
8	Umschaltventil Kreislauf/Übergabe - 2. Stufe
9	Rektifizierkolonne Zwischenstufe - 2. Stufe
10	Brüdenkondensator Zwischenstufe - 2. Stufe
11	Umschaltventil Kreislauf/Übergabe - Endstufe
12	Polykondensationsreaktor - Endstufe
13	Zahnradpumpe Kreislauf/Austrag - Endstufe
14	Umschaltventil Kreislauf/Austrag - Endstufe
15	Brüdenkondensator Polykondensationsreaktor - Endstufe
16	Sammelbehälter
17	Vakuum Erzeugungsstation
18	Granulator
19	Brüdenkondensator Veresterungs-/Umesterungsreaktor
20	...
21	Brüdenkondensator Polykondensationsreaktor
22	Kreislauf/Übergabepumpe Rektifikation
23	Wärmetauscher Rektifikation
24	Rektifikationskolonne
25	Brüdenkondensator Rektifikation
26	Sammelbehälter Spaltprodukt
27	Sammelbehälter Spaltprodukt
28	Sammelbehälter Monomer A-C
29	Sammelbehälter Monomer A-C
30	Sammelbehälter Monomer A-C
31	Förderpumpe Monomer A-C
32	Förderpumpe Monomer A-C
33	Förderpumpe Monomer A-C
34	Umschaltventil Kreislauf/Sammelbehälter
35	Umschaltventil Kreislauf/Sammelbehälter
36	Umschaltventile Kreislauf/Sammelbehälter
37	Umschaltventil Kreislauf/Sammelbehälter
38	Umschaltventil Kreislauf/Sammelbehälter
M	kontinuierliche Messung, Überwachung und Steuerung

Patentansprüche

1. Verfahren zur absatzweisen Herstellung von hochmolekularen Polyphosphonaten, Polysulfonen, Polyarylaten, Polyamiden, Polyarylenethern oder Polyetherketonen durch Schmelzekondensation einer Hydroxyl-, Carboxyl-, Anhydrid-, Phosphorsäure-, Phosphono-, Phosphonat-, Phosphino-, Phosphinat-, Carbonyl-, Sulfonyl-, Sulfonat-, Siloxan- oder Amino-gruppen tragende monomeren Verbindung mit sich selbst oder mit mindestens einem Diphenol, Dialkohol, Diamin oder einer Dicarbonatkomponente, **dadurch gekennzeichnet**, dass man

a) in einem absatzweise betriebenen ersten Reaktor (1) in Gegenwart eines Veresterungs- oder Umesterungskatalysators eine Veresterung oder Umesterung sowie eine Vorkondensation durchführt;

b) dann in einem absatzweise betriebenen Zwischenreaktor (6), ggf. unter Zugabe eines oder mehrerer weiterer Monomere, eines weiteren Katalysators und Additiven eine Polykondensation bis zum Erreichen eines vorbestimmten Polykondensations- oder Viskositätsgrades vornimmt und

c) schließlich in einem absatzweise betriebenen Endreaktor (12) die Kondensation bis zum Erreichen des gewünschten Polykondensations- oder Viskositätsgrades fortsetzt und

d) gegebenenfalls Verzweigermoleküle, die mehr als zwei funktionelle Gruppen aufweisen,

- vor oder während der Veresterung oder Umesterung im Reaktor 1,
- vor oder während der im Zwischenreaktor durchgeführten Polykondensation 6 oder
- vor oder während der im Endreaktor durchgeführten Polykondensation 12 zusetzt,

wobei man eine Verweilzeit in den Reaktoren zwischen 5 Minuten und 15 Stunden einhält, die Temperatur im ersten Reaktor (1) und im Zwischenreaktor (6) auf 180 bis 300°C und im Endreaktor (12) auf 240 bis 400°C einstellt und unter Absaugen der bei der Kondensation entstehenden Dämpfe den Druck im ersten Reaktor (1) und im Zwischenreaktor (6) kontinuierlich oder stufenweise von 2.000 bis auf 100 mbar und im Endreaktor (12) auf 100 bis 0,01 mbar absenkt, wobei im Verfahren eine Zugabe von Monomeren in Abhängigkeit einer kontinuierlichen Messung der Eigenschaften des Kondensats erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man aus den Spaltproduktbrüden durch fraktionierte Kondensation und/oder Destillation Monomere zurückgewinnt und dem Verfahren wieder zuführt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck in den Reaktoren linear oder stufenweise abgesenkt wird und in einem unmittelbar nachfolgenden Reaktor höchstens nur halb so hoch ist wie in dem unmittelbar vorausgehenden Reaktor.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das im Reaktor (1) hergestellte, veresterte und/oder umgeesterte Vorkondensat durchschnittliche Kettenlängen von bis zu 20 Struktureinheiten aufweist.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das aus dem Zwischenreaktor (6) gewonnene Produkt durchschnittliche Kettenlängen von 15 bis 35 Struktureinheiten aufweist.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das aus dem Endreaktor (12) gewonnene Produkt durchschnittliche Kettenlängen von 30 bis 100 Struktureinheiten aufweist.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man den Verlauf der Kondensationsreaktion durch kontinuierliche Messung der rheologischen Eigenschaften, der Änderung des Druckwellenverhaltens und/oder der Veränderung der optischen Eigenschaften überwacht.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man durch Zugabe weiterer Monomere, Stabilisatoren, Fließverbesserer und/oder Additive die rheologischen Eigenschaften des Kondensationsproduktes steuert.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man das Produkt in jedem Reaktor während der jeweiligen Verweilzeit im Kreislauf führt.

