(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 14 435 T2** 2008.02.14

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 554 332 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 14 435.7**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/25186**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 749 032.3**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/035655**
(86) PCT-Anmeldetag: **11.08.2003**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **29.04.2004**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.07.2005**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **13.06.2007**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.02.2008**

(51) Int Cl.[8]: ***C08G 64/28*** (2006.01)

(30) Unionspriorität:
271363 **16.10.2002** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR

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

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

(72) Erfinder:
SILVA, James Manio, Clifton Park, NY 12065, US; BUI, Pierre-Andre, Clifton Park, NY 12065, US; FYVIE, Thomas Joseph, Schenectady, NY 12308, US; DARDARIS, David Michel, Ballston Spa, NY 12020, US

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYKARBONAT**

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

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

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0001] Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Grenzflächenpolymerisation von oligomeren Chloroformiaten zu Polycarbonatprodukten. Die Erfindung betrifft weiterhin ein wirksames Verfahren r die kontinuierliche Grenzflächenpolymerisation von oligomeren Chloroformiaten, um ein aromatisches Polycarbonat zu ergeben.

[0002] Polycarbonate, geschätzt wegen ihrer Transparenz, Festigkeit und relativ geringen Kosten, werden global in einem Maßstab von gut über einer Milliarde Pfund jährlich hergestellt. Bei der gegebenen Wichtigkeit von Polycarbonaten im heftigen Wettbewerb auf dem weltweiten Materialmarkt ist es nicht überraschend, dass neue und effizientere Routen für Polycarbonate ernsthaft erdacht werden. Eine Vielzahl von Verfahren für die Polycarbonatherstellung sind wohl bekannt, insbesondere für aromatische Polycarbonate, wie z.B. Bisphenol A-Polycarbonat. Aromatische Polycarbonate wurden und werden derzeit durch zwei prinzipielle Routen hergestellt, das „Schmelz"-Verfahren und das „Grenzflächen"-Verfahren. Das Grenzflächenverfahren ist typischerweise durch die Reaktion eines Bisphenols mit Phosgen unter Grenzflächenbedingungen charakterisiert, d.h. Bedingungen, die allgemein Reaktion in einem mit Wasser unmischbaren Lösungsmittel, wie z.B. Methylenchlorid, in der Gegenwart einer wässrigen Lösung eines Säureakzeptors, wie z.B. einem Alkalimetallhydroxid, sowie einen Katalysator aufweisen, welcher typischerweise ein tertiäres Amin ist, wie z.B. Triethylamin oder ein tertiäres Amin, in Kombination mit einem oder mehreren Phasentransferkatalysatoren, wie z.B. Tetrabutylammoniumbromid. WO 02/08311 beschreibt ein kontinuierliches Grenzflächenverfahren für die Herstellung von Polycarbonaten aus Chloroformiatoligomeren.

[0003] Eine Variation des Grenzflächenansatzes für die Polycarbonatherstellung ist das Bischloroformiat-Verfahren, manchmal als das „BCF"-Verfahren bezeichnet, in welchem die Chloroformiatgruppen eines oligomeren Chloroformiats mit niedrigem Molekulargewicht selektiv unter Bedingungen hydrolysiert werden, wie z.B. jenen, bei denen sich, wenn die Chloroformiatgruppe hydrolysiert wird, ein negativ geladenes Sauerstoffatom ergibt, welches mit dem Oligomer verbunden ist, das negativ geladene Sauerstoffatom mit einer der verbleibenden Chloroformiatgruppen mit einer Geschwindigkeit reagiert, die wesentlich schneller ist als die Geschwindigkeit, mit welcher die Chloroformiatgruppen Hydrolyse unterliegen. Das Ergebnis dieses Geschwindigkeitsunterschiedes ist der, dass das oligomere Chloroformiat Kettenverlängerung unterliegt und Polycarbonat mit ausreichendem Molekulargewicht, um verwendbar zu sein, hergestellt wird. Während wesentlicher Forschungsaufwand bei der Entwicklung dieses „BCF"-Ansatzes für Polycarbonat aufgewendet wurde und beeindruckende Erfolge erbracht wurden, verbleiben Gelegenheiten, dieses Verfahren weiter zu verbessern. Es wäre z.B. hoch erwünscht, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem ein oligomeres Chloroformiat kontinuierlich zu hoch molekulargewichtigem Polycarbonatprodukt umgesetzt werden kann und dass sich, ohne darauf zurückgreifen zu müssen, das Produkt zusätzlichem Phosgen über jenes hinaus, welches bei der Herstellung des oligomeren Polycarbonats eingesetzt wurde, nochmals zu unterziehen, ein Polycarbonatprodukt ergibt, das lediglich sehr geringe Gehalte an Hydroxygruppen, Ausgangsmonomer und Kettenstopper enthält. Häufig ergibt jedoch der „BCF"-Ansatz ein Polycarbonatprodukt, das einen unerwünscht hohen Gehalt an Hydroxygruppen hat, hohe Mengen an Restmonomer und Kettenstopper enthält und allgemein ungeeignet ist für die Verwendung bei der kontinuierlichen Herstellung von Polycarbonat. Die vorliegende Erfindung löst diese und andere Probleme, die bisher lange dem „BCF"-Ansatz für die Polycarbonatherstellung innegewohnt haben.

KURZE ZUSAMMENPASSUNG DER ERFINDUNG

[0004] Gemäß einem Gesichtspunkt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines aromatischen Polycarbonats zur Verfügung, wobei das genannte Verfahren das in Kontakt bringen einer Lösung aus einem oligomeren Chloroformiat mit einem Säureakzeptor und einem Katalysator unter Grenzflächenbedingungen aufweist, wobei die genannte oligomere Chloroformiatlösung eine Bruttokonzentration von Chloroformiatgruppen, eine Gesamtkonzentration von aromatischen Hydroxylgruppen und eine Nettokonzentration von Chloroformiatgruppen hat, wobei die genannte Nettokonzentration von Chloroformiatgruppen die Differenz zwischen der Bruttokonzentration von Chloroformiatgruppen und der Gesamtkonzentration von aromatischen Hydroxylgruppen ist, wobei die genannte Nettokonzentration der Chloroformiatgruppen einen Wert von mehr als etwa 0,04 mol Chloroformiatgruppen pro Liter dieser Lösung hat.

[0005] In einem weiteren Gesichtspunkt betrifft die vorliegende Erfindung Polycarbonate, die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt wurden und Gegenstände, die diese Polycarbonate aufweisen.

EINGEHENDE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0006] Die vorliegende Erfindung kann leichter durch Bezugnahme auf die folgende eingehende Beschreibung von bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung und den darin eingeschlossenen Beispielen verstanden werden. In dieser Beschreibung und in den Ansprüchen, die folgen, wird Bezug genommen auf eine Anzahl von Bezeichnungen, die so definiert werden sollen, dass sie die folgenden Bedeutungen haben.

[0007] Die Einzahlformen „ein", „eine" und „der/die/das" beinhalten Mehrzahlbezüge, sofern der Zusammenhang nicht eindeutig etwas anderes vorschreibt.

[0008] „Wahlweise" bedeutet, dass das nachfolgend beschriebene Ereignis oder Umstand auftreten kann oder nicht, und dass die Beschreibung Fälle beinhaltet, bei denen das Ereignis auftritt und Fälle, bei denen es dies nicht tut.

[0009] So wie hier verwendet betrifft die Bezeichnung „Polycarbonat" Polycarbonate, die Struktureinheiten beinhalten, die aus einer oder mehreren dihydroxyaromatischen Verbindung erhalten wurden, und schließt Copolycarbonate und Polyestercarbonate ein.

[0010] So wie hier verwendet betrifft die Bezeichnung „Schmelzpolycarbonat" ein Polycarbonat, das durch die Umesterung von zumindest einem Diarylcarbonat mit zumindest einer dihydroxyaromatischen Verbindung hergestellt wurde.

[0011] „BPA" ist hier definiert als Bisphenol A und ist auch bekannt als 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 4,4-Isopropylidendiphenol und p,p-BPA.

[0012] So wie hier verwendet betrifft die Bezeichnung „Bisphenol A-Polycarbonat" ein Polycarbonat, in dem im Wesentlichen alle Wiederholungseinheiten einen Bisphenol A-Rest aufweisen.

[0013] So wie hier verwendet betrifft die Bezeichnung „Polycarbonatprodukt" ein Polycarbonatprodukt mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w von mehr als 15 000 Dalton.

[0014] So wie hier verwendet bezeichnet „Oligomer" eine polymere Spezies mit mehreren Wiederholungseinheiten und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w von weniger als 15 000 Dalton.

[0015] So wie hier verwendet betrifft die Bezeichnung „Prozent Endverkappung" den Prozentanteil an Polycarbonatkettenenden, die keine Hydroxylgruppen sind. Im Falle von Bisphenol A-Polycarbonat, hergestellt aus Diphenylcarbonat und Bisphenol A, bedeutet ein „Prozent Endverkappungs"-Wert von etwa 75%, dass etwa fünfundsiebzig Prozent Polycarbonatkettenenden Phenoxygruppen aufweisen, während etwa 25% dieser Kettenenden Hydroxylgruppen aufweisen. Die Bezeichnung „Prozent endverkappt" und „Prozent Endverkappung" werden austauschbar verwendet.

[0016] So wie hier verwendet haben die Bezeichnungen „Kettenstopper", „Kettenstoppmittel", „Endverkappungsmittel" und „Endverkappung" die gleiche Bedeutung und betreffen eine monofunktionelle Spezies, wie z.B. p-Cumylphenol, die dazu verwendet wird, das Molekulargewicht des Polycarbonatprodukts während der Polymerisationsreaktion, in welcher das Polycarbonatprodukt gebildet wird, zu kontrollieren.

[0017] So wie hier verwendet haben die Bezeichnungen „Hydroxygruppe" und „Hydroxylgruppe" die gleiche Bedeutung und betreffen eine OH-Gruppe, die an einem organischen Molekül befestigt ist, welches jedes Molekulargewicht in einem Bereich zwischen dem Molekulargewicht von Methanol und demjenigen des höchsten erreichbaren Molekulargewichts von Polycarbonaten haben kann. Typischerweise betreffen die Bezeichnungen, so wie hier verwendet, OH-Gruppen, die an das oligomere Ausgangschloroformiat geknüpft sind oder OH-Gruppen, die an das Polycarbonatprodukt geknüpft sind.

[0018] So wie hier verwendet betrifft die Bezeichnung „aromatischer Rest" einen Rest mit einer Wertigkeit von zumindest eins und weist zumindest einen aromatischen Ring auf. Beispiele für aromatische Reste beinhalten Phenyl, Pyridyl, Furanyl, Thienyl, Naphthyl, Phenylen und Biphenyl. Die Bezeichnung beinhaltet Gruppen, enthaltend sowohl aromatische als auch aliphatische Bestandteile, z.B. eine Benzylgruppe, eine Phenethylgruppe oder eine Naphthylmethylgruppe. Die Bezeichnung beinhaltet auch Gruppen, aufweisend sowohl aromatische als auch cycloaliphatische Gruppen, z.B. 4-Cyclopropylphenyl und 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin-1-yl.

[0019] So wie hier verwendet betrifft die Bezeichnung „aliphatischer Rest" einen Rest mit einer Wertigkeit von zumindest eins und bestehend aus einer linearen oder verzweigten Anordnung von Atomen, die nicht cyclisch ist. Die Anordnung kann Heteroatome, wie z.B. Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff beinhalten, oder kann ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt sein. Beispiele für aliphatische Reste beinhalten Methyl, Methylen, Ethyl, Ethylen, Hexyl, Hexamethylen und ähnliches.

[0020] So wie hier verwendet betrifft die Bezeichnung „cycloaliphatischer Rest" einen Rest mit einer Wertigkeit von zumindest eins und aufweisend eine Anordnung von Atomen, die cyclisch ist, aber nicht aromatisch, und die darüber hinaus keinen aromatischen Ring aufweist. Die Anordnung kann Heteroatome, wie z.B. Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff enthalten, oder kann ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt sein. Beispiele für cycloaliphatische Reste beinhalten Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, 2-Cyclohexylethyl-1-yl, Tetrahydrofuranyl und ähnliches.

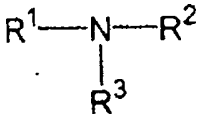
[0021] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat, bei dem ein oligomeres Chloroformiat in Lösung unter Grenzflächenbedingungen mit einem Säureakzeptor und einem Katalysator zur Reaktion gebracht wird, um ein hochmolekulargewichtiges Polycarbonat zu bilden. Das oligomere Chloroformiat weist sowohl Hydroxylendgruppen als auch Chloroformiat (C1000)-Endgruppen auf. Es wurde überraschenderweise entdeckt, dass wenn die Konzentrationen von Chloroformiat und Hydroxyendgruppen, die in einer Lösung eines oligomeren Chloroformiats vorhanden sind, welches Polymerisation unter Grenzflächenbedingungen unterliegt, geeignet ausgeglichen sind, das Polycarbonatprodukt verbesserte Eigenschaften besitzt, wie z.B. eine reduzierte Menge an Restmonomer und Kettenstoppmittel enthält. Zusätzlich enthält ein so hergestelltes Polycarbonatprodukt einen reduzierten Gehalt an Hydroxyendgruppen. Mit geeignet ausbalanciert ist gemeint, dass sowohl die relativen Mengen an Hydroxy- und Chloroformiatgruppen als auch die tatsächlichen Konzentrationen von Hydroxy- und Chloroformiatgruppen, die in der Lösung Polymerisation unterliegen so sind, dass die „Nettokonzentration" der Chloroformiatgruppen, die in der oligomeren Chloroformiatlösung am Beginn der Polymerisationsreaktion vorhanden ist, größer als etwa 0,04 mol Chloroformiatgruppen pro Liter Lösung ist. „Nettokonzentration", so wie hier verwendet, ist definiert als die Differenz zwischen der Gesamtkonzentration der Chloroformiatgruppen (Bruttokonzentration) und der Konzentration von Hydroxygruppen, die in der oligomeren Chloroformiatlösung am Beginn der Polymerisationsreaktion vorhanden ist. Es ist bevorzugt, dass die Nettokonzentration von Chloroformiatgruppen in einem Bereich zwischen etwa 0,04 und etwa 1,2 mol Chloroformiatgruppen pro Liter Lösung ist. Es sollte betont werden, dass „Nettokonzentration" auf dem Unterschied zwischen der „Bruttokonzentration" von Chloroformiatgruppen unter der Konzentration von Hydroxygruppen basiert, die in der oligomeren Chloroformiatlösung vorhanden sind, und dass diese Konzentrationen auf dem Volumen der Lösung am Beginn der Reaktion basieren, die im Wesentlichen aus dem mit Wasser unmischbaren Lösungsmittel besteht, enthaltend das oligomere Chloroformiat.

[0022] Wie bemerkt wird die Polymerisation unter Grenzflächenpolymerisationsbedingungen ausgeführt, was bedeutet, dass die Reaktionsmischung Wasser, zumindest ein Lösungsmittel, welches nicht mit Wasser mischbar ist, einen Säureakzeptor, einen Katalysator und das oligomere Chloroformiat aufweist, welches Polymerisation unterliegt.

[0023] Geeignete mit Wasser unmischbare Lösungsmittel, die unter Grenzflächenreaktionsbedingungen gemäß vorliegender Erfindung verwendet werden können, sind z.B. chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Dichlorethan, Trichlorethan und Tetrachlorethan, substituierende aromatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol und die verschiedenen Chlortoluole. Die chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methylenchlorid, sind bevorzugt.

[0024] Geeignete Säureakzeptoren, beinhaltend Alkalimetall- oder Erdalkalimetallhydroxide, die als Säureakzeptoren unter Grenzflächenbedingungen verwendet werden können, sind z.B. Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Kalziumhydroxid. Natrium- und Kaliumhydroxide und insbesondere Natriumhydroxid sind bevorzugt.

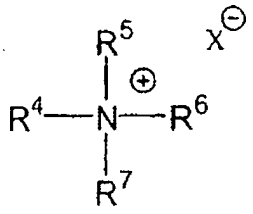
[0025] Der Katalysator weist ein oder mehrere Aminkatalysatoren mit Struktur I auf,



wobei $\overset{|}{R^1}$–R^3 unabhängig eine Bindung, C_1-C_{20} aliphatischer Rest, C_4-C_{20} cycloalkylaliphatischer Rest oder ein

C_4-C_{20} aromatischer Rest sind. Amine mit Struktur I werden veranschaulicht durch Triethylamin, Tributylamin, N-Butyl-N,N-dimethylamin, Hönig's Base, N-Methylpiperidin, 4-(N,N-Dimethylamin)pyridin, N-Ethylmorpholin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en und ähnliches.

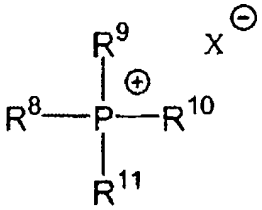
[0026] Der Katalysator kann weiterhin eine quaternäre Ammoniumverbindung mit Struktur II aufweisen,



II

wobei R^4–R^7 unabhängig eine Bindung, ein C_1-C_{20} aliphatischer Rest, C_4-C_{20} cycloaliphatischer Rest oder ein C_4-C_{20} aromatischer Rest sind und X^- ein organisches oder anorganisches Anion ist. Typischerweise wird das Anion X^- ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxid, Halogenid, Carboxylat, Phenoxid, Sulfonat, Sulfat, Carbonat und Bicarbonat. Hydroxide sind häufig bevorzugt. Quaternäre Ammoniumsalze mit Struktur II werden veranschaulicht durch Tetramethylammoniumhydroxid, Tetrabutylammoniumhydroxid und ähnliches.