10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest der Endreaktor (12) aus einem horizontal angeordneten Behälter besteht und dieser ein Verhältnis von Durchmesser zu Länge von 0,5:1 bis 5:1, vorzugsweise von 0,7:1,3 bis 3:1 aufweist, und die Vorrichtung ein oder mehrere Einrichtungen für die Zugabe von Monomeren aufweist, welche in Abhängigkeit von Instrumenten zur kontinuierlichen Messung der Eigenschaften des Kondensats steuerbar sind.

11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Rohrleitungen mit einem Heizmantel versieht, dessen Temperatur mindestens 2°C und höchstens 20°C über dem Schmelzpunkt des durch die Leitung geführten Produktes liegt.

12. Vorrichtung nach den Ansprüchen 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Endreaktor (12) mit statischen Elementen an den Reaktorwänden zur Erzeugung von dünnen Filmen und zum Abstreifen von mitgeführtem Produkt auf rotierenden Scheiben ausgestattet ist.

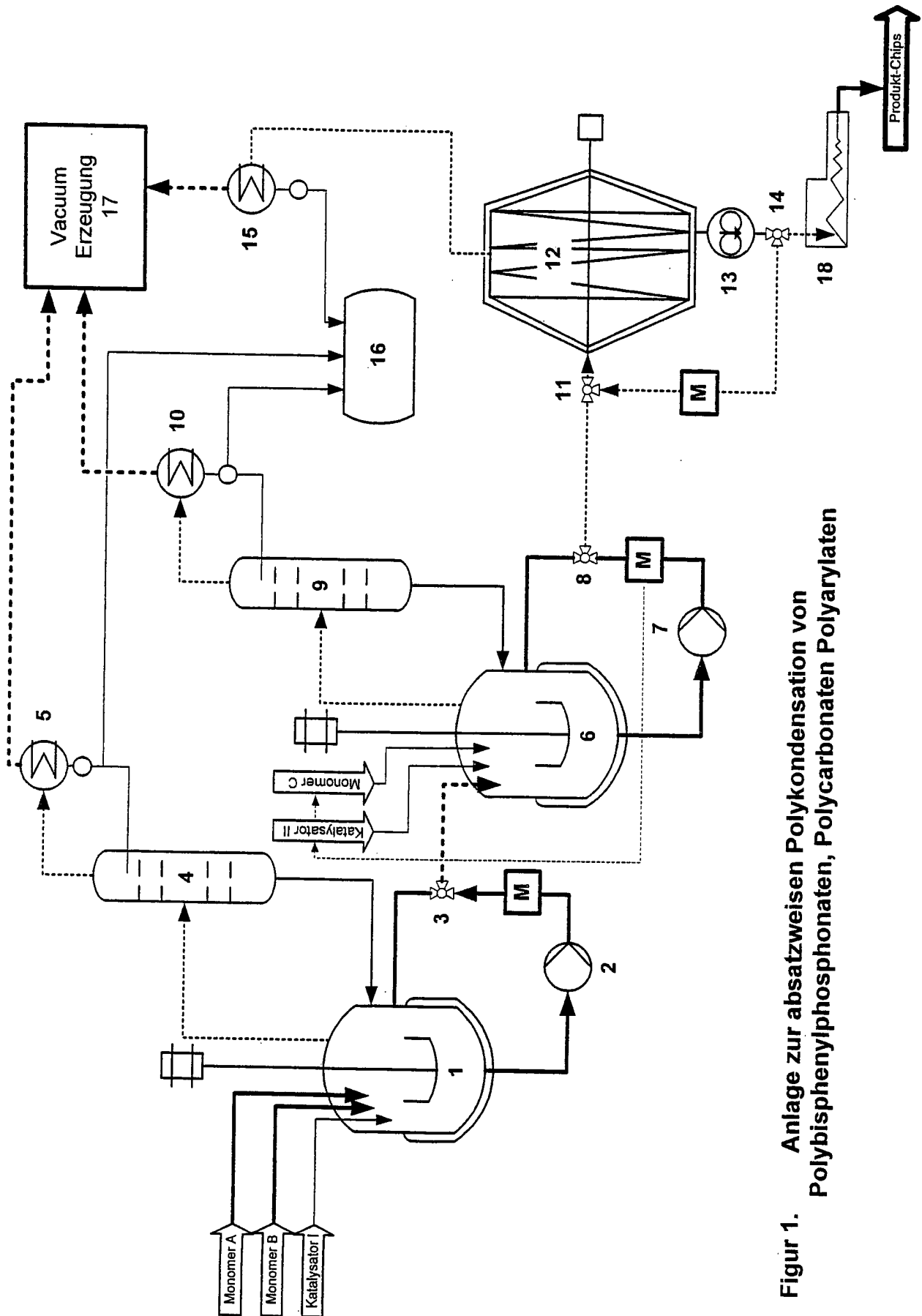
13. Verfahren nach den Ansprüchen 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktorwelle des horizontalen Endreaktors (12) nur eine Durchführung durch die beidseitigen Deckel aufweist.

14. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Einrichtungen zur kontinuierlichen Messung der Eigenschaften des Kondensats um Instrumente zur Messung der rheologischen Eigenschaften, der Änderung des Druckwellenverhaltens und/oder der Veränderung der opti-

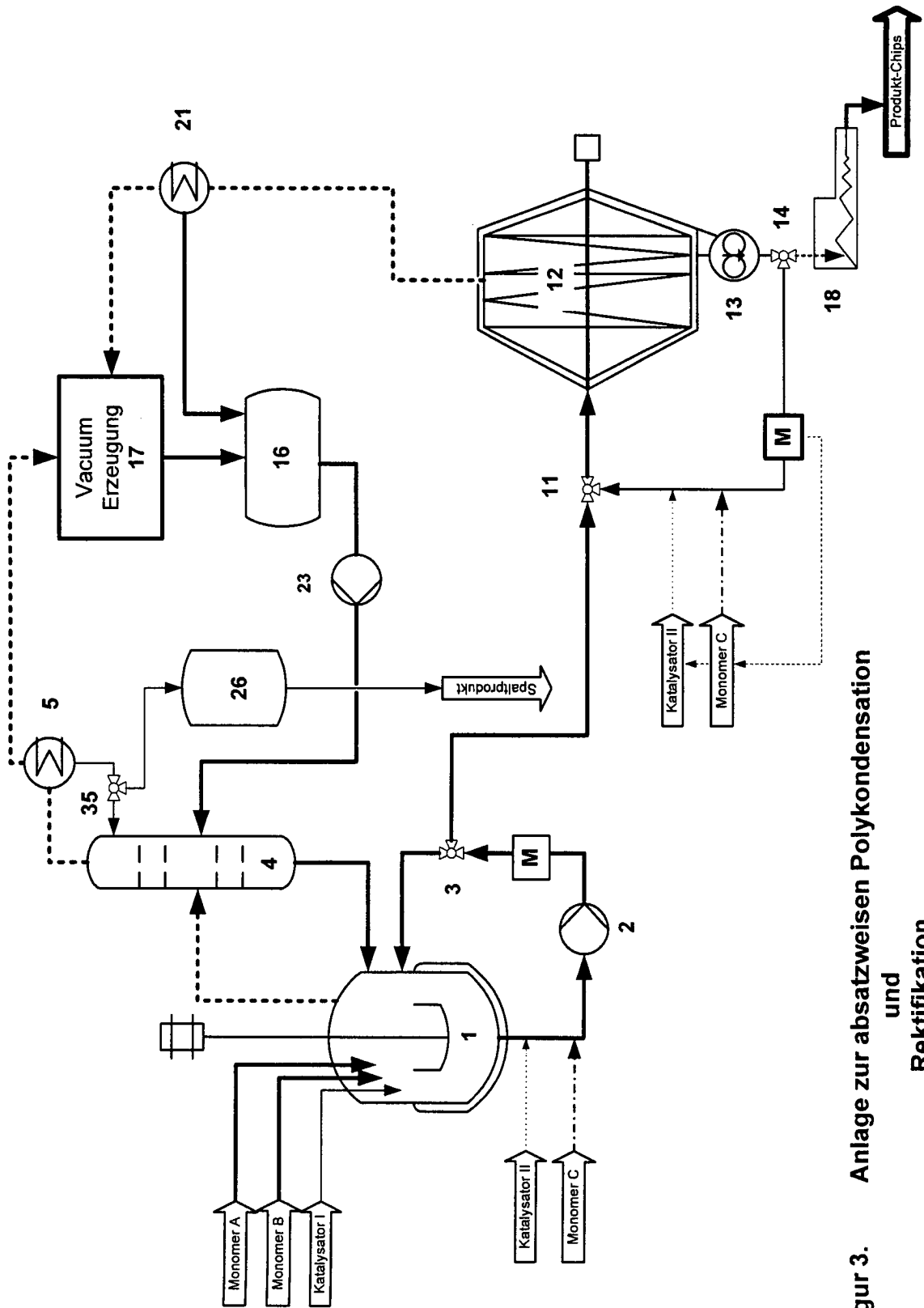
schen Eigenschaften handelt.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



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



Figur 3. Anlage zur absatzweisen Polykondensation und Rektifikation