[0027] In einer alternativen erfindungsgemäßen Ausführungsform weist der Katalysator weiterhin eine quaternäre Phosphoniumverbindung mit Struktur III auf,



III

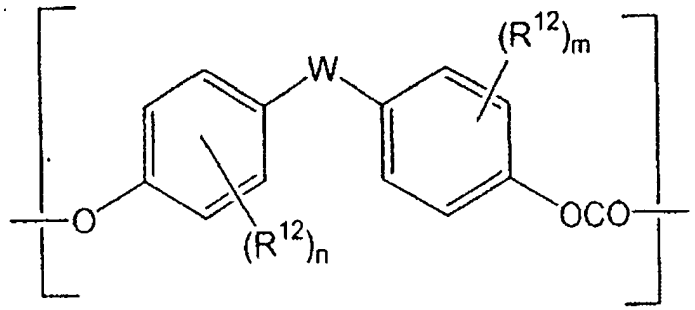
wobei R^8–R^{11} unabhängig eine Bindung, ein C_1-C_{20} aliphatischer Rest, C_4-C_{20} cycloaliphatischer Rest oder ein C_4-C_{20} aromatischer Rest sind und X^- ein organisches oder anorganisches Anion ist. Typischerweise wird das Anion X^- ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxid, Halogenid, Carboxylat, Phenoxid, Sulfonat, Sulfat, Carbonat und Bicarbonat. Hydroxid ist häufig bevorzugt. Quaternäre Phosphoniumsalze mit Struktur III werden veranschaulicht durch Tetrabutylphosphoniumhydroxid, Tetraoctylphosphoniumhydroxid, Tetrabutylphosphoniumacetat und ähnliches.

[0028] In Strukturen II und III ist das Anion X^- typischerweise ein Anion ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxid, Halogenid, Carboxylat, Phenoxid, Sulfonat, Sulfat, Carbonat oder Bicarbonat. Bezüglich der Katalysatoren, wie z.B. II und III, die Oniumsalze aufweisen, wobei X^- ein mehrwertiges Anion ist, wie z.B. ein Carbonat oder Sulfonat, soll verstanden werden, dass die positiven und negativen Ladungen in Strukturen II und III geeignet ausgeglichen sind. Z.B. soll in Tetrabutylphosphoniumcarbonat, wobei R^8–R^{11} in Struktur III jeweils Butylgruppen sind und X^- ein Carbonatanion darstellt, verstanden werden, dass X^- ½ (CO_3^{2-}) darstellt.

[0029] Das gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete oligomere Chloroformiat kann ein oligomeres Chloroformiat sein, aufweisend entweder aromatische oder aliphatische Wiederholungseinheiten oder eine Kombination davon. Oligomere Chloroformiate, aufweisend aliphatische Wiederholungseinheiten, werden beispielhaft durch oligomere Chloroformiate verdeutlicht, die aus einem aliphatischen Diol hergestellt werden, z.B. einem oligomeren Chloroformiat mit einem Oligomerisationsgrad von etwa 10, hergestellt aus 1,6-Hexandiol.

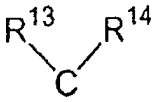
[0030] Oligomere Chloroformiate, aufweisend aromatische Wiederholungseinheiten, können hergestellt werden aus nahezu jeder dihydroxyaromatischen Verbindung, entweder einzeln oder als Mischung von dihydroxyaromatischen Verbindungen. Dihydroxyaromatische Verbindungen werden durch Bisphenole veranschaulicht, wie z.B. BPA und Dihydroxybenzole, z.B. Resorcin, Hydrochinon und Methylhydrochinon.

[0031] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das oligomere Chloroformiat Wiederholungseinheiten mit Struktur IV auf,



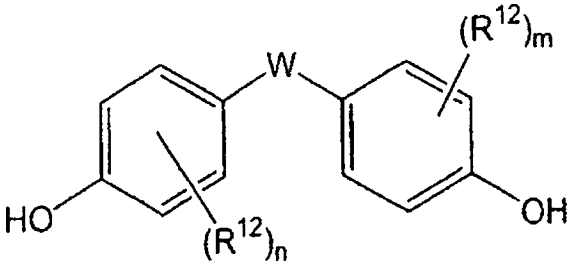
IV

wobei R^{12} unabhängig bei jedem Auftreten ein Halogenatom, Nitrogruppe, Cyanogruppe, C_1-C_{20}–Alkylgruppe, C_4-C_{20}-Cycloalkylgruppe oder C_6-C_{20}-Arylgruppe ist, n und m unabhängig ganze Zahlen von 0–4 sind und W eine Bindung, ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine SO_2-Gruppe, eine C_1-C_{20} aliphatischer Rest, ein C_6-C_{20} aromatischer Rest, ein C_6-C_{20} cycloaliphatischer Rest oder die Gruppe



ist, wobei R^{13} und R^{14} unabhängig ein Wasserstoffatom, C_1-C_{20}-Alkylgruppe, C_4-C_{20}-Cycloalkylgruppe oder C_4-C_{20}-Arylgruppe sind oder R^2 und R^3 zusammen einen C_4-C_{20} cycloaliphatischen Ring bilden, der wahlweise durch ein oder mehrere C_1-C_{20}-Alkyl-, C_6-C_{20}-Aryl-, C_5-C_{21}-Aralkyl-, C_5-C_{20}-Cycloalkylgruppen oder eine Kombination davon substituiert ist.

[0032] Oligomere Chloroformiate aus Struktureinheiten IV werden typischerweise hergestellt aus Bisphenolen, wie z.B. Bisphenolen mit Struktur V,



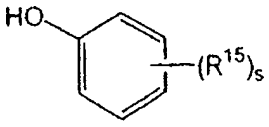
V

wobei R^{12}, n, m und W wie in Struktur IV definiert sind.

[0033] Bisphenole mit Struktur V werden beispielhaft verdeutlicht durch Bisphenol A, 2,2-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)propan, 2,2-Bis(4-hydroxy-2-methylphenyl)propan, 2,2-Bis(3-chloro-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(3-brom-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(4-hydroxy-3-isopropylphenyl)propan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexan, 1,1-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)cyclohexan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxy-1,1-biphenyl, 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethyl-1,1-biphenyl, 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dioctyl-1,1-biphenyl, 4,4'-Dihydroxydiphenylether, 4,4'-Dihydroxydiphenylthioether, 1,3-Bis(2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl)benzol, 1,3-Bis(2-(4-hydroxy-3-methylphenyl)-2-propyl)benzol, 1,4-Bis(2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl)benzol und 1,4-Bis(2-(4-hydroxy-3-methylphenyl)-2-propyl)benzol.

[0034] Typischerweise werden oligomere Chloroformiate hergestellt, indem ein Bisphenol mit Struktur V mit einem Überschuss an Phosgen unter Grenzflächenbedingungen zur Reaktion gebracht wird, wobei der pH etwas geringer ist (pH von etwa 7 bis etwa 9) als der typischerweise in Grenzflächenpolymerisationsreaktionen von Bisphenolen mit Phosgen eingesetzte pH (pH zwischen etwa 10 und etwa 12). Die United States Patent-Nrn. 4 737 573 und 5 973 103 zeigen beispielhaft kontinuierliche und Batch-Herstellung von oligomerer Chloroformiatsynthese unter pH-kontrollierter und Verhältniskontrollierter basischer Zugabe. Überschuss von Phosgen bedeutet ein Menge von Phosgen, die zwischen etwa 3 und etwa 200 Molprozent Überschuss Phosgen relativ zur Anzahl von Molen eingesetztes Bisphenol darstellt. Es ist häufig erwünscht, einen Kettenstopper während der Herstellung des oligomeren Chloroformiats einzubringen. Alternativ kann der Kettenstopper während der Polymerisation des oligomeren Chloroformiats zugegeben werden. In einigen Ausführungsfor-

men kann eine Portion des Kettenstoppers während der Herstellung des oligomeren Chloroformiats zugegeben und eine zweite Portion während der Polymerisation des oligomeren Chloroformiats zugegeben werden. In Ausführungsformen, in denen der Kettenstopper zu der oligomeren Chloroformiatmischung zugegeben wird, ist es vorteilhaft, diesen Kettenstopper nur dann zu zu geben, nachdem die oligomere Chloroformiatmischung im Wesentlichen phosgenfrei ist, was bedeutet, dass die organische Lösung weniger als etwa 10 ppm Phosgen, basierend auf dem Gewicht der organischen Lösung, enthält. Der Kettenstopper ist typischerweise ein monofunktionelles Phenol, wie z.B. p-Cumylphenol. Monofunktionelle Phenole, welche die Struktur VI haben,



VI

wobei R^{15} ein C_1-C_{20} aliphatischer Rest ist, ein C_4-C_{20} aromatischer Rest oder ein C_3-C_{20} cycloaliphatischer Rest und
s eine ganze Zahl von 0–5 ist,
sind geeignet für die Verwendung bei der Herstellung von oligomeren Chloroformiaten. Die Menge an Kettenstopper, die typischerweise verwendet wird, korrespondiert zu zwischen etwa 0,1 bis etwa 7 Molprozent, basierend auf der Anzahl von verwendeten Molen Bisphenol.

[0035] Geeignete monofunktionelle Phenole werden beispielhaft verdeutlicht durch, sind aber nicht eingeschränkt auf, die Folgenden: Phenol, 4-Phenylphenol, Kardanol, Eugenol, 4-t-Butylphenol, p-Cumylphenol, 3,5-Dimethylphenol und 2,4-Dimethylphenol.

[0036] Obwohl das Verfahren der vorliegenden Erfindung in jedem geeigneten Reaktionsgefäß ausgeführt werden kann, wie z.B. einem gerührten Tankreaktor, oder in jeder Kombination von Reaktionsgefäßen in einem Batch- oder Semi-Batch-Prozess, ist das Verfahren insbesondere gut geeignet für die Verwendung in einem oder mehreren kontinuierlichen Strömungsreaktoren. Der Strömungsreaktor ist nicht besonders eingeschränkt und kann jedes Reaktorsystem sein, welches das „stromaufwärts" Einbringen der Reaktanten (oligomeres Chloroformiat und Säureakzeptor), Katalysator, sowie Lösungsmittel und Wasser, und das „stromabwärts" Entnehmen des Polycarbonatprodukts berücksichtigt. Geeignete Strömungsreaktorsysteme beinhalten Rohrreaktoren, kontinuierlich gerührte Tankreaktoren (CSTRs), Schleifenreaktoren, Säulenreaktoren, sowie Kombinationen davon. Der Strömungsreaktor kann eine Serie von Strömungsreaktorkomponenten aufweisen, so wie z.B. eine Serie von CSTRs, die so angeordnet sind, dass der Ausfluss aus einem ersten CSTR den Zufluss für einen zweiten CSTR darstellt usw. Kombinationen der verschiedenen Strömungsreaktorkomponenten werden veranschaulicht durch einen ersten CSTR, der an einen stromabwärts liegenden Säulenreaktor gekoppelt ist, wobei der Auslass aus dem CSTR die Zufuhr in den Säulenreaktor darstellt. Zusätzlich kann der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Strömungsreaktor Strömungsreaktorkomponenten aufweisen, die in einer parallelen oder netzwerkartigen Art und Weise angeordnet sind, z.B. wenn die Reaktanten in einen einzelnen CSTR eingebracht werden und das CSTR-Produkt in eine parallele Anordnung von zwei oder mehr Rohrreaktoren eingebracht wird. Der Vorteil dieser Anordnung ist, dass mehrere Qualitäten gleichzeitig hergestellt werden können, indem z.B. verschiedene Anteile an Kettenstopper in die Zufuhr jedes Rohrreaktors eingebracht werden. In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform weist der Strömungsreaktor eine Serie von Rohreaktoren auf. In einer alternativen Ausführungsform weist der Strömungsreaktor eine Serie von kontinuierlich gerührten Tankreaktoren auf. Die Reaktanten können in das Strömungsreaktorsystem durch ein oder mehrere Zufuhreinlässe eingebracht werden, die an dem Strömungsreaktorsystem angebracht sind. Typischerweise ist es bevorzugt, dass die Reaktanten, Lösungsmittel und Wasser in den Strömungsreaktor durch zumindest zwei Zufuhreinlässe eingebracht werden, z.B. wenn eine Lösung des oligomeren Chloroformiats in einem organischen Lösungsmittel, wie z.B. Methylenchlorid, und wässriges Alkalimetallhydroxid, sowie eine Lösung aus einem Katalysator in einem organischen Lösungsmittel, durch getrennte Zufuhreinlässe an oder in der Nähe des stromaufwärts liegenden Endes eines Rohrreaktors eingebracht werden. Alternative Anordnungen, bei denen ein oder mehrere der Reaktanten durch mehrere Zufuhreinlässe an verschiedenen Punkten entlang des Strömungsreaktors eingebracht werden, sind ebenfalls möglich. Typischerweise werden die relativen Mengen der Reaktanten, die in dem Strömungsreaktor vorhanden sind, durch die Geschwindigkeiten kontrolliert, mit denen sie zugeführt werden. Zum Beispiel kann ein Reaktant in das Strömungsreaktorsystem durch Pumpen eingebracht werden, die so kalibriert sind, dass sie eine bestimmte Anzahl von Molen dieses Reaktanten pro Zeiteinheit liefern.

[0037] In einer Ausführungsform weist das erfindungsgemäße Verfahren die folgenden Schritte auf.

[0038] Schritt (a) des kontinuierlichen Einbringens einer Lösung aus einem oligomeren Chloroformiat in einen Strömungsreaktor, wobei diese Lösung eine Bruttokonzentration an Chloroformiatgruppen enthält, eine Gesamtkonzentration an aromatischen Hydroxylgruppen und eine Nettokonzentration an Chloroformiatgruppen, wobei diese Nettokonzentration an Chloroformiatgruppen die Differenz zwischen der Bruttokonzentration an Chloroformiatgruppen und der Gesamtkonzentration der aromatischen Hydroxylgruppen ist, wobei diese Nettokonzentration an Chloroformiatgruppen einen Wert von mehr als etwa 0,04 Mol Chloroformiatgruppen pro Liter dieser Lösung hat,

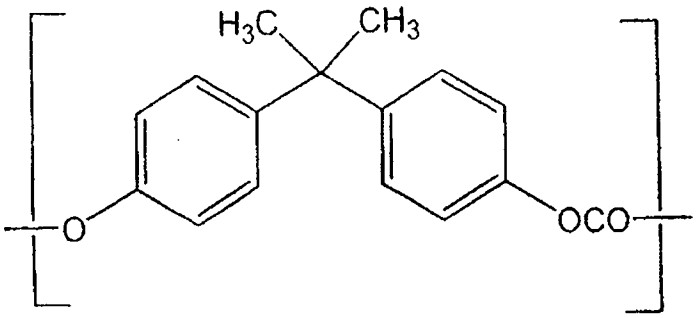
[0039] Schritt (b) des kontinuierlichen Einbringens eines Säureakzeptors und eines Katalysators in diesen Strömungsreaktor und

[0040] Schritt (c) des kontinuierlichen Entnehmens eines Ausflusses aus aromatischem Polycarbonatprodukt.

[0041] In einer Ausführungsform ist diese Nettokonzentration an Chloroformiatgruppen in einem Bereich zwischen etwa 0,04 und etwa 0,12 mol Chloroformiatgruppen pro Liter dieser Lösung.

[0042] In einer Ausführungsform weist dieses Strömungsreaktorsystem zumindest einen Rohrreaktor, zumindest einen kontinuierlich gerührten Tankreaktor, zumindest einen Schleifenreaktor, zumindest einen Säulenreaktor oder eine Kombination davon auf.

[0043] In noch einer weiteren Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Bisphenol A-Polycarbonat zur Verfügung, wobei dieses Verfahren aufweist
Schritt (a) des kontinuierlichen Einbringens einer Methylenchloridlösung, aufweisend ein oligomeres Chloroformiat, in einen Strömungsreaktor, wobei diese Lösung eine Bruttokonzentration an Chloroformiatgruppen hat, eine Gesamtkonzentration an aromatischen Hydroxylgruppen und eine Nettokonzentration an Chloroformiatgruppen, wobei diese Nettokonzentration an Chloroformiatgruppen die Differenz zwischen der Bruttokonzentration an Chloroformiatgruppen und der Gesamtkonzentration an aromatischen Hydroxylgruppen ist, wobei diese Nettokonzentration an Chloroformiatgruppen einen Wert zwischen 0,04 und etwa 0,12 mol Chloroformiatgruppen pro Liter dieser Lösung hat, wobei dieses oligomere Chloroformiat Wiederholungseinheiten mit Struktur VII aufweist



VII

[0044] Schritt (b) des kontinuierlichen Einbringens einer Lösung aus Natriumhydroxid und Wasser und einer Lösung aus Triethylamin-Katalysator in Methylenchlorid in diesen Strömungsreaktor und

[0045] Schritt (c) des kontinuierlichen Entnehmens eines Ausflusses aus einem aromatischen Polycarbonatprodukt.

[0046] In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform wird bei der Herstellung des oligomeren Chloroformiats kein Kettenstopper verwendet. Kettenstopper, ein Säureakzeptor, ein Katalysator und ein im Wesentliches phosgenfreies oligomeres Chloroformiat aus Wiederholungseinheiten IV werden jedoch in einen Strömungspolymerisationsreaktor eingebracht und kontinuierlich unter Grenzflächenbedingungen polymerisiert.

BEISPIELE

[0047] Die folgenden Beispiele werden ausgeführt, um den Fachmann mit einer detaillierten Beschreibung dessen auszurüsten, wie die hier beanspruchten Verfahren ausgeführt und bewertet werden und sind nicht dazu gedacht, den Umfang dessen, was die Erfinder als ihre Erfindung ansehen, einzuschränken. Sofern nicht anders angegeben sind Teile in Gewicht und die Temperatur in °C.

[0048] Molekulargewichte werden als zahlenmittleres (M_n) oder gewichtsmittleres (M_w) Molekulargewicht angegeben und werden bestimmt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) unter Verwendung von Polystyrol (PS)-Molekulargewichtsstandards.

[0049] Chloroformiatoligomere werden in einem kontinuierlich gerührten Tankreaktor (CSTR) unter Verwendung eines „BPA-Öls" als Bisphenolzufuhr hergestellt. „BPA-Öl" wird hergestellt, indem BPA-Flocken (4 kg) und deionisiertes Wasser (4 kg) in ein Fünf-Gallonen-Druckreaktionsgefäß, ausgerüstet mit einer Heizung, Rührer, Stickstoffeinlass im Kopfraum, Druckmesser und Produktentnahmeanschluss, der sich an der Basis des Reaktors befindet, eingebracht werden. Vor dem Vermischen des BPA mit dem Wasser wird das Wasser mit einem Inertgas durchsprudelt. Das Gefäß wird verschlossen und die Mischung aus festem BPA und Wasser wird ohne Rühren 2 Stunden auf 120°C erwärmt. Nach 2 Stunden ist das meiste des Bisphenol-Feststoffes geschmolzen, was im Wesentlichen ein Zweiphasensystem ergibt, bestehend aus zwei flüssigen Phasen, einer wasserreichen oberen Phase und einer BPA-reichen unteren Phase. Die BPA-reiche Phase wird als „BPA-Öl" bezeichnet. Wenn weniger Wasser verwendet wird, resultiert lediglich eine einzelne Phase, die BPA-Ölphase am Boden. Der Rührer wird dann gedreht, um das Schmelzen von jeglichem verbleibendem festem BPA zu vereinfachen. Der Rührer wird bei einer niedrigen Geschwindigkeit betrieben, etwa 30 Upm, um Emulgation des BPA-Öls und der wasserreichen Phase zu verhindern. Der Rührer hat zwei Propeller, jeder ausgerüstet mit vier geknickten Schaufeln (pitched blades). Eine Stickstoffatmosphäre wird über der Reaktionsmischung bei einem Druck gehalten der ausreicht, um das Wasser am Sieden zu hindern. Das Rühren wird wahlweise fortgesetzt oder beendet, wenn die BPA-Ölphase in den Reaktor zugeführt wird. Die Zufuhrleitungen werden auf 125°C erwärmt und gehalten.

BEISPIEL 1: HERSTELLUNG VON CHLOROFORMIAT-OLIGOMEREN „A", „B" und „C"

[0050] Betriebsbedingungen, die für die Herstellung einer Methylenchloridlösung aus Chloroformiat (CF)-Oligomer „A" eingesetzt werden, sind in Tabelle 1 unten angegeben. Methylenchloridlösungen aus oligomeren Chloroformiaten „B" und „C" werden analog hergestellt.

TABELLE 1. BETRIEBSBEDINGUNGEN FÜR DIE CF-OLIGOMER-„A"-HERSTELLUNG

1 500 ml	Reaktorvolumen
4,20	mol-% p-Cumylphenol-Endverkapper (relativ zu den Molen, die aus den aus BPA abgeleiteten Wiederholungseinheiten erhalten werden)
200	Konzentration von Triethylamin (TEA) in der CH_2Cl_2-Zufuhr in ppm
0,2	Gewichtsanteil Wasser in BPA-Öl-Zufuhr
20	Konzentration der NaOH-Zufuhr, ausgedrückt in Gewichtsprozent NaOH
5,15	Gramm/Minute Phosgenzufuhrgeschwindigkeit
18,9	Gramm/Minute NaOH-Lösungszufuhrgeschwindigkeit
14,0	Gramm/Minute BPA-Öl-Zufuhrgeschwindigkeit
66,9	Gramm/Minute CH_2Cl_2/TEA-Zufuhrgeschwindigkeit

[0051] Der Reaktor umfasst ein 1,5 Liter-Glasgefäß, ausgerüstet mit einer Rezirkulationsschleife und verbunden mit einer Rezirkulationspumpe, einem Rührer mit einem doppelten flachen Schaufelpropeller und einem Rückflusskühler. Der Reaktor hat Zufuhranschlüsse für die Zugabe von Phosgen (Zugabe unter der Oberfläche in der Nähe des Propellers), Alkali (Zugabe oberhalb der Oberfläche), Methylenchlorid und Triethylaminlösung, sowie BPA-Öl (80 Gew.-% BPA und 20 Gew.-% H_2O). Der Kühler wird in einen Alkaliwäscher entlüftet, der wiederum in einen gut ventilierten Rauchabzug in die Atmosphäre entlüftet wird. Die Methylenchloridzufuhr, enthaltend Triethylamin, wird in den Reaktor als ein Zufuhrstrom eingebracht, der durch den Reaktorkopfraum zugegeben wird. Das BPA-Öl wird in den Reaktor über einen Einlass eingebracht, der sich in der Nähe der Rezirkulationsschleife befindet. Die Wahl dieses Zugabepunktes stellt Rückdruck auf das BPA-Öl-Zufuhrsystem zur Verfügung, was das Überschlagen von Wasserdampf aus der BPA-Öl-Lösung verhindert und damit das Verfestigen von BPA in der Zufuhrleitung verhindert. Andere Zufuhroptionen wurden getestet, wie z.B. Zufuhr der Ölmischung oberhalb der Reaktorflüssigkeitsoberfläche. Dies resultiert in einem Verschluss aufgrund des Überschlagens von Wasserdampf und Verfestigung des BPA in der Transferleitung. Anfänglich enthält der Re-

aktor Methylenchlorid und Wasser in einem Volumenverhältnis von etwa 2:1, wobei das Gesamtvolumen der Mischung aus Methylenchlorid und Wasser in dem Reaktor etwa 1 Liter beträgt. Die Rezirkulationsschleifenpumpe wird dann gestartet und anschließend werden die Zufuhren in der folgenden Reihenfolge gestartet. Zunächst Methylenchlorid, dann BPA-Öl, dann Alkali (20 Gew.-% Natriumhydroxid) und letztendlich Phosgen. Alle Zufuhren werden unter Strömungskontrolle zugegeben, was bedeutet, dass die Mengen von jedem der Reaktanten durch die Geschwindigkeit, mit welcher diese Reaktanten eingebracht werden, kontrolliert werden. Der Reaktor-pH wird beobachtet, aber nicht kontrolliert. Der Reaktordruck wird durch die Wassersäule, die in dem Belüftungswäscher vorhanden ist, leicht oberhalb von Atmosphärendruck gehalten. Das Volumen der Reaktionsmischung in dem Reaktor wird durch kontinuierliches Entnehmen eines Teils des Inhalts des Reaktors über einen Auslass, der sich in der Rezirkulationsschleife befindet, aufrechterhalten. Der Auslass befindet sich an einem Punkt stromabwärts von der Rezirkulationspumpe und stromaufwärts des Rezirkulationsschleifenzufuhreinlasses, durch welchen das BPA-Öl eingebracht wird. Das oligomere Chloroformiatprodukt wird in 1 N HCl gesammelt, um jegliche weitere Reaktion zu verhindern. Daten sind in Tabelle 2 angegeben, welche das oligomere Chloroformiatprodukt „A" bezüglich Bruttochloroformiat („Brutto [CF]")- und Nettochloroformiat („Netto [CF]")-Konzentrationen und gewichtsmittlerem Molekulargewicht (M_w) charakterisiert. In Tabelle 2 ist das Molekulargewicht des oligomeren Chloroformiats „A" als das gewichtsmittlere Molekulargewicht (M_w) angegeben, gemessen durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol-Molekulargewichtsstandards. „Netto"- und „Brutto"-Chloroformiatkonzentrationen sind in Mol Chloroformiatgruppe (ClCOO) pro Liter der Lösung des oligomeren Chloroformiats in Methylenchloridlösung ausgedrückt. Zusätzliche Daten für oligomere Chloroformiate „A", „B" und „C" sind in Tabelle 3 angegeben.

TABELLE 2: CHARAKTERISIERUNG VON OLIGOMEREM CHLOROFORMIAT „A"

7 080 Dalton	M_w (Polystyrolstandards)
0,048 mol/l	Nettochloroformiatgehalt
0,179 mol/l	Bruttochloroformiatgehalt

BEISPIELE 2-11: POLYMERISATION VON OLIGOMEREN CHLOROFORMIATEN

[0052] Polymerisationen der oligomeren Chloroformiate „A" und „B" werden in einem simulierten Pfropfenströmungsreaktor (Beispiele 2–10) ausgeführt. Oligomeres Chloroformiat „A" wird auch in einem kontinuierlichen Rohrströmungsreaktor (Beispiel 11) polymerisiert. Die in den Beispielen 2-11 erhaltenen Ergebnisse werden mit der Polymerisation von oligomerem Chloroformiat „C" (Vergleichsbeispiel 1) und mit der Polymerisation von Bisphenol A mit Phosgen unter Standard-Batchreaktionsbedingungen verglichen (Vergleichsbeispiele 2-7). Allgemein geeignete Betriebsbedingungen und bevorzugte Betriebsbedingungen für die kontinuierliche Polymerisation von oligomeren Chloroformiaten gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren sind in Tabelle 3 angegeben.

TABELLE 3. BETRIEBSBEDINGUNGEN FÜR KONTINUIERLICHE POLYMERISATION

Parameter	Bereich	Bevorzugter Bereich
CF-Oligomer-Mw	2000–10000 Dalton	4000–8000 Dalton
„Netto"-Chloroformiat	0,04–0,12 mol/l[a]	0,045–0,08 mol/la
Triethylamin-Katalysator	0,5–3,0 mol-%[b]	0,8–1,2 mol-%[b]
Anteil der wässrigen Phase	0,25–0,40[c]	0,28–0,38[c]
% Überschuss NaOH	5–15%[d]	5–15%[d]
Gewichts-% Feststoffe	5–25% (bzgl. CH_2Cl_2)	12–22%
Temperatur	20–50°C	30–45°C
Druck	0–1,38 MPa (0–200 psig)	0–0,69 MPa (0–100 psig)

[a]Mol Chloroformiatgruppen pro Liter organische Phase, [b]mol-% betrifft die Anzahl an Molen Triethylamin, ausgedrückt als ein Prozentanteil an Molen an aus Bisphenol abgeleiteten Wiederholungseinheiten, [c]Volumen der wässrigen Phase, ausgedrückt als ein Prozentanteil des Gesamtvolumens, [d]Molprozent Überschuss über das stöchiometrische Erfordernis von 1 mol NaOH pro mol Hydroxygruppe + zwei mol NaOH pro mol Nettochloroformiatgruppe in der Oligomerzufuhrmischung.

[0053] Ein „simulierter Pfropfenströmungsreaktor" wird verwendet, um das erfindungsgemäße Verfahren zu

demonstrieren. Reaktionen werden in einem gerührten 500 ml Morton-Kolben, ausgerüstet mit einem Heizmantel oder Wasserbad, einem paddelartigen TEFLON-Rührer, einem Rückflusskühler, einer pH-Elektrode und Anschlüssen für schnelle Zugabe von Alkali (NaOH-Lösung) und Katalysator ausgeführt. Der Reaktor wird anfangs mit 100 ml oligomerer Chloroformiatlösung „A", „B" oder „C" (zuvor hergestellt) beladen und unter Verwendung des Heizmantels oder des Wasserbades auf die gewünschte Reaktionsstarttemperatur gebracht. Rühren wird begonnen. Zur Zeit Null wird der Reaktor schnell mit einer wässrigen Lösung, enthaltend NaCl und alles des in der Polymerisation verwendeten NaOHs und des Triethylaminkatalysators beladen. Proben werden alle 30 Sekunden entnommen, bis kein restliches Chloroformiat mit kommerziellem Phosgen-Nachweispapier nachgewiesen werden kann. Dieses Verfahren des Durchführens der Polymerisationsreaktion wird als ein „simulierter Pfropfenströmungsreaktor" bezeichnet, da der Reaktorinhalt ein Paket eines Fluids darstellt, wie es durch einen Pfropfenströmungsreaktor hindurch läuft. Die Polymerisationszeit wird als die Zeit genommen, bei der die erste Probe ohne Chloroformiat festgestellt wird. Jede Probe wird in 1 mol/l HCl gequencht, um jegliche potentielle Reaktion zwischen Chloroformiat und aromatischen Hydroxylgruppen zu inhibieren und alles restliches Monomer und Endverkapper in die organische Phase zu zwingen. Die organische Phase wird dann mit GPC analysiert, um Werte für gewichtsmittleres (M_w) und zahlenmittleres (M_n) Molekulargewicht unter Verwendung von Polystyrolstandards zu erhalten. Die Proben werden nach Derivatisierung mit 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholan mittels ^{31}P-NMR auf restliches aromatisches Hydroxyl und freies BPA geprüft. Daten für Beispiele 2-10 und Vergleichsbeispiel 1 sind in Tabelle 4 erfasst. Die Werte, die als „Teile pro Million" (ppm) angegeben sind, stellen Milligramm Komponente pro Kilogramm isoliertes, getrocknetes, festes Harz dar. Die Polycarbonate werden aus Methylenchloridlösung durch Verdampfen des Methylenchlorids in heißem Wasser unter Bedingungen hoher Scherung isoliert. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Polymerisationsreaktion unter einer Vielzahl von Betriebsbedingungen ablaufen kann, um unter Bedingungen von relativ kurzen Reaktionszeiten (10 Minuten oder weniger) ein Produkt zu ergeben, das im Wesentlichen frei von aromatischen Hydroxylgruppen ist. Die Daten veranschaulichen weiterhin die Wichtigkeit, eine Nettochloroformiatkonzentration im Überschuss von etwa 0,04 Molen Chloroformiatgruppe pro Liter des in dem Grenzflächenpolymerisationsschritt eingesetzten Lösungsmittels zu haben (vergleiche Beispiele 2–10 mit Vergleichsbeispiel 1).

TABELLE 4: POLYMERISATION VON CHLOROFORMIAT-OLIGOMEREN UNTER SIMULIERTEN PFROPFENSTRÖMUNGSPOLYMERISATIONSBEDINGUNGEN

Beispiel	CF	Brutto [CF][a]	Netto [CF][b]	Ausgangs-Oligomer-M_w	Rührgeschwindigkeit[c]	mol-% TEA[d]	% Überschuss NaOH[e]	Temp. °C
2	A	0,179	0,048	7 080	320	0,8	5	35
3	A	0,179	0,048	7 080	320	1,2	5	20
4	A	0,179	0,048	7 080	170	0,8	5	20
5	A	0,179	0,048	7 080	170	1,2	15	20
6	A	0,179	0,048	7 080	205	1	10	27,5
7	B	0,234	0,124	3 900	320	1,2	15	35
8	B	0,234	0,124	3 900	320	0,8	5	35
9	B	0,234	0,124	3 900	320	0,8	15	20
10	B	0,234	0,124	3 900	320	1,2	5	20
CE-1	C	0,150	0,034	6 650	320	1,0	10	20–25

[a]Mol Chloroformiatgruppen pro Liter organische Phase, [b]Mol Chloroformiatgruppen minus Mol Hydroxygruppen pro Liter organische Phase, [c]Rührgeschwindigkeit in Umdrehungen pro Minute (Upm), [d]mol-% TEA (Triethylamin) pro mol aus BPA-abgeleiteten vorhandenen Wiederholungseinheiten, [e]mol-% Überschuss über das stöchiometrische Erfordernis von 1 mol NaOH pro mol Hydroxygruppe + zwei mol NaOH pro mol Nettochloroformiatgruppe in der Oligomerzufuhrmischung.

Tabelle 4: Fortgesetzt

Beispiele	Volumenanteil Wässriges[e]	Polymerisationszeit (Minuten)	Produkt-M_w	M_W/M_n	ppm Rest-OH	ppm Rest-BPA
2	0,33	4	36 970	2,64	< 5	< 30
3	0,25	4	37 010	2,65	< 5	< 30
4	0,33	12	35 460	2,59	< 5	< 30
5	0,33	7,5	36 590	2,61	< 5	< 30
6	0,29	7	36 040	2,60	< 5	40
7	0,25	7	34 640	2,68	< 5	< 30
8	0,25	5,5	36 190	2,65	< 5	< 30
9	0,33	4	37 180	2,65	6	< 30
10	0,33	4	38 310	2,69	11	< 30
CE-1[f]	0,33	2	31 890	2,58	> 500[g]	10000[h]

[e]Volumenanteil der wässrigen Phase relativ zum Gesamtvolumen der Reaktionsmischung.
[f]„CE-1" ist Vergleichsbeispiel 1. [g]mehr als 500 Teile pro Million restliche aromatische OH-Gruppen vorhanden.
[h]basierend auf GPC-Flächenzählung: BPA relativ zu Polymer.

BEISPIEL 11 KONTINUIERLICHE POLYMERISATIONSREAKTION IN EINEM ROHRREAKTOR

[0054] Der eingesetzte Rohrreaktor beinhaltet neun Mischabschnitte, denen jeweils ein „Verweilzeit"-Abschnitt folgt. Die Mischabschnitte und ihre Positionen entlang der Länge des Rohrreaktors sind: Mischabschnitte Nrn. 1 und 2, jeweils bestehend aus einem 4,76 mm (3/16") o.d. (3/16 eines Inches Außendurchmesser) mal 123,8 mm (4-7/8 Inch) langen KO-FLO®-Mischer des KENICS®-Typs, gefolgt von einem 6,35 mm (¼") o.d. mal 177,8 mm (7 Inch) langen statischen KO-FLO®-Mischer, Mischabschnitte Nrn. 3-7 (5 Abschnitte), jeweils aus einem 177,8 mm (sieben Inch) langen 3,175 mm (1/8") i.d.

[0055] TEFLON-Rohr, wobei jede Länge des TEFLON-Rohres mit einem TEFLON-Mischeinsatz ausgerüstet ist, der dazu fähig ist, eine hohe Scherung zu erzeugen, Mischabschnitte Nrn. 8 und 9 (zwei Abschnitte), jeder Abschnitt aufweisend einen 6,35 mm (¼") o.d. KO-FLO-Mischer. Die „Verweilzeit"-Abschnitte folgen jedem der erwähnten Mischabschnitte. Jeder der ersten acht „Verweilzeit"-Abschnitte besteht aus einem 3,05 m (10 Fuß) langen Kupferrohr mit einem Außendurchmesser (o.d.) von 6,35 mm (¼"; 0,25 Inch), der neunte Verweilzeitabschnitt besteht aus einem TEFLON-Rohr mit einem Außendurchmesser von 6,35 mm (¼"; 0,25 Inch) und einer Länge von 4,57 m (18 Fuß). Das Gesamtvolumen des Rohrreaktorsystems aus den 9 Mischabschnitten und den 9 „Verweilzeit"-Abschnitten ist 465 Milliliter (ml). Kein Teil des Rohrreaktors ist isoliert. Die statischen KO-FLO-Mischer sind so ausgelegt, dass sie hauptsächlich Verblenden und nicht, um eine hoch intensive Vermischung zu erreichen. Weiterhin stellen die „Verweilzeit"-Abschnitte der Röhren vernachlässigbare zusätzliche Mischung zur Verfügung. Der Rohrreaktor wird kontinuierlich am Mischabschnitt Nr. 1-Ende befüllt. Drei getrennte Zufuhrströme werden eingebracht: Zufuhr Nr. 1, die Methylenchloridlösung des oligomeren Chloroformiats „A", hergestellt in Beispiel 1, Zufuhr Nr. 2, eine wässrige Lösung aus Natriumhydroxid und Natriumchlorid, und Zufuhr Nr. 3, ein Katalysatorstrom (Triethylamin in Methylenchloridlösung). Wahlweise kann der Reaktor mit einer Zweiphasenmischung aus einem kontinuierlichen Oligomerisationsreaktor mit zusätzlichen Strömen von Alkali und Katalysator befüllt werden. Tabelle 5 zeigt Betriebsbedingungen, die für die Reaktion von Beispiel 11 verwendet werden. Alle Zufuhren werden bei Umgebungstemperatur (22°C) durch Messpumpen geliefert. Der Reaktorausfluss, enthaltend das Polycarbonatprodukt, wird am Ende des letzten Verweilzeitabschnitts entnommen und mit 1 N HCl gequencht. Die organische Phase wird dann mit GPC auf Molekulargewichtsverteilung charakterisiert. Das isolierte, getrocknete Polycarbonatprodukt wird durch ^{31}P-NMR auf restlichen aromatischen Hydroxylgehalt, restlichen BPA-Gehalt und p-Cumylphenol-Endverkappergehalt überprüft.

TABELLE 5: BETRIEBSBEDINGUNGEN, VERWENDET IN BEISPIEL 11

Zufuhr Nr. 1 (Organische Zufuhr):	0,775 g-mol Wiederholungseinheiten/1 organische Zufuhr Netto [CF]: 0,048 g-mol/l Brutto [CF]: 0,179 g-mol/l 4,2 mol-% Endverkapper bzgl. Wiederholungseinheiten (zugegeben zu dem Oligomerisierer) 76 g/Min. Zufuhrgeschwindigkeit
Zufuhr Nr. 2 (wässrige Zufuhr):	1,6 Gew.-% NaOH 17 Gew.-% NaCl 36,7 ± 1,1 g/Min. Geschwindigkeit der wässrigen Zufuhr 1,069 fache stöchiometrische NaOH Zufuhrgeschwindigkeit
Zufuhr Nr. 3 (Katalysatorzufuhr):	0,0157 g Triethylamin/g CH_2Cl_2-Lösung von TEA 3,9 ± 0,8 g/Min. Katalysatorlösungs-Zufuhrgeschwindigkeit 1,037 mol-% bzgl. Wiederholungseinheiten
Anteil der wässrigen Phase:	0,33
Druckverlust:	0,66–0,69 MPa (95–100 psig)
Verweilzeit:	4,8 Minuten

[0056] Dem Ausfluss, enthaltend die Polycarbonatproduktzusammensetzung, wird drei Mal während des Ablaufs des Experiments, welches Beispiel 11 bildet, eine Probe entnommen. Daten für das Polycarbonatprodukt sind unten in Tabelle 6 erfasst. Drei Proben werden über einen 8-minütigen Zeitraum entnommen.

TABELLE 6: BEISPIEL 11, POLYCARBONATPRODUKTEIGENSCHAFTEN

M_w	35 760–36 020 Dalton (PS-Standards)
M_w/M_n	2,66–2,67
Restliches ArOH	7–25 ppm (Gew./Gew. festes Polymer)
Restliches BPA	228–1150 ppm
Restlicher PCP-Endverkapper	< 60 ppm

[0057] Demzufolge erzeugt dieses Verfahren vollständig verkapptes Polymer in weniger als 10 Minuten Verweilzeit. Es wird versichert, dass wir durch Verwendung einer Zufuhr mit leicht höherem Nettochloroformiatgehalt restliche BPA-Gehalte von unterhalb der 30 ppm-Detektionsgrenze erhalten würden. „Restliches ArOH" betrifft den gesamten restlichen aromatischen Hydroxylgruppengehalt des isolierten, getrockneten Polycarbonatprodukts. Ebenso betrifft „restliches BPA" und „restlicher PCP-Endverkapper" die Konzentrationen von Bisphenol A bzw. p-Cumylphenol im isolierten, getrockneten Polycarbonatprodukt.

VERGLEICHSBEISPIELE 2-7, BATCH-POLYMERISATIONEN

[0058] Die folgende experimentelle Beschreibung zeigt die Schritte auf, die in Vergleichsbeispielen 3, 5 und 7 ausgeführt werden. Vergleichsbeispiele 2, 4 und 5 werden in einer identischen Art und Weise ausgeführt, mit der Ausnahme, dass kein „Rephosgenierungs"-Schritt eingesetzt wird.

[0059] Ein Reaktor, ausgerüstet wie in Beispiel 1, wird mit BPA (165 Gramm), CH_2Cl_2 (572 ml), H_2O (325 ml), p-Cumylphenol (6,907 Gramm), Triethylamin (0,73 Gramm) und 50 Gew.-% NaOH (5 Gramm) beladen. Zu der Mischung wird Phosgen mit einer Geschwindigkeit von 5 Gramm/Minute für einen Zeitraum von 15,7 Minuten zugegeben. Eine Lösung aus fünfzig Gewichtsprozent Natriumhydroxid in Wasser (50 Gew.-% NaOH) wird tropfenweise während des Ablaufs der Phosgenzugabe zugegeben, um den pH auf einem Soll-Punkt von 10,5 zu halten. Bei Vervollständigung der Phosgenzugabe wird eine Probe der Reaktionsmischung entnommen und mit 1 mol/l HCl gequencht. Diese Probe wird als die „Ende der Reaktion"-Probe bezeichnet. Dann wird für die Beispiele 3, 5 und 7 zusätzliches Phosgen (5 Gramm) in die Reaktionsmischung eingebracht. Wiederum wird eine ausreichende Menge 50 Gew.-% NaOH zugegeben, um einen pH von etwa 10,5 aufrecht zu erhalten. Nach Vervollständigung dieser zweiten Phosgenzugabe wird eine zweite Probe der Reaktionsmischung entnommen und mit 1 mol/l HCl gequencht. Diese Probe wird als die „Rephosgenierungs"-Probe bezeichnet. Da-

ten für Vergleichsbeispiele 2-7 werden unten erfasst. In jedem der Vergleichsbeispiele 2-7 werden 1,07 mol Phosgen pro mol BPA eingesetzt, ohne das Phosgen in Betracht zu ziehen, welches während des zweiten Phosgenierungsschritts („Rephosgenierung") eingesetzt wird, der in Vergleichsbeispielen 3, 5 und 7 ausgeführt wird. In Vergleichsbeispielen 3, 5 und 7 wird eine Gesamtmenge von 1,14 mol Phosgen pro mol BPA eingesetzt. In Tabelle 7 zeigt die Überschrift „ppm restliches OH" die Konzentration, ausgedrückt als Gewicht, der Hydroxylgruppen (ausgedrückt in Teilen pro Million Teilen des Polycarbonatprodukts) nach Isolierung und Trocknung. Ebenso zeigt die Überschrift „ppm restliches BPA" die Menge an BPA, die in dem Polycarbonatprodukt vorhanden ist, wobei diese Menge an BPA in Teilen BPA pro Million Teile des isolierten getrockneten Polycarbonatprodukts ausgedrückt ist.

TABELLE 7 VERGLEICHSBEISPIELE

Beispiel	rephosgeniert?	Mw	Mw/Mn	ppm restliches OH	ppm restliches BPA
CE-2	nein	39320	2,61	47	< 30
CE-3	ja	38920	2,58	9	< 30
CE-4	nein	38780	2,63	16	< 30
CE-5	ja	39230	2,60	13	< 30
CE-6	nein	38540	2,61	25	< 30
CE-7	ja	39010	2,61	27	< 30

[0060] Die Daten in Tabelle 7 zeigen, dass die Polydispersität (M_w/M_n), die sowohl in den simulierten Pfropfenströmungsreaktionen als auch den Rohrreaktionen erhalten wird, zu derjenigen vergleichbar ist, die unter Batch-Bedingungen erhalten wird. Man wird ebenfalls bemerken, dass unter Batch-Bedingungen restliche aromatische Hydroxyle sogar dann vorhanden sind, wenn ein signifikanter Überschuss an Phosgen eingesetzt wird.

[0061] Demzufolge kann man sehen, dass das erfindungsgemäße Verfahren einen zusätzlichen Vorteil der Begrenzung der Menge an überschüssigem Phosgen zur Verfügung stellt, das eingesetzt werden muss, um niedrige Gehalte an restlichen Hydroxylgruppen zu erreichen.

Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Herstellung eines aromatischen Polycarbonats, bei welchem Verfahren man eine Lösung, welche eine oligomeres Chlorformiat umfasst, mit einem Säureacceptor und einem Katalysator unter Grenzflächenpolymerisationsbedingungen in Berührung bringt, wobei die oligomere Chlorformiatlösung eine Bruttokonzentration an Chlorformiatgruppen hat, eine Gesamtkonzentration an aromatischen Hydroxylgruppen und eine Nettokonzentration an Chlorformiatgruppen, wobei die Nettokonzentration an Chlorformiatgruppen die Differenz zwischen der Bruttokonzentration an Chlorformiatgruppen und der Gesamtkonzentration an aromatischen Hydroxylgruppen ist, wobei die Nettokonzentration an Chlorformiatgruppen einen Wert von größer als etwa 0,04 Mole Chlorformiatgruppen pro Liter der Lösung hat.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Nettokonzentration an Chlorformiatgruppen im Bereich zwischen etwa 0,04 und etwa 0,12 Molen Chlorformiatgruppen pro Liter der Lösung ist.

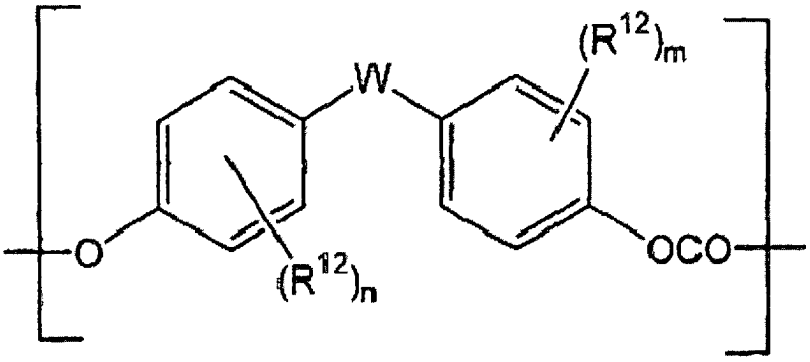
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Inberührungbringen in einem Strömungsreaktorsystem ausgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das Strömungsreaktorsystem wenigstens einen röhrenförmigen Reaktor, wenigstens einen kontinuierlichen Rührkesselreaktor, wenigstens einen Schlaufenreaktor, wenigstens einen Säulenreaktor oder eine Kombination davon umfasst.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Inberührungbringen in einem Batchreaktorsystem durchgeführt wird.

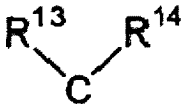
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Batchreaktorsystem ein Rührkesselreaktor ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das oligomere Chlorformiat Wiederholungseinheiten umfasst, welche die Struktur IV haben



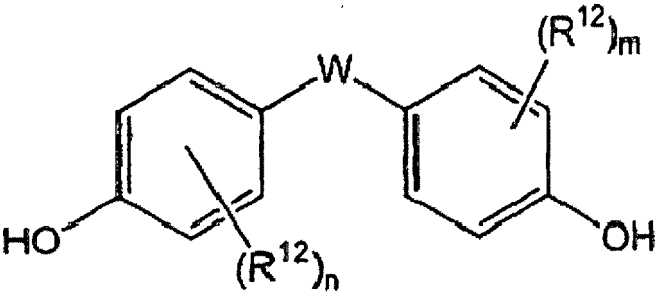
IV

worin R^{12} unabhängig bei jedem Auftreten ein Halogenatom, Nitrogruppe, Cyanogruppe, C_1-C_{20} Alkylgruppe, C_4-C_{20} Cycloalkylgruppe oder C_6-C_{20} Arylgruppe ist; n und m jeweils unabhängig ganze Zahlen von 0 bis 4 sind; und W eine Bindung, ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine SO_2 Gruppe, ein C_1-C_{20} aliphatischer Rest, C_6-C_{20} aromatischer Rest, C_6-C_{20} cycloaliphatischer Rest oder die Gruppe



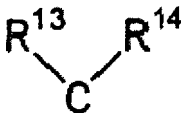
ist, worin R^{13} und R^{14} unabhängig ein Wasserstoffatom, C_1-C_{20} Alkylgruppe, C_4-C_{20} Cycloalkylgruppe oder C_4-C_{20} Arylgruppe sind; oder R^{13} und R^{14} zusammen einen cycloaliphatischen C_4-C_{20} Ring bilden, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere C_1-C_{20} Alkyl-, C_6-C_{20} Aryl-, C_5-C_{21} Aralkyl-, C_5-C_{20} Cycloalkylgruppen oder eine Kombination davon substituiert ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die oligomeren Chlorformiate, welche Wiederholungseinheiten IV umfassen, durch Umsetzung unter Grenzflächenbedingungen von Phosgen mit wenigstens einem Bisphenol hergestellt werden, welches die Struktur V hat



V

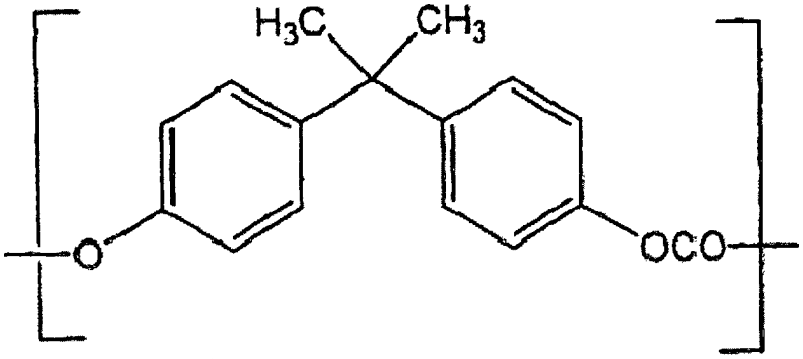
worin R^{12} unabhängig bei jedem Erscheinen ein Halogenatom, Nitrogruppe, Cyanogruppe, C_1-C_{20} Alkylgruppe, C_4-C_{20} Cycloalkylgruppe oder C_6-C_{20} Arylgruppe ist; n und m jeweils unabhängig ganze Zahlen von 0 bis 4 sind; und W eine Bindung, ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine SO_2 Gruppe, ein C_1-C_{20} aliphatischer Rest, C_6-C_{20} aromatischer Rest, C_6-C_{20} cycloaliphatischer Rest oder die Gruppe



ist, worin R^{13} und R^{14} jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, C_1-C_{20} Alkylgruppe, C_4-C_{20} Cycloalkylgruppe oder C_4-C_{20} Arylgruppe sind; oder R^{13} und R^{14} zusammen einen C_4-C_{20} cycloaliphatischen Ring bilden, der gegebenenfalls durch ein oder mehrere C_1-C_{20} Alkyl-, C_6-C_{20} Aryl-, C_5-C_{21} Aralkyl-, C_5-C_{20} Cycloalkylgruppen oder eine Kombination davon substituiert ist.

9. Verfahren zur Herstellung eines aromatischen Polycarbonats, welches Verfahren umfasst:
Schritt (a) das kontinuierliche Einspeisen einer Lösung in einen Strömungsreaktor, die ein oligomeres Chlorformiat umfasst, wobei die Lösung eine Bruttokonzentration an Chlorformiatgruppen hat, eine Gesamtkonzentration an aromatischen Hydroxylgruppen und eine Nettokonzentration an Chlorformiatgruppen, wobei die Nettokonzentration an Chlorformiatgruppen die Differenz zwischen der Bruttokonzentration an Chlorformiatgruppen und der Gesamtkonzentration an aromatischen Hydroxylgruppen ist, wobei die Nettokonzenration der Chlorformiatgruppen einen Wert von größer als 0,04 Mole der Chlorformiatgruppe pro Liter der Lösung hat;
Schritt (b) die kontinuierliche Einspeisung eines Säureacceptors und eines Katalysators in den Strömungsreaktor; und
Schritt (c) die kontinuierliche Entfernung eines Abstroms, welcher ein aromatisches Produktpolycarbonat umfasst.

10. Verfahren zur Herstellung von Bisphenol A Polycarbonat, welches Verfahren umfasst:
Schritt (a) die kontinuierliche Einspeisung einer Methylenchloridlösung in einen Strömungsreaktor, die ein oligomeres Chlorformiat umfasst, wobei die Lösung eine Bruttokonzentration an Chlorformiatgruppen hat, eine Gesamtkonzentration an aromatischen Hydroxylgruppen und eine Nettokonzentration an Chlorformiatgruppen, wobei die Nettokonzentration an Chlorformiatgruppen die Differenz zwischen der Bruttokonzentration an Chlorformiatgruppen und der Gesamtkonzentration an aromatischen Hydroxylgruppen ist, wobei die Nettokonzentration an Chlorformiatgruppen einen Wert zwischen 0,04 und etwa 0,12 Molen Chlorformiatgruppe pro Liter der Lösung hat, wobei das oligomere Chlorformiat Wiederholungseinheiten umfasst, welche die Struktur VII haben



VII

Schritt (b) die kontinuierliche Einspeisung einer Lösung aus Natriumhydroxid und Wasser, und einer Lösung von Triethylaminkatalysator in Methylenchlorid in den Strömungsreaktor;
und
Schritt (c) die kontinuierliche Entfernung eines Abstroms, welcher ein aromatisches Produktpolycarbonat umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen