



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 12 652 T2** 2007.06.14

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 423 245 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 12 652.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/24152**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 756 806.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/020483**

(86) PCT-Anmeldetag: **29.07.2002**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **13.03.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.06.2004**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **21.06.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.06.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **B29B 7/84** (2006.01)

**B29C 47/40** (2006.01)

**B29C 47/60** (2006.01)

**B29C 47/76** (2006.01)

**B29C 47/08** (2006.01)

**C08G 64/40** (2006.01)

**B29K 69/00** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**942066 29.08.2001 US**

(73) Patentinhaber:

**General Electric Co., Schenectady, N.Y., US**

(74) Vertreter:

**Luderschmidt, Schüler & Partner GbR, 65189  
Wiesbaden**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(72) Erfinder:

**WANG, Hua, Clifton Park, NY 12065, US; GOHR,  
Thomas, Eric, Fairport, NY 14450, US**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR ENTWÄSSERUNG UND ENTGASUNG VON POLYMERPULVERN**

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 Entfernung von flüchtigen Bestandteilen, wie z.B. Wasser, und flüchtigen organischen Verbindungen, wie z.B. Lösungsmitteln, aus Polymerpulvern unter Verwendung eines Extruders. Das erfindungsgemäße Verfahren vermeidet übermäßigen Rückfluss von flüchtigen Bestandteilen durch den Extruderzufuhrhals, ein Zustand, der ernsthaft die Durchsatzgeschwindigkeiten einschränkt.

**[0002]** Die Herstellung von verschiedenen Polymeren erfordert häufig einen letztendlichen Trocknungsschritt, um Wasser und andere flüchtige Bestandteile zu entfernen, die in dem Verfahren verwendet wurden, das verwendet wird, um das Polymer herzustellen. In einigen Fällen erfordert das Trocknungsverfahren die Behandlung eines feuchten Polymerpulvers, enthaltend flüchtige Bestandteile, wie z.B. Lösungsmittel oder andere flüchtige Materialien, in einem nachgeschalteten Wirbelschichttrockner (fluidized bed post dryer). Solche Ausrüstung ist häufig groß und kostenintensiv und weist große industrielle Trockner, Stickstoffzufuhrsysteme und Waschsyste (scrubber systems) auf, um unerwünschtes Entkommen von flüchtigen Bestandteilen in die Umwelt zu kontrollieren. Während solche Wirbelschichttrockner typischerweise bei der Reduzierung der Feuchtigkeit und flüchtigen organischen Bestandteilen aus einer Vielzahl von Polymerpulvern wirksam sind, sind Prozesse, welche diese verwenden, relativ langsam und kostenintensiv.

**[0003]** Während des Trocknens von Polymerpulvern können die Trocknungsgeschwindigkeiten von der Teilchengröße und der Teilchengrößenverteilung abhängen. Z.B. haben typische Polycarbonatpulver, die folgend auf die Grenzflächenpolymerisation einer dihydroxyaromatischen Verbindung mit Phosgen isoliert wurden, eine breite Verteilung der Teilchengrößen im Bereich von weniger als 100 Mikrometern bis zu gut oberhalb 1 Millimeter. Die zahlenmittlere Teilchengröße ist typischerweise geringer als 200 Mikrometer. Wenn der Feuchtigkeitsgehalt, der in einem Polymerpulver vorhanden ist, unterhalb eines kritischen Feuchtigkeitsgehaltes fällt, können die Trocknungsgeschwindigkeiten durch die Geschwindigkeiten der Flüssigkeitsdiffusion und des Kapillartransports in den Pulverteilchen begrenzt sein. Demzufolge können die letzten Stufen bei der Trocknung eines Polymerpulvers schwierig sein und lange Trocknungszeiten erfordern. Es wäre daher wünschenswert, Vorrichtungen für die effiziente Entfernung von flüchtigen Bestandteilen aus Polymerpulvern zu entdecken, die nicht die Verwendung von komplexer Ausrüstung, wie z.B. nachgeschalteten Wirbelschichttrocknern erfordert. Insbesondere wäre es wünschenswert, hochwirksame Vorrichtungen für die Entfernung von flüchtigen Bestandteilen aus nassen Polycarbonatpulvern zu entdecken.

**[0004]** Die vorliegende Erfindung stellt ein alternatives Verfahren zur Trocknung von festen Polymerpulvern unter Verwendung eines Entgasungsextruders zur Verfügung, die flüchtige Bestandteile, wie z.B. Wasser und organische Lösungsmittel enthalten. Das Verfahren verwendet Standardausrüstung einer Art, die leicht in typischen Polymerendbearbeitungsanlagen erhältlich ist und kann so angepasst werden, dass andere Arbeitsschritte, die das Polymer betreffen, ebenfalls eingeschlossen sind, wie z.B. Vermischen mit anderen Polymeren, Funktionalisieren durch chemische Reaktion und kontrollierte Molekulargewichtseinstellung. Die vorliegende Erfindung reduziert die Notwendigkeit von Wirbelschichttrocknungs-Arbeitsabläufen und erlaubt die Umsetzung von festen Polymerpulvern, die hohe Gehalte an Wasser enthalten, zu Polymerzusammensetzungen, die im Wesentlichen frei von Wasser sind, in einem einzelnen Extrusionsschritt. Die Entfernung von Wasser aus dem Polymerpulver unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens stellt als einen unerwarteten Vorteil auch die gleichzeitige Entfernung von Verarbeitungslösungsmitteln und Spurenverunreinigungen her, wie z.B. Restmonomer und niedrigmolekulargewichtige Oligomere („Niedrige“), die die Produktcharakteristika beeinträchtigen können, wie z.B. Ablagerungen während des Formens der fertigen Polymerzusammensetzung. Das erfindungsgemäße Verfahren stellt einen einfachen, preiswerten Fortschritt in der Polymertrocknungstechnologie dar und kann Polymerzusammensetzungen ermöglichen, die verbesserte Produkteigenschaften relativ zu Polymerzusammensetzungen haben, die unter Verwendung von herkömmlicher Trocknungstechnologie hergestellt wurden.

**[0005]** Im Gegensatz zur vorliegenden Erfindung, bei der ein Polymerpulver, enthaltend flüchtige Bestandteile, Extrusionsentgasung unterzogen wird, ist die Extrusionsentgasung von Polymeren in Lösung wohl bekannt. Z. B. beschreiben Curry und Brauer in Polymer Devolatilization, R. Albalak Hrsg. Marcel Dekker Inc., S. 345, 1996, die Umsetzung einer Lösung aus hochdichtem Polyethylen in Cyclohexan zu einem festen Polymermaterial, enthaltend etwa 10 Gew.-% Cyclohexan, unter Verwendung eines auf einem Extruder basierenden Verfahrens, aufweisend schnelle Entfernung von Lösungsmittel aus einer überhitzten Lösung des Polymeren in Cyclohexan in einem Extruder, wobei der genannte Extruder für mehrstufiges Einspritzen und Belüften des Abziehhilfsmittels ausgerüstet ist.

**[0006]** Das von Curry und Brauer beschriebene Verfahren ist jedoch auf die Entfernung von wesentlichen Mengen von flüchtigen Substanzen aus polymeren Materialien in Pulverform nicht anwendbar, wie z.B. nasse Polycarbonatpulver, die nachfolgend auf Grenzflächenpolymerisation isoliert wurden. Solche Polycarbonatpulver enthalten typischerweise zwischen 1 und etwa 20 Gew.-% Wasser und zwischen etwa 0,001 und etwa 5 Gew.-% Methylenchlorid. Versuche, solche Pulver unter Verwendung eines Extruders zu entgasen, werden erschwert durch die Tendenz des Dampfes, der erzeugt wird, wenn das Polycarbonatpulver geschert und auf oberhalb seiner Glasübergangstemperatur erwärmt wird, aus dem Zufuhrhals des Extruders „rückwärts hervorzutreten“. Der Dampf verflüssigt das gepulverte Polymermaterial, das in den Zufuhrhals eingebracht wird und verursacht Zufuhrprobleme, wie z.B. Pulver, das aus dem Zufuhrhals entkommt und Pulver, das den Zufuhrhals „überbrückt“. Zufuhrprobleme dieser Art können etwas vereinfacht werden durch die Verwendung von Hilfsvorrichtungen, wie z.B. Schraubenzufuhrstrangpressen (screw feeder stuffers) und Stopfzuführer (crammer feeder). Solche Vorrichtungen sind jedoch häufig unwirksam, da die feinen Pulver, die durch aus dem Extruder entkommenden Dampf vorangetrieben werden, nach wie vor noch aus den Strangpressen und Stopfzuführern entkommen können. Zusätzlich erhöhen solche Hilfsvorrichtungen weiterhin die Kosten und die Komplexität des Arbeitsablaufs.

**[0007]** Eine weitere mögliche Lösung für die oben beschriebenen Zufuhrprobleme ist der Einsatz eines zusätzlichen Schrittes, um das feuchte Pulver zu größeren Teilchen vor dem Einbringen des Pulvers in den Extruder zu verdichten oder agglomerieren. Wiederum erfordert dies bestimmte Ausrüstung für zusätzliche Verfahrensschritte, was in erhöhter Verfahrenskomplexität, höherem Kapital und Arbeitskosten resultiert.

**[0008]** US-Patent 5 232 649 offenbart ein Verfahren, welches die mechanische Kraft der Schrauben in einem Doppelschraubenextruder verwendet, um Wasser und andere flüchtige Stoffe aus einem feuchten Polymermaterial heraus zu quetschen. Das Wasser wird aus dem Polymeren in einem flüssigen Zustand anstelle von Dampf entfernt. Während ein solches Verfahren gut bei polymeren Materialien arbeitet, die niedrige Glasübergangstemperaturen ( $T_g$ ) haben, z.B. Materialien, die  $T_g$ s unterhalb von 100°C haben, ist es nicht anwendbar für die wirksame Entfernung von Wasser und anderen flüchtigen Substanzen aus polymeren Materialien mit höherem  $T_g$ , wie z.B. Polycarbonat, aufgrund ernsthafter Einschränkungen der Durchsatzraten.

**[0009]** US-Patent 5 717 055 offenbart ein Verfahren für die Herstellung von Polycarbonatpellets durch Schmelzkneten eines Polycarbonatpulvers in dem Knetabschnitt eines Extruders, der einen „Schmelzversiegelungs“-Mechanismus aufweist, bestehend aus Schraubenelementen mit umgekehrtem Gewindegang (reverse-flighted screw elements) oder einem Sperring (dam ring). Hochvakuum wird an eine Belüftung stromab der „Schmelzversiegelung“ aufgebracht, um flüchtige Bestandteile zu entfernen. Es ist jedoch wohl bekannt, dass, wenn Schraubenelemente mit umgekehrtem Gewinde (links herum) verwendet werden, der stromaufwärts liegende Schraubenabschnitt vollständig über einen gewissen Bereich gefüllt sein muss, um den Druck zu erzeugen der notwendig ist, um den Abschnitt mit umgekehrtem Gewinde (links herum) zu überwinden (Rauwendaal, *Plastics Formulating & Compounding*, Nov./Dez., 1995). Demzufolge wird Dampf, der in den Schraubenabschnitten erzeugt wird, die dem Abschnitt mit umgekehrtem Gewinde vorangehen, dazu gezwungen, entlang den Schrauben zurück und aus dem Zufuhrhals des Extruders heraus zu fließen. Wiederum verflüssigt der austretende Dampf das gepulverte Polymermaterial, das in den Extruder eingebracht wird und kann Zufuhrprobleme verursachen. Wenn das in den Extruder eingebrachte Polymer eine wesentliche Menge an Wasser und anderen flüchtigen Bestandteilen enthält, muss die Geschwindigkeit des Einbringens des Polymeren beschränkt werden, um die Wirkungen von großen Mengen von Dampf, der durch den Zufuhrhals entkommt, zu vermeiden und lediglich ein Teil des gesamten Drehmoments und der Leistung, die für die Polymerverarbeitung vorhanden ist, wird verwendet. Aus Produktivitätsgründen ist es ein Nachteil, wenn es nicht möglich ist, einen Extruder in der Nähe der Drehmoments- und Leistungsgrenze des Extruders zu betreiben, wie in dem Fall von trockener Pulverkompoundierung.

**[0010]** US-Patent 4 845 193 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat mit kleinen Teilchen, aufweisend Liefern eines feuchten Polycarbonatpulvers mit einem Wassergehalt von 0,5 bis 10 Gew.-% und einem organischen Lösungsmittelgehalt von 0,01 bis 5 Gew.-% in einen belüfteten Extruder. Die Referenz offenbart ein herkömmliches Schraubendesign und die Produktausstoßraten fallen deutlich unterhalb jene, die durch das erfindungsgemäße Verfahren erreicht werden.

**[0011]** Das japanische Patent JP 09 193 230 offenbart ein Verfahren zum Einspritzen von Wasser in geschmolzenes Polycarbonat in der Knetabteilung eines Extruders als Mittel zur Entfernung von flüchtigen Bestandteilen aus dem Polycarbonat. In diesem Fall ist das Polymer jedoch an dem Punkt, an dem das Wasser eingebracht wird, bereits geschmolzen und es wird kein Dampf entlang der Schrauben zu dem Zufuhrhals zurückgezwungen. Das Verfahren ist nicht anwendbar in Fällen, wenn das polymere Material, das extrudiert wer-

den soll, ein Pulver ist, das eine wesentliche Menge an Wasser enthält, wie z.B. ein feuchtes Polycarbonatpulver, enthaltend Methylenchlorid.

**[0012]** Die europäische Patentanmeldung 0 410 650 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyamidprepolymeren durch Einbringen der einzelnen Monomere in einen Extruder, der eine Pulverdichtung aufweist. Die Referenz offenbart nicht das Verfahren der vorliegenden Erfindung.

**[0013]** WO-A-00 07 799 offenbart einen Doppelschraubenextruder zum Kneten von Bestandteilen zu einem geschmolzenen aromatischen Polycarbonat, wobei der Extruder zumindest ein Modul aufweist, bestehend aus einer Kneteinheit, einer Materialabdichteinheit, einer Rückwärtskneteinheit und einer durchgehenden Einheit (full flight unit), die von einer stromaufwärts Seite zu einer stromabwärts Seite hin angebracht ist, sowie ein Verfahren zum Kneten von Bestandteilen zu einem aromatischen Polycarbonat unter Verwendung des oben genannten Extruders. Ein aromatisches Polycarbonat, das einen extrem kleinen Gehalt an fremdem Material hat und frei ist von Verweilverschlechterung, wie z.B. Verfärbung, Vernetzen oder Gelierung wird erhalten, wenn das aromatische Polycarbonat mit verschiedenen Bestandteilen unter Verwendung dieser Apparatur vernetzt wird.

#### KURZE ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0014]** Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Entfernung von flüchtigen Bestandteilen aus einem Polymerpulver zur Verfügung, wobei das genannte Verfahren aufweist: Schritt (A) Einbringen eines Polymerpulvers, aufweisend Wasser, in einen Extruder, wobei der genannte Extruder aufweist:

- (i) einen Pulverförderabschnitt;
- (ii) einen Pulverabdichtungsabschnitt, stromabwärts des genannten Pulverförderabschnitts;
- (iii) einen Knet- und Schmelzabschnitt, stromabwärts des genannten Pulverabdichtungsabschnitts und
- (iv) eine Vakuumentlüftung, stromabwärts des genannten Knet- und Schmelzabschnitts,

**[0015]** Schritt (B) Förderung des Polymerpulvers durch den genannten Pulverabdichtungsabschnitt mit einer Zufuhrgeschwindigkeit und Schraubengeschwindigkeit, die ausreicht, um eine Pulverabdichtung zu erzeugen,

**[0016]** Schritt (C) Erwärmen und Scheren des Polymerpulvers in dem genannten Knet- und Schmelzabschnitt, um eine Polymerschmelze zu bilden, die Wasser aufweist und

**[0017]** Schritt (D) Unterziehen der genannten Polymerschmelze einer Vakuumentlüftung an der genannten Vakuumentlüftung.

**[0018]** Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zum Durchführen eines zweiten Arbeitsschrittes, der das Polymerpulver einbezieht, wie z.B. Vermischen, Compoundieren oder chemische Modifikation während der Extruderentgasung. In einem erfindungsgemäßen Gesichtspunkt weist dieser zweite Arbeitsschritt das Einbringen eines Hydrolysekatalysators in den Extruder während der Extruderentgasung des feuchten Polycarbonatpulvers auf und Bewirken einer kontrollierten Molekulargewichtsreduktion des Polycarbonats. In einem anderen erfindungsgemäßen Gesichtspunkt wird während der Extruderentgasung ein Polymerblend hergestellt.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

**[0019]** [Fig. 1](#) veranschaulicht einen Extruder mit Schraubenelementen, die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren aufgebaut sind, und zeigt die Stellen eines Anfangspulverförderabschnittes, eines Pulverabdichtabschnittes, eines Knet- und Schmelzabschnittes und einer Vakuumentlüftung, die stromabwärts des genannten Knet- und Schmelzabschnitts angebracht ist. [Fig. 2](#) veranschaulicht die Wirkung von Wasser, das während der Extrusionsentgasung vorhanden ist, auf die kontrollierte Molekulargewichtseinstellung von Polycarbonat. [Fig. 3](#) veranschaulicht den Zusammenhang zwischen Polycarbonatmolekulargewicht und Hydroxylendgruppenkonzentration, der bei der kontrollierten Molekulargewichtseinstellung von Polycarbonat beobachtet wird.

#### EINGEHENDE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0020]** Die vorliegende Erfindung kann leichter verstanden werden durch Bezugnahme auf die folgende eingehende Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung und die darin eingeschlossenen Beispiele. In der folgenden Beschreibung und den Ansprüchen, die folgen, wird Bezug genommen auf eine Anzahl von Bezeichnungen, die definiert werden sollen, so dass sie die folgenden Bedeutungen haben: Die

Einzahlformen „ein“, „einer“ und „der/die/das“ schließen Mehrzahlbezüge ein, sofern der Zusammenhang nicht eindeutig etwas anderes vorschreibt.

**[0021]** „Wahlweise“ bedeutet, dass das nachfolgend beschriebene Ereignis oder Umstand eintreten kann oder nicht und dass die Beschreibung Fälle beinhaltet, bei denen das Ereignis eintritt und Fälle, bei denen es dies nicht tut.

**[0022]** So wie hier verwendet bedeutet die Bezeichnung „Polycarbonat“ Polycarbonate, die Struktureinheiten enthalten, die aus einem oder mehreren dihydroxyaromatischen Verbindungen erhalten werden, und schließt Copolycarbonate und Polyestercarbonate ein.

**[0023]** So wie hier verwendet werden Polycarbonate gemäß ihren aufbauenden Bisphenolen benannt, demzufolge werden „Bisphenol A-Polycarbonat“ und „1,1-Bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)cyclohexan-Polycarbonat“ dazu verwendet, Polycarbonate zu bezeichnen, die Struktureinheiten aufweisen, die aus den Bisphenolen „Bisphenol A“ bzw. „1,1-Bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)cyclohexan“ erhalten werden.

**[0024]** „BPA“ ist hier definiert als Bisphenol A oder 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan.

**[0025]** So wie hier verwendet bedeutet die Bezeichnung „Extruderentgasung“ das Entfernen von flüchtigen Bestandteilen, wie z.B. Wasser und Methylenchlorid, aus einem polymeren Material, wie z.B. Polycarbonat, unter Verwendung eines Extruders, aufweisend zumindest eine Vakuumentlüftung, und wird austauschbar mit der Bezeichnung „Extrusionsentgasung“ verwendet.

**[0026]** So wie hier verwendet werden die Bezeichnungen „Doppelschraubenextruder“ und „Zwillingschraubenextruder“ austauschbar verwendet und haben die gleiche Bedeutung.

**[0027]** So wie hier verwendet werden die Bezeichnungen „Knetelement“ und „Knetblock“ austauschbar verwendet und haben die gleiche Bedeutung.

**[0028]** „Katalysatorsystem“, so wie hier verwendet, betrifft den Katalysator oder Katalysatoren, welche die Hydrolyse von Carbonatbindungen in Polycarbonat katalysieren, welches Extruderentgasung in der Gegenwart von Wasser unterliegt.

**[0029]** „Katalytisch wirksame Menge“ betrifft die Menge des Katalysators, bei der katalytische Leistung erreicht wird.

**[0030]** So wie hier verwendet bedeutet die Bezeichnung „Molekulargewichteinstellung“ die Reduktion des Molekulargewichts eines Polymeren durch Katalysator vermittelten Polymerkettenschnitt, wobei die genannte Reduktion des Molekulargewichts während der Extrusion des Polymers auftritt. Molekulargewichteinstellung wird veranschaulicht durch die teilweise Hydrolyse von Polycarbonat, die auftritt, wenn feuchtes Polycarbonat Extrusionsentgasung in der Gegenwart eines Hydrolysekatalysators unterzogen wird.

**[0031]** So wie hier verwendet, bedeutet die Bezeichnung „enthaltend eine wesentliche Menge an Wasser“, dass etwa 1 Gew.-% von Wasser oder mehr enthalten sind. Zum Beispiel wird von einem Polymerpulver, das zwischen etwa 1 und 20 Gew.-% Wasser enthält, gesagt, dass es eine wesentliche Menge an Wasser enthält.

**[0032]** So wie hier verwendet, bedeutet die Bezeichnung „im wesentlichen frei von Wasser“, dass weniger als etwa 0,5 Gew.-% Wasser enthalten sind. Zum Beispiel enthält ein Polycarbonat, das im wesentlichen frei von Wasser ist, weniger als etwa 0,5 Gew.-% Wasser.

**[0033]** So wie hier verwendet, bedeutet die Bezeichnung „feuchtes Polycarbonatpulver“ und „feuchtes Polycarbonat“ Polycarbonatpulver, enthaltend eine wesentliche Menge an Wasser, wie hier definiert.

**[0034]** So wie hier verwendet, bedeutet die Bezeichnung „Olefinpolymer“ Polymere, aufweisend Struktureinheiten, erhalten aus olefinischen Species durch Polymerisation. Das Polymer ABS ist ein Beispiel eines Olefinpolymeren, so wie hier verwendet, darin, dass es ein Polymer darstellt, aufweisend Struktureinheiten, die aus der Polymerisation von olefinischen Species, Acrylnitril, 1,3-Butadien und Styrol, erhalten wurde.

**[0035]** So wie hier verwendet, bedeutet die Bezeichnung „aliphatischer Rest“ einen Rest, der eine Wertigkeit von zumindest 1 hat, aufweisend einen linearen oder verzweigten Bereich von Atomen, der nicht cyclisch ist.

Der Bereich kann Heteroatome, wie zum Beispiel Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff enthalten oder kann ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt sein. Beispiele von aliphatischen Resten beinhalten Methyl, Methylen, Ethyl, Ethylen, Hexyl, Hexamethylen und ähnliches.

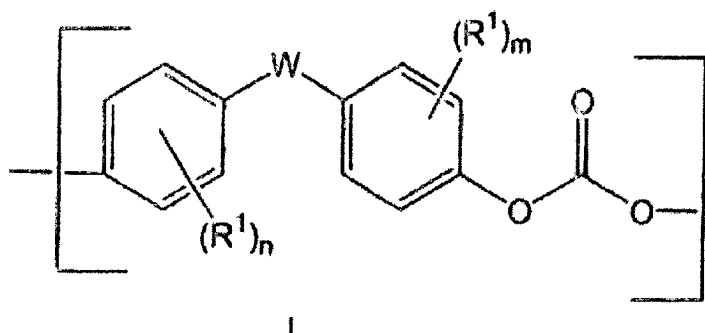
**[0036]** So wie hier verwendet, bedeutet die Bezeichnung „aromatischer Rest“ einen Rest, der eine Wertigkeit von zumindest eins hat, aufweisend zumindest eine aromatische Gruppe. Beispiele von aromatischen Resten beinhalten Phenyl, Pyridyl, Furanyl, Thienyl, Naphthyl, Phenylen und Biphenyl. Die Bezeichnung beinhaltet Gruppen, die sowohl aromatische als auch aliphatische Bestandteile enthalten, zum Beispiel eine Benzylgruppe.

**[0037]** So wie hier verwendet, bedeutet die Bezeichnung „cycloaliphatischer Rest“ einen Rest mit einer Wertigkeit von zumindest eins, aufweisend einen Bereich von Atomen, der cyclisch, aber nicht aromatisch ist. Der Bereich kann Heteroatome wie zum Beispiel Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff enthalten oder kann ausschließlich aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt sein. Beispiel für cycloaliphatische Reste beinhalten Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Tetrahydrofuranyl und ähnliches.

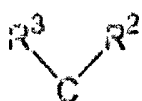
**[0038]** Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren für die Entfernung von flüchtigen Bestandteilen, die in Polymerpulvern vorhanden sind, zur Verfügung. Es wurde gefunden, dass das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere geeignet ist, wenn Polymerpulver eine wesentliche Menge an Wasser enthält, zum Beispiel zwischen etwa 1 Gew.-% und etwa 20 Gew.-% Wasser.

**[0039]** Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein Polymerpulver, das Wasser und wahlweise ein oder mehrere andere flüchtige Bestandteile enthält, wie zum Beispiel ein oder mehrere Lösungsmittel, in einen Extruder eingebracht, aufweisend einen Pulverförderabschnitt, einen Pulverabdichtabschnitt, der sich stromab des genannten Pulverförderabschnittes befindet, einen Knet- und Schmelzabschnitt, der sich stromab des genannten Pulverabdichtabschnittes befindet und eine Vakuumentlüftung, die sich stromab des genannten Knet- und Schmelzabschnittes befindet. Das Polymerpulver kann ein einzelnes Polymer, zum Beispiel Bisphenol A-Polycarbonat aufweisen, oder das Polymerpulver kann eine Mischung aus Polymeren, zum Beispiel einen Blend aus Bisphenol A-Polycarbonat mit einem Olefinpolymeren, wie zum Beispiel ABS, aufweisen. Polymerpulver, die unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens „entgast“ werden können, beinhalten Polycarbonate, Polyphenylenether, Polyamide, Polyester, Polyimide, Polyetherimide, Polyethersulfone, Olefinpolymere, sowie Mischungen davon. Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere gut geeignet für die Entfernung von flüchtigen Bestandteilen aus Polycarbonaten. Typischerweise beinhaltet das Polymerpulver, welches der Extruderentgasung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren unterzogen wird, zwischen etwa 1 und etwa 20 Gew.-% Wasser und zwischen etwa 0,001 und etwa 5 Gew.-% organisches Lösungsmittel.

**[0040]** Polycarbonatpulver, die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden können, um Polycarbonatzusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die reduzierte Gehalte von flüchtigen Bestandteilen, folgend auf die Extrusionsentgasung aufweisen, beinhalten Polycarbonate, aufweisend Wiederholungseinheiten mit Strkturereinheiten I



wobei  $R^1$  unabhängig voneinander 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 voneinander ganze Zahlen von 0-4 sind und W eine Bindung, ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine  $SO_2$ -Gruppe, ein  $C_1$ - $C_{20}$  aliphatischer Rest, ein  $C_6$ - $C_{20}$  aromatischer Rest, ein  $C_6$ - $C_{20}$  cycloaliphatischer Rest oder die Gruppe



ist, wobei  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom,  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylgruppe,  $C_1$ - $C_{20}$  Cycloalkylgruppe

pe oder C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> Arylgruppe sind, oder R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> zusammen einen C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> cycloaliphatischen Ring bilden, der wahlweise durch eine oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> Aryl, C<sub>5</sub>-C<sub>21</sub> Aralkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> Cycloalkylgruppen oder eine Kombination davon substituiert ist. Bisphenol A-Polycarbonat ist bevorzugt.

**[0041]** Polycarbonate, die Wiederholungseinheiten mit Struktur I aufweisen, werden typischerweise hergestellt durch die Grenzflächenpolymerisationsreaktion von einem oder mehreren Bisphenolen mit Phosgen in der Gegenwart eines Säureakzeptors, wie zum Beispiel Natriumhydroxid, und eines Phasentransferkatalysators, wie zum Beispiel einem quaternären Ammoniumsalz. Bisphenole, die für die Verwendung bei der Herstellung von Polycarbonaten geeignet sind, die Wiederholungseinheiten mit Struktur I aufweisen, beinhalten Bisphenol A, 2,2-Bis(4-hydroxy-3-methylphenyl)propan, 2,2-Bis(3-chlor-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 und 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan. Bisphenol A ist typischerweise bevorzugt.

**[0042]** Der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Extruder kann jeder Extruder sein der dazu fähig ist, eine Pulverdichtung zu erzeugen, durch die Pulver in zumindest einen Schmelz- und Knetabschnitt gefördert werden kann und dann zu zumindest einer Vakuumentlüftung. Der Extruder gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hat anfangs einen Förderabschnitt, der dazu fähig ist, schnell Polymerpulver in einen stromabwärts liegenden Pulverabdichtungsabschnitt zu liefern. Die Förderwirkung der Schraubenelemente zusammen mit der kontinuierlichen Lieferung von Polymerpulver auf der stromaufwärts liegenden Seite der Pulverdichtung zwingt das Pulver auf der Stromabseite der Pulverdichtung weiter stromab entlang des Extruderschraubenkanals in zumindest einen Knet- und Schmelzabschnitt und zu zumindest einer Vakuumentlüftung. Diese Bewegung des Polymerpulvers durch den Pulverabdichtungsabschnitt wird als „Befördern des Polymerpulvers durch den Polymerabdichtungsabschnitt“ bezeichnet. Der Extruder gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren kann zum Beispiel ein corotierender, innenmischender Doppelschraubenextruder (co-rotating, intermeshing double screw extruder), ein gegenläufig rotierender, nicht ineinander greifender Doppelschraubenextruder (counter-rotating, non-intermeshing double screw extruder), ein hin- und hergehender Einschraubenextruder (single screw reciprocating extruder) oder ein nicht hin- und hergehender Einschraubenextruder (single screw non-reciprocating extruder) sein.

**[0043]** In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform weist der Extruder einen nicht erwärmten Pulverzufuhrabschnitt und einen erwärmten Pulverförderabschnitt auf. Die Temperatur des erwärmten Pulverförderabschnitts wird so kontrolliert, dass das Polymerpulver in dem genannten Pulverförderabschnitt nicht zum Schmelzen gebracht wird. Der Pulverförderabschnitt weist Schraubenelemente auf, die dazu fähig sind, schnell Polymerpulver in einen stromab liegenden Pulverabdichtungsraum zu liefern. Förderabschnittsschraubenelemente werden durch Schraubenelemente verkörpert, die eine relativ weite Steigung haben und die vorwärts gewunden sind. Der Pulverabdichtungsabschnitt ist typischerweise direkt stromab des Pulverförderabschnittes angebracht und weist Schraubenelemente auf, die den Stromabwärtsfortschritt des Pulvers ausreichend verzögern, um eine Pulverabdichtung zu erzeugen, die aber nicht die Bewegung des Polymerpulvers quer durch die genannte Pulverdichtung verhindern. Die Pulverdichtung weist dicht gepacktes Polymerpulver in einem vollständig gefüllten Anteil des Schraubenkanals auf. Typische Schraubenelemente des Pulverabdichtungsabschnitts beinhalten eng steigende Schraubenelemente und zylindrische Schraubenelemente, so wie jene, wie sie in *Plastics Compounding D. Todd*, Herausgeber, Hanser, S. 195, 1998 beschrieben sind. Stromabwärts des Pulverabdichtungsabschnitts befindet sich zumindest ein Knet- und Schmelzabschnitt, in dem das Polymerpulver, das Wasser aufweist, zu einer Polymerschmelze umgeformt wird. Typischerweise gewährleistet der Knet- und Schmelzabschnitt die Anwendung von extern zur Verfügung gestellter Wärme, sowie jene, die durch Scherung erzeugt wird. Die Schmelztemperatur ist somit typischerweise höher als die Solltemperatur des Gehäuses, in dem sich der Knet- und Schmelzabschnitt befindet. Typische Schraubenelemente, die in einer Knet- und Schmelzzone verwendet werden, beinhalten vorwärts und rückwärts gewundene Knetblöcke. Flüchtige Bestandteile, die in dem Polymerpulver vorhanden sind, werden aufgrund der Gegenwart der Pulverabdichtung daran gehindert, stromaufwärts entlang des Schraubenkanals aus dem Knet- und Schmelzabschnitt zu wandern, welche die Stromaufwärtsbewegung von Dampf oder anderen tüchtigen Bestandteilen blockiert.

**[0044]** Der Extruder weist typischerweise zwischen etwa 5 und etwa 10 Zylinder auf. In Fällen, wenn der Extruder einen einzelnen Zylinder aufweist, hat der Extruder typischerweise ein Längen-zu-Durchmesser-Verhältnis (L/D-Verhältnis) von zwischen etwa 20 und etwa 60. Längere Extruder, wie jene, die mehr Zylinder haben oder einfach ein größeres L/D-Verhältnis, wie in dem Fall von Einzylinderextrudern, sind häufig besser geeignet für das Einbringen von zusätzlichen Schmelzknetabschnitten und Vakuumentlüftungen. Längere Extruder können in manchen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung einen höheren Grad an Entfernung von flüchtigen Bestandteilen aus dem Polymerpulver, das der Extrusionsentgasung unterzogen wird, zur Verfü-

gung stellen.

**[0045]** Der Extruder, der für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet wird, weist typischerweise sowohl erwärmte als auch nicht erwärmte Abschnitte auf. Daher können der Pulverförderabschnitt und Pulverabdichtungsabschnitte ungeheizt sein, oder, falls geheizt, werden sie auf eine Temperatur erhitzt, bei der kein ausreichender Wärmetransfer vorhanden ist, um das vorhandene Polymerpulver zu schmelzen. Erwärmte Abschnitte beinhalten Knet- und Schmelzabschnitte, Schmelzförderabschnitte stromabwärts des Pulverabdichtungsabschnitts und vakuumbelüftete Abschnitte. Typischerweise haben die erwärmten Abschnitte „Soll“-Temperaturen in einem Temperaturbereich zwischen etwa 100°C und etwa 400°C, vorzugsweise zwischen etwa 150°C und etwa 350°C. Typischerweise ist die Schmelztemperatur des Polymermaterials in dem Extruder etwas höher als die Extrudersolltemperatur und ist in einem Bereich zwischen etwa 200°C und etwa 450°C, vorzugsweise zwischen etwa 300°C und etwa 370°C.

**[0046]** Der Extruder wird bei einer Zufuhrgeschwindigkeit und einer Schraubengeschwindigkeit betrieben, die ausreichend ist, um eine Pulverabdichtung zu erzeugen, und zusätzlich werden die Zufuhrgeschwindigkeit und die Schraubengeschwindigkeit so kontrolliert, dass die maximale Extruderleistungsausnutzung die möglich ist zur Verfügung gestellt wird, vorbehaltlich normaler Betriebseinschränkungen, wie zum Beispiel der maximalen Schmelztemperatur, der ein Polymermaterial ohne dass es einem Abbau unterliegt unterzogen werden kann. Extruderleistungsausnutzung ist abhängig sowohl von Extruderdrehmoment als auch Schraubengeschwindigkeit. In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform liegt die Extruderleistungsausnutzung in einem Bereich zwischen etwa 50 und etwa 100%, vorzugsweise zwischen etwa 80 und etwa 95% der maximalen verfügbaren Leistung. Die Schraubengeschwindigkeit ist typischerweise in einem Bereich zwischen etwa 50 und etwa 100% der maximal erreichbaren Schraubengeschwindigkeit. Die maximal erreichbare Schraubengeschwindigkeit variiert von Maschine zu Maschine, liegt aber typischerweise in einem Bereich zwischen etwa 200 und etwa 1200 Umdrehungen pro Minute (Upm), und in einer erfindungsgemäßen Ausführungsform ist die Schraubengeschwindigkeit zwischen etwa 300 und etwa 600 Upm.

**[0047]** Der Extruder, der für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet wird, weist zumindest eine Vakuumentlüftung auf, die sich stromabwärts von zumindest einem Knet- und Schmelzabschnitt befindet, der sich wiederum stromabwärts des Pulverabdichtungsabschnitts befindet. Die Vakuumentlüftung wird vorzugsweise bei einem Druck zwischen etwa 1333 Pa und 100 kPa (1 und etwa 750 torr) und bevorzugt in einem Bereich zwischen etwa 133,3 Pa und 66,7 kPa (1 und etwa 500 torr) betrieben. Das aufgebrachte Vakuum stellt eine Antriebskraft für den Stromabwärtsfluss von in den stromaufwärts liegenden Knet- und Schmelzabschnitten erzeugtem Dampf zur Verfügung.

**[0048]** In erfindungsgemäßen Ausführungsformen, bei denen der Extruder eine Mehrzahl von Vakuumentlüftungen aufweist, ist es allgemein bevorzugt, dass der Extruder in einer Art und Weise betrieben wird, so dass ein wesentlicher Anteil der flüchtigen Bestandteile, die in dem Ausgangspolymerpulver vorhanden sind, durch die erste Vakuumentlüftung entfernt wird, auf die sie folgend auf das Kneten und Schmelzen des Polymerpulvers in einem ersten Knet- und Schmelzabschnitt treffen. Die an der genannten ersten Vakuumentlüftung entfernte Menge an den flüchtigen Bestandteilen kann durch Kontrolle der Zufuhrgeschwindigkeit des Polymerpulvers, das Schraubendesign, Extruderbetriebsparameter, wie zum Beispiel Schraubengeschwindigkeit und Temperatur, sowie dem Druck, bei dem die erste Vakuumentlüftung betrieben wird, kontrolliert werden. Die Entfernung von „einem wesentlichen Anteil der flüchtigen Bestandteile“ an der ersten Vakuumentlüftung bedeutet, dass zumindest etwa 50%, vorzugsweise zumindest etwa 80%, der flüchtigen Bestandteile des Ausgangspolymerpulvers über die erste Vakuumentlüftung stromabwärts des ersten Knet- und Schmelzabschnitts entfernt werden. In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform weist die „erste Vakuumentlüftung“ zwei oder mehr Vakuumentlüftungen auf, die im Tandem betrieben werden, zum Beispiel wie in den Beispielen 1 bis 4, wobei die Vakuumentlüftungen an den Zylindern 5 und 6 im Tandem betrieben werden.

**[0049]** Typischerweise ist der Extruder gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einer Vielzahl von Knet- und Schmelzabschnitten und Vakuumentlüftungen ausgerüstet. Typischerweise folgt auf die Pulverabdichtung ein stromabwärts liegender Knet- und Schmelzabschnitt, wobei auf den genannten stromabwärts liegenden Knet- und Schmelzabschnitt zumindest eine Vakuumentlüftung folgt, wobei auf die genannte Vakuumentlüftung ein oder mehrere zusätzliche Knet- und Schmelzabschnitten und eine oder mehreren zusätzlichen Vakuumentlüftungen folgen, die sich stromabwärts entlang des Extruders befinden. Der Extruder kann mit einem oder mehreren Schmelzabdichtungsabschnitten stromabwärts der ersten Vakuumentlüftung ausgerüstet sein. Die zusätzlichen Vakuumentlüftungen dienen dazu, flüchtige Bestandteile zu entfernen, die nicht durch die erste Vakuumentlüftung entfernt wurden. Typischerweise werden die zusätzlichen Vakuumentlüftungen bei einem Druck betrieben, der niedriger ist als der Druck, bei dem die erste Vakuumentlüftung betrieben wird. Der Druck,



bei dem die genannten zusätzlichen Vakuumbelüftungen betrieben werden, ist typischerweise in einem Bereich zwischen etwa 133,3 Pa und 66,7 kPa (1 und etwa 500 Torr), vorzugsweise zwischen etwa 133,3 Pa und 33,3 kPa (1 und etwa 250 Torr). In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform weist der Extruder zumindest eine zusätzliche Vakuumentlüftung zusätzlich zu der ersten Vakuumentlüftung auf wobei sich die genannte zusätzliche Vakuumentlüftung stromabwärts der genannten ersten Vakuumentlüftung befindet, die genannte zusätzliche Vakuumentlüftung bei einem Druck zwischen etwa 133,3 Pa und 66,7 kPa (1 und etwa 500 Torr), vorzugsweise zwischen etwa 133,3 Pa und 33,3 kPa (1 und etwa 250 Torr) betrieben wird. Das in dem Extruder vorhandene geschmolzene Polymer zwischen der ersten und zweiten Vakuumentlüftung wird als die teilweise entgaste Polymerschmelze bezeichnet.

**[0050]** In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform wird das geschmolzene Polymer, wenn einmal ein wesentlicher Anteil der flüchtigen Bestandteile an der ersten Vakuumentlüftung entfernt wurde, zusätzlicher Knetung und Mischung in zumindest einem zusätzlichen Schmelz- und Knetabschnitt unterzogen, stromabwärts der genannten ersten Vakuumentlüftung. Der zusätzliche Schmelzknetabschnitt kann vorwärts gewundene Schraubenelemente (forward flighted screw elements), Schraubenelementen mit umgekehrtem Gewindegang (reverse flighted screw elements), neutrale Schraubenelemente (neutral screw elements), Sperringe (dam rings), Verteilungsmischelemente, wie z.B. TMEs (Turbinenmischelemente) und ZMEs ("Zahnmisch"elemente) oder Kombinationen daraus aufweisen. TMEs und ZMEs sind erhältlich von Werner & Pfleiderer Corporation. Die Verwendung von zweiten Knetabschnitten aus Schraubenelementen mit umgekehrtem Gewindegang, neutralen Schraubenelementen, Sperringen oder Kombinationen davon resultiert typischerweise in der Bildung einer Schmelzdichtung. Der Extruder kann für mehrstufige Abziehhilfsmittleinspritzung (multistage stripping agent injection) und Entlüftung an Orten stromabwärts der genannten Schmelzdichtung ausgerüstet sein, um die Entfernung von hartnäckigen flüchtigen Bestandteilen, die vorhanden sein können, zu vereinfachen. Hartnäckige flüchtige Bestandteile werden beispielhaft veranschaulicht durch Restmonomere, wie zum Beispiel Bisphenol A, und hochsiedende Nebenprodukte, die während der Herstellung des Polymermaterials gebildet wurden, zum Beispiel Diphenylcarbonat, das als ein Nebenprodukt während der Grenzflächenherstellung von Bisphenol A-Polycarbonat unter Verwendung von Phenol als Endverkappungsmittel gebildet wurde.

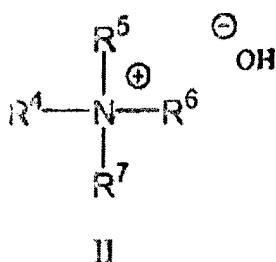
**[0051]** Additive, wie zum Beispiel Flammenschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtstabilisatoren, Pigmente, Farbstoffe, Füller, Weichmacher, Schlagzähmodifizierer u.ä. können während des Extrusionsentgasungsprozesses zugegeben werden. Diese werden vorzugsweise stromabwärts der ersten Vakuumentlüftung in die Polymerschmelze eingebracht, um den Verlust der genannten Additive durch die genannte erste Vakuumentlüftung zu minimieren. Zusätzlich können andere Polymerharze, wie zum Beispiel das Olefinpolymer ABS, der Polyester PBT u.ä. in den Extruder eingebracht werden, um Polymerblends zu erhalten.

**[0052]** Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders geeignet für die Entfernung von flüchtigen Bestandteilen, die in feuchtem Polycarbonatpulver vorhanden sind, das folgend auf die Grenzflächenpolymerisation von Bisphenol A und Phosgen isoliert wird, kann jedoch auch für die Entfernung von flüchtigen Bestandteilen, die in anderen Polymerpulvern vorhanden sind, verwendet werden. Zum Beispiel bezieht sich das erfindungsgemäße Verfahren auf die Entfernung von flüchtigen Bestandteilen aus Polymerpulvern, die eine wesentliche Menge an flüchtigen Substanzen enthalten, zum Beispiel Polyphenylenetherpulver, die aus einem Lösungsmittel wie zum Beispiel Toluol oder einem Nichtlösungsmittel wie zum Beispiel Methanol isoliert werden, und von etwa 1 bis etwa 20 Gew.-% restliches Lösungsmittel oder Nichtlösungsmittel enthalten.

**[0053]** Wie erwähnt kann in einer Ausführungsform die vorliegende Erfindung so angepasst werden, dass andere Arbeitsabläufe, die das Polymerpulver betreffen, wie zum Beispiel Vermischen mit anderen Polymeren, Funktionalisieren durch chemische Reaktion und kontrollierte Molekulargewichtseinstellung, enthalten sein können. Im Falle der kontrollierten Molekulargewichtseinstellung wäre es wünschenswert, eine Vielzahl von niedriger molekulargewichtigen Polycarbonaten aus einem einzelnen Polycarbonat mit hohem Molekulargewicht herzustellen. Polycarbonat wurde kontrollierter Molekulargewichtsreduktion durch Extrusion von trockenem Polycarbonatpulver in der Gegenwart eines Hydrolysekatalysators wie zum Beispiel Tetrabutylphosphoniumhydroxid unterzogen. Ein geringe Menge an Wasser wird in den Extruder eingebracht, um geeignete Geschwindigkeiten von Hydrolyse zu erreichen und dabei niedrig molekulargewichtiges Polycarbonat zu erhalten. Das Verfahren muss sorgfältig kontrolliert werden, so dass das Polycarbonat sowohl das gewünschte Molekulargewicht als auch eine enge Molekulargewichtsverteilung erhält.

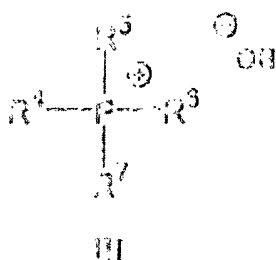
**[0054]** Extrusionsentgasung von Feuchtem Polycarbonat gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren in der Gegenwart von zumindest einem Hydrolysekatalysator, wie zum Beispiel Tetrabutylammoniumhydroxid, Tetrabutylphosphoniumhydroxid oder einer Mischung davon, resultiert in einer kontrollierten Einstellung des Polycarbonatmolekulargewichts nach unten. Der Grad, bis zu dem das Polycarbonatmolekulargewicht abgebaut

wird, ist eine Funktion der Menge des eingesetzten Katalysators. Obwohl jede chemische Verbindung oder Mischung von Verbindungen, die die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Carbonateinheiten erhöht, eingesetzt werden kann, sind quaternäre Ammoniumsalze, quaternäre Phosphoniumsalze und Mischungen daraus besonders wirksame Katalysatoren für die kontrollierte Molekulargewichtseinstellung von Polycarbonat während der Extruderentgasung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren. Geeignete Hydrolysekatalysatoren beinhalten quaternäre Ammoniumhydroxide mit Struktur II



wobei jedes  $R^4$ - $R^7$  unabhängig voneinander ein  $C_1$ - $C_{20}$  Alkylrest,  $C_4$ - $C_{20}$  Cycloalkylrest oder ein  $C_4$ - $C_{20}$  Arylrest ist. Geeignete quaternäre Ammoniumhydroxide beinhalten Tetramethylammoniumhydroxid, Tetrabutylammoniumhydroxid, Phenyltrimethylammoniumhydroxid u.ä.

**[0055]** Geeignete Hydrolysekatalysatoren beinhalten auch quaternäre Phosphoniumhydroxide mit Struktur III



wobei  $R^4$ - $R^7$  wie in Struktur II definiert sind. Geeignete quaternäre Phosphoniumkatalysatoren beinhalten Tetramethylphosphoniumhydroxid, Tetrabutylphosphoniumhydroxid, Decyltrimethylphosphoniumhydroxid, Phenyltrimethylphosphoniumhydroxid u.ä.

**[0056]** Typischerweise liegt die Menge an Hydrolysekatalysator, der bei der kontrollierten Molekulargewichtseinstellung von Polycarbonat verwendet wird, in einem Bereich zwischen etwa 10 und etwa 300, vorzugsweise zwischen etwa 25 und etwa 50 je Million, basierend auf dem Gewicht des feuchten Polycarbonats, das in den Extruder eingebracht wird. Der Katalysator kann mit dem feuchten Polycarbonatpulver vorvermischt werden oder unabhängig von dem Polycarbonat über den Zufuhrhals oder an einem anderen Punkt entlang des Extruders zugegeben werden.

**[0057]** Obwohl dieser Gesichtspunkt des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet werden kann, um die kontrollierte Hydrolyse zu bewirken und damit die kontrollierte Molekulargewichtsreduktion von jedem Polycarbonat, zum Beispiel Polycarbonate, aufweisend Struktureinheiten I, ist das Verfahren besonders gut geeignet zur Kontrolle der Molekulargewichtsreduktion von Bisphenol A-Polycarbonat. Bei Polycarbonaten, die kontrollierter Molekulargewichtsreduktion gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren unterzogen wurden, wird gefunden, dass sie weniger als etwa 0,5 Gew.-% Wasser aufweisen. Polycarbonate, die Methylenchlorid aufweisen, bevor sie kontrollierter Molekulargewichtsreduktion während des Extruderentgasungsverfahrens unterzogen wurden, ergeben geringer molekulargewichtige Polycarbonate bei Extruderentgasung in der Gegenwart eines Hydrolysekatalysators gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren und enthalten weniger als etwa 1 Teil je Million Methylenchlorid.

**[0058]** In einem anderen erfindungsgemäßen Gesichtspunkt wird ein Polymerpulver, aufweisend Wasser und wahlweise eine oder mehrere flüchtige organische Verbindungen, in einen Extruder zusammen mit zumindest einem zusätzlichen Polymer eingebracht, wobei der genannte Extruder gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren ausgerüstet ist. Zum Beispiel kann ein feuchtes Polycarbonatpulver aus Struktureinheiten I, etwa 10 Gew.-% Wasser und etwa 100 Teile je Million Methylenchlorid zusammen mit einem zusätzlichen Polymer in einen Extruder eingebracht werden, der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren ausgerüstet ist, und Extruderentgasung unterzogen werden. Die aus dem Extruder gewonnene polymere Zusammensetzung enthält weniger als etwa 0,5 Gew.-% Wasser. Die gewonnene Polymerzusammensetzung kann ein mischbarer Poly-

merblend, ein teilweise mischbarer Polymerblend oder eine hochphasenseparierte Polymermischung sein.

**[0059]** Das zusätzliche Polymer, das während des Extruderentgasungsverfahrens eingebracht wird, kann selbst Wasser und ein oder mehrere flüchtige organische Verbindungen aufweisen oder kann im Wesentlichen frei von Wasser sein und lediglich sehr geringe Gehalte an flüchtigen Organika enthalten. Das zusätzliche Polymer kann eines oder mehr aus Polycarbonaten, Polyphenylenethern, Polyamiden, Polyestern, Polyimiden, Polyetherimiden, Polyethersulfonen, Olefinpolymeren oder Mischungen daraus sein. In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform ist das zusätzliche Polymer ein Polycarbonat, aufweisend Struktureinheiten I. In einer alternativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das zusätzliche Polymer ein Olefinpolymer, zum Beispiel Acrylnitril-Butadien-Styrol-Kautschuk (ABS).

**[0060]** [Fig. 1](#) veranschaulicht einen 10-Zylinder-Extruder, ausgerüstet gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren. Der Abwärtspfeil zeigt den Punkt des Einbringens des Polymerpulvers. Aufwärtspfeile zeigen die Position von Vakuumentlüftungen und wahlweise Ventilen in die Atmosphäre. In [Fig. 1](#) ist die Entlüftung am Zylinder 3 eine Entlüftung in die Atmosphäre, wohingegen jene an Zylinder 5, 6 und 9 Vakuumentlüftungen sind. Schraubenelemente, aufweisend den Pulverförderabschnitt, Pulverabdichtabschnitt, Knet- und Schmelzabschnitte, Schmelzförderabschnitt, Schmelzknetabschnitt und Schmelzdichtabschnitt, werden unter Verwendung der herkömmlichen Kurzschriftschreibweise für Extruderschraubenelemente gekennzeichnet. [Fig. 1](#) wird in größerem Detail im Beispielabschnitt unten diskutiert.

### Beispiele

**[0061]** Die folgenden Beispiele werden aufgeführt, um den Durchschnittsfachmann mit einer eingehenden Beschreibung auszurüsten, wie die hier beanspruchten Verfahren bewerte werden und sind nicht dazu gedacht, den Umfang dessen, was die Erfinder als ihre Erfindung betrachten, einzuschränken. Wenn nicht anders angegeben, sind Teile in Gewicht und Temperatur in °C. Schraubenelemente werden bezeichnet unter Verwendung der herkömmlichen (Werner und Pfleiderer) Kurzschriftschreibweise. In den Beispielen und Vergleichsbeispielen die folgen, betrifft, sofern nicht anders angegeben, die Bezeichnung Polycarbonat Bisphenol A-Polycarbonat. Zufuhrgeschwindigkeiten geben das Gewicht des aktuell in den Extruder eingebrachten Materials wieder. Für feuchtes Polycarbonatpulver bedeutet dies das Gewicht je Stunde eingebrachtes Polycarbonat und Wasser. Zufuhrgeschwindigkeiten und „Durchsatzgeschwindigkeiten“ können austauschbar bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden, da nur ein geringer oder kein Verlust an Polymerpulver besteht, das in den Extruder eingebracht wird.

### Beispiele 1 bis 4 und Vergleichsbeispiele 1 bis 3

**[0062]** In Beispielen 1 bis 4 und Vergleichsbeispielen 1 bis 3 wird ein Werner & Pfleiderer 58 mm corotierender, ineinandergreifender 10-Zylinder-Zwillings-schraubenextruder (ZSK-58 Mega Compounder), der 3 Vakuumentlüftungen und eine Entlüftung in die Atmosphäre besitzt, eingesetzt. Ein Extruder, der dazu fähig ist, mit hohem spezifischem Drehmoment und hoher Leistung zu arbeiten, wie der ZSK-58 Mega Compounder, kann vorteilhaft bei der Erzeugung einer Pulverdichtung verwendet werden. Der Extruder wird mit 10 Zylindern (barrels) und Abstandsstücken (spacers) ausgerüstet, um 11 zylindrische Wellen (barrel shafts) aufzunehmen. Zylinder 1 ist ein 6-Durchmesser-Zufuhrzylinder (6 diameter feed barrel), in den feuchtes Polycarbonatpulver eingebracht wird. Stabilisator und wahlweise Farbkonzentrate werden in Zylinder 7 über eine ZSB-40-Seitenzufuhr (side feeder) eingebracht. Zylinder 3 (der sich zwischen Durchmesser 13 bis 16 befindet) wird mit Atmosphärendruck über eine Entlüftungspresse (vent stuffer) belüftet. Zylinder 5 und 6 (die sich zwischen Durchmessern 21-28 befinden) und Zylinder 9 (der sich zwischen Durchmessern 37-40 befindet) sind mit Vakuumentlüftungen ausgerüstet. Dampf aus den stromabwärts liegenden Entlüftungen wird unter Verwendung eines Wärmeaustauschers kondensiert.

**[0063]** Polycarbonatharzpulver, aufweisend zwischen etwa 8 und etwa 12 Gew.-% Wasser, werden als Rohmaterialien verwendet. Der Extruder wird in 9 Heizzonen mit dem folgenden Solltemperaturprofil unterteilt: 220°C (Zone 1, Zylinder 2), 265°C (Zone 2, Zylinder 3), 275°C (Zone 3, Zylinder 4), 290°C (Zone 4, Zylinder 5), 295°C (Zone 5, Zylinder 6), 295°C (Zone 6, Zylinder 7), 300°C (Zone 7, Zylinder 8), 300°C (Zone 8, Zylinder 9), 305°C (Zone 9, Zylinder 10), 305°C (Düse). Die Polymerschmelztemperatur ist in einem Bereich zwischen etwa 300°C und etwa 400°C. Die Extruderschrauben sind wie in [Fig. 1](#) gezeigt ausgebildet. Die Extruderschraubenausführung weist einen Förderabschnitt, bestehend aus anfänglich sechs 110/55 SK unterschrittenen Schraubenelementen (undercut screw elements) in Zylinder 1 auf um die Zufuhr des Polycarbonatpulvers zu vereinfachen. Der Förderabschnitt beinhaltet zusätzliche Schraubenelemente, die von den anfänglichen sechs Elementen auf reguläre, nicht unterschneidende 80/80-Elemente (regular non-undercut) „übergehen“.

Der Pulverabdichtungsabschnitt besteht aus vier 80/80-Elementen und drei 60/60 eng steigenden (narrow pitch) Elementen, die sich zwischen Zylindern 3 und 4 befinden. Auf die Pulverabdichtzone folgt ein Knet- und Schmelzabschnitt in Zylinder 4, bestehend aus zwei 45/5/30-Knetblöcken, einem 45/5/30-LH umgekehrt steigenden (reverse pitched) Knetblock, einem 45/5/30-Knetblock und einem 45/5/30-LH umgekehrt steigenden Knetblock. Ein signifikanter Anteil des feuchten Pulvers wird in diesem Knet- und Schmelzabschnitt geknetet und geschmolzen. Der freigesetzte Dampf, wenn das Polycarbonat oberhalb seiner Glasübergangstemperatur geschert und erhitzt wird, wird durch die Vakuumentlüftungen, die sich an den Zylindern 5 und 6 befinden, entlüftet.

**[0064]** Die Vakuumentlüftungen an Zylindern 5 und 6 werden typischerweise im Tandem bei einem Druck zwischen etwa 350 und etwa 500 Torr betrieben. Das meiste in dem Polymer anfänglich vorhandene Wasser wird durch die an Zylindern 5 und 6 befindlichen Vakuumentlüftungen entfernt. Hinter den Vakuumentlüftungen an Zylindern 5 und 6 passiert die Polymerschmelze eine Schmelzdichtung, gebildet von 40/5/60 und 90/5/30 neutralen Knetelementen, die sich zwischen Durchmessern 27 und 28 befinden (die Abstandshalter zwischen Zylindern 6 und 7). Wahlweise können Stabilisator und Farbkonzentrate über eine ZSB-40-Seitenzufuhr in Zylinder 7 eingebracht werden (der sich zwischen Durchmessern 29 und 32 befindet). Zwei Turbinenmischelemente (TMEs) und das neutrale 90/5/30-Knetelement vereinfachen Vermischen und Bilden einer Schmelzdichtung. Eine zusätzliche Vakuumentlüftung befindet sich an Zylinder 9 und wird bei einem Druck unterhalb etwa 200 Torr betrieben. Das in [Fig. 1](#) gezeigte Schraubendesign wird in den Beispielen 1 bis 4 verwendet.

**[0065]** In Beispielen 1 bis 4 und Vergleichsbeispielen 1 bis 3 wird der Extruder bei zwischen etwa 600 und etwa 1.000 Upm betrieben und bei zwischen etwa 40 und etwa 90% des maximalen Drehmoments. Die Daten in Tabelle 1 zeigen, dass das Pulverdichtungsschraubendesign des erfindungsgemäßen Verfahrens wirksam den Rückfluss von Dampf, der aus dem feuchten Polycarbonatpulver während des Knetens und Schmelzens freigesetzt wird, verhindert und einen schnellen Durchsatz von Polymer mit Durchsatzraten zwischen etwa 499 kg und 788 kg (1.100 und etwa 1.650 Pfund) Polymerpulver je Stunde zur Verfügung stellt. Es wird im Wesentlichen kein Dampf beobachtet, der entweder aus dem Extruderzufuhrhals oder der stromabwärts liegenden atmosphärischen Entlüftung, die sich an Zylinder 3 befindet, austritt. Die Extrusionsverarbeitung ist stabil.

**[0066]** In Tabelle 1 zeigt die Spalte „Feuchtigkeitsgehalt“ die Menge an Wasser, die in dem Ausgangspolycarbonatpulver vorhanden ist, und wird ausgedrückt in Gewichtsprozent. „Schraubengeschwindigkeit“ wird ausgedrückt in Umdrehungen pro Minute (Upm). Die Spaltenüberschrift „P Vakuumentlüftung 5&6“ zeigt den Druck, ausgedrückt in Torr, bei dem die Vakuumentlüftungen, die sich an den Zylindern 5 und 6 befinden, betrieben werden. Die Spaltenüberschrift „P Vakuumentlüftung 9“ zeigt den Druck, ausgedrückt in Torr, bei dem die Vakuumentlüftung, die sich an Zylinder 9 befindet, betrieben wird. „Drehmoment%“ zeigt den Prozentanteil des maximal verfügbaren Drehmoments. „Zufuhrgeschwindigkeit“ ist ausgedrückt in Pfund feuchtem Polycarbonat je Stunde und in Beispielen 1 bis 4 synonym mit „Durchsatzrate“. „CE-1“ zeigt Vergleichsbeispiel 1. Andere Vergleichsbeispiele sind analog gekennzeichnet.

Tabelle 1

Beispiel	Feuchtigkeitsgehalt	Schraubengeschwindigkeit	P Vakuumentlüftung 5&6		P Vakuumentlüftung 9		Drehmoment %	Zufuhrgeschwindigkeit	
			Torr	kPa	Torr	kPa		lb	kg
1	7	590	380	50,6	180	24	91	1.200	544
2	7	790	380	50,6	180	24	86	1.450	658
3	7	990	380	50,6	180	24	85	1.650	748
4	12	600	380	50,6	180	24	87	1.100	499
CE-1	7	740	380	50,6	180	24	83	1.300	590
CE-2	7	400	380	50,6	180	24	44	400	181
CE-3	7	750	380	50,6	180	24	43	700	318

**[0067]** In Vergleichsbeispielen 1 und 2 (CE-1, 2) wird ein Extruder eingesetzt, der identisch ist mit dem in den Beispielen 1 bis 4 verwendeten, mit dem Unterschied, dass die Pulverabdichtzone entfernt wurde und alle

Schraubenelemente in dem Abschnitt durch 110/55 SK-Elemente ersetzt wurden. Signifikante Mengen an Dampf und Polycarbonatpulver werden beobachtet, die aus dem stromaufwärts liegenden Stopfventil (das sich an Zylinder 3 befindet) und Zufuhrtrichter austreten, da die 110/55 SK- unterschneidenden Elemente mit einer hohen Steigung breite und tiefe Schraubenkanäle haben, die dem Dampf erlauben, stromaufwärts zu wandern. Es wird beobachtet, dass der aus dem Stopfventil und dem Zufuhrtrichter entweichende Dampf Polycarbonatpulver aus dem Stopfventil und Zufuhrtrichter heraus zwingt. Es wird gefunden, dass über 10% der gesamten Polycarbonatpulverzufuhr in den Extruder in Vergleichsbeispiel 2 (CE-2) aus dem Stopfventil und dem Zufuhrtrichter gezwungen wurde.

**[0068]** In Vergleichsbeispiel 3 (CE-3) ist die Extruderschraubenkonfiguration identisch zu der in Beispiel 2 verwendeten. Die Betriebsbedingungen sind ebenfalls identisch zu den Betriebsbedingungen, wie sie in Beispiel 2 verwendet werden, mit der Ausnahme, dass die Zufuhrgeschwindigkeit 317 kg (700 Pfund) je Stunde feuchtes Polycarbonatpulver anstelle von 658 kg (1.450 Pfund) je Stunde ist. Es wird beobachtet, dass Dampf aus dem stromaufwärts liegenden Ventil an Zylinder 3 und dem Zufuhrtrichter austritt. Dies ist die Folge aus der Tatsache, dass unter den eingesetzten Betriebsbedingungen die Pulverabdichtzone nicht vollständig durch das Polycarbonatpulver gefüllt ist und demzufolge keine Pulverdichtung erzeugt wurde. In Abwesenheit der Pulverdichtung wird der erzeugte Dampf, wenn das Polycarbonat Temperaturen oberhalb des Siedepunktes von Wasser unterzogen wird, stromaufwärts entlang dem Extruderschraubenkanal wandern lassen und tritt an dem Ventil an Zylinder 3 und dem Zufuhrtrichter aus.

#### Beispiel 5

**[0069]** Feuchtes Bisphenol A-Polycarbonatpulver mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von etwa 55.000 Dalton (bestimmt durch Gelpermeationschromatografie gegenüber Polystyrolstandards), enthaltend 7 Gew.-% Wasser und 100 Teile je Million Methylenchlorid, und trockenes Bisphenol A-Polycarbonatpulver, enthaltend etwa 0,3 Gew.-% Wasser und mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von etwa 38.500 Dalton (bestimmt durch Gelpermeationschromatografie gegenüber Polystyrolstandards) werden in einen 58 mm corotierenden, ineinandergreifenden, 10-zyllindrigen Zwillingsschraubenextruder, ausgerüstet und betrieben, sofern nicht anders angegeben, wie in Beispiel 2, mit einem Gewichtsverhältnis von 65:35 von feuchten zu trockenen Harzen mit einer Gesamtdurchsatzgeschwindigkeit von 680 kg (1.500 Pfund) je Stunde zugeführt. Die Schraubengeschwindigkeit ist 800 Upm und das Drehmoment ist 85% des maximal möglichen Drehmoments. Ein Stabilisatorkonzentrat wird bei Zylinder 7 durch einen Seitenstopfer zugegeben. Der Betrieb ist sehr stabil, und kein Dampf wird an dem Ventil an Zylinder 3 oder an dem Zufuhrtrichter beobachtet, und es gibt keine Zufuhrprobleme.

#### Beispiele 6 bis 11 und Vergleichsbeispiele 4 bis 9

**[0070]** In Beispielen 6 bis 11 und Vergleichsbeispielen 4 bis 9 wird ein 58 mm corotierender ineinandergreifender 10-zyllindriger Zwillingsschraubenextruder, ausgerüstet und betrieben, außer wenn anders angegeben, wie in Beispiel 2 eingesetzt. Der Extruder wird bei etwa 500 Upm und bei etwa 85% des maximalen Drehmoments betrieben. Die Durchsatzgeschwindigkeiten sind zwischen etwa 454 und 544 kg (1.000 und etwa 1.200 Pfund) Polymer je Stunde.

**[0071]** In Beispielen 6 bis 11 wird feuchtes Bisphenol A-Polycarbonatpulver, hergestellt durch Grenzflächenpolymerisation, Extrusionsentgasung unterzogen, wobei das genannte Polycarbonat etwa 7 Gew.-% Wasser und zwischen etwa 1 und etwa 100 Teile je Million Methylenchlorid aufweist. Ein Hydrolysekatalysator, Tetrabutylphosphoniumhydroxid, wird in deionisiertem Wasser auf eine 1%ige Lösung verdünnt und wird in den Extruder unter Verwendung einer Einspritzdüse, die sich in der Abstandshalterplatte zwischen Zylinder 1 und Zylinder 2 befindet, in einer Menge eingespritzt, die zu zwischen etwa 25 und etwa 50 Teilen je Million, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten feuchten Polycarbonats, korrespondiert. In Vergleichsbeispielen 4 bis 9 wird trockenes Polycarbonatpulver, aufweisend weniger als etwa 0,5 Gew.-% Wasser und zwischen etwa 1 und etwa 100 Teile je Million Methylenchlorid, den Bedingungen der Extrusionsentgasung unterzogen. Ein Hydrolysekatalysator, Tetrabutylphosphoniumhydroxid, wird in deionisiertem Wasser auf eine 1%ige Lösung verdünnt und wird in den Extruder unter Verwendung einer Einspritzdüse eingespritzt, die sich in der Abstandshalterplatte zwischen Zylinder 1 und Zylinder 2 befindet, in einer Menge, die zu zwischen etwa 25 und etwa 200 Teilen je Million Tetrabutylphosphoniumhydroxid, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Polycarbonats, korrespondiert.

**[0072]** Daten für Beispiele 6 bis 11 und Vergleichsbeispiele 4 bis 9 werden in Tabelle 2 gesammelt, wobei „Katalysatorgehalt“ die Menge an Tetrabutylphosphoniumhydroxid anzeigt, das während der Extrusion vorhanden

ist. Werte von Katalysatorgehalten sind in Teilen je Million (ppm) ausgedrückt. Das gewichtsmittlere Molekulargewicht  $M_w$ , bestimmt durch Gelpermeationschromatografie unter Verwendung von Polystyrolmolekulargewichtsstandards und Chloroform als Eluent, ist für das Polycarbonat folgend auf die Extrusion angegeben. Werte, die für  $M_w$  angegeben sind, sind in Gramm je Mol. „% Feuchtigkeit“ bedeutet die Menge an Wasser, die in dem Polycarbonat folgend auf die Extrusion vorhanden ist. Werte von „% Feuchtigkeit“ werden in Gewichtsprozent Wasser ausgedrückt und werden bestimmt durch thermisch-gravimetrische Analyse. Die Spaltenbezeichnungen „CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>“ und „[OH]“ zeigen die Mengen an restlichem Methylenchlorid bzw. Hydroxylgruppenkonzentrationen, die im Polycarbonat folgend auf die Extrusion vorhanden sind. Die für „CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>“ und „[OH]“ gegebenen Werte werden in Teilen je Million ausgedrückt und werden bestimmt durch Gaschromatografie bzw. quantitative Infrarotspektroskopie.

Tabelle 2

Beispiel	Katalysator- gehalt	$M_w$	% Feuchtig- keit	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[OH]
6	0	29.384	0,37	nd	61
7	0	30.256	0,29	nd	73
8	5	29.564	0,38	nd	66
9	25	27.856	0,29	nd	349
10	40	24.005	0,28	nd	1.033
11	50	20.650	0,41	nd	1.631
CE-4	0	29.541	0,45	0,70	98
CE-5	25	28.768	0,43	0,90	220
CE-6	50	27.514	0,30	0,70	388
CE-7	100	26.070	0,38	0,80	683
CE-8	150	20.592	0,31	0,90	1.643
CE-9	200	17.132	0,23	0,80	2.876

**[0073]** Die Daten in Tabelle 2 machen deutlich, dass das Molekulargewicht des Polycarbonats eingestellt werden kann, während es der Extrusionsentgasung unterzogen wird, sowie die größere Wirksamkeit der Katalysatorverwendung, wenn die Molekulargewichtseinstellung während der Extruderentgasung des feuchten Polycarbonatpulvers ausgeführt wird, im Vergleich zur Molekulargewichtseinstellung unter Verwendung von trockenem Polycarbonatpulver. Dieser Effekt wird weiter veranschaulicht in [Fig. 2](#), wo der Zusammenhang zwischen Katalysatorbeladung und dem Molekulargewicht des Polycarbonats, das nach Extrusion des feuchten Polycarbonats, das in den Beispielen 6 bis 11 verwendet wird (gekennzeichnet mit „7% feuchtes Pulver“) erhalten wird und dem trockenen Polycarbonat, verwendet in Vergleichsbeispielen 4 bis 9 (gekennzeichnet mit „trockenes Pulver“), gezeigt wird.

**[0074]** Die Daten in Tabelle 2 machen weiterhin deutlich, dass Hydroxylendgruppenkonzentrationen in den Polycarbonatzusammensetzungen, folgend auf die Extrusion, im Wesentlichen die gleiche ist für Polycarbonatzusammensetzungen, die ähnliche Molekulargewichte besitzen, was darauf hinweist, dass die Molekulargewichtsreduktion sowohl in Beispielen 6 bis 11 als auch in Vergleichsbeispielen 4 bis 9 durch den gleichen Mechanismus auftritt. Dieser Effekt wird veranschaulicht in [Fig. 34](#), in der die Konzentration der OH-Endgruppen, die in den extrudierten Polycarbonatproben vorhanden sind, die in den Beispielen 6 bis 11 und Vergleichsbeispielen 4 bis 9 erhalten werden, gegen das gewichtsmittlere Molekulargewicht der genannten Polycarbonatproben aufgetragen ist.

**[0075]** Die Daten in Tabelle 2 machen auch die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens bei der Reduzierung des Gehalts an restlichem Lösungsmittel, das im Polycarbonat vorhanden ist, deutlich. Es wird ge-

zeigt, dass Beispiele 6 bis 11 frei von nachweisbaren Gehalten an restlichem Methylenchlorid sind. Das Symbol „nd“ zeigt, dass Methylenchlorid, falls in der Polycarbonatzusammensetzung folgend auf die Extrusionsentgasung vorhanden, in einer Konzentration von unterhalb 0,05 ppm, der Nachweisgrenze für Methylenchlorid im Polycarbonat durch das eingesetzte Gaschromatografieverfahren, vorhanden ist. Die für Vergleichsbeispiele 4 bis 9 gegebenen Daten zeigen die Gegenwart von nachweisbaren Gehalten von Methylenchlorid in Proben, die durch die Extrusionsentgasung von Polycarbonatproben hergestellt wurden, die weniger als 0,5 Gew.-% Wasser enthalten, der oberen Grenze des Feuchtigkeitsgehalts des trockenen Polycarbonatpulvers, das in Vergleichsbeispielen 4 bis 9 eingesetzt wird.

#### Beispiel 12

**[0076]** Eine Mischung aus 504 kg (1.111 Pfund) feuchtem Bisphenol A-Polycarbonatpulver mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von etwa 25.000 Dalton (bestimmt durch Gelpermeationschromatografie gegenüber Polystyrolstandards), enthaltend 10 Gew.-% Wasser und 100 Teile je Million Methylenchlorid, wird mit 1.000 Pfund trockenem 1,1-Bis(4-hydroxy-3-methyl)cyclohexan-polycarbonat (BCC-Polycarbonat)-pulver mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von etwa 25.000 Dalton (bestimmt durch Gelpermeationschromatografie gegenüber Polystyrolstandards) vermischt und die Mischung als ein Pulver in einen 58 mm corotierenden, ineinandergreifenden, 10-zylindrigen Zwillingschraubenextruder eingebracht, der ausgerüstet und betrieben wird wie in Beispiel 1. Die Mischung wird mit einem maximalen Durchsatz von etwa 467 kg (1.030 Pfund) je Stunde bei etwa 600 Upm extrudiert. Die prozentuale Verwendung des maximal verfügbaren Drehmoments ist in einem Bereich zwischen etwa 70 und etwa 95%. Ein Polycarbonatblend aus Bisphenol A-Polycarbonat und BCC-Polycarbonat wird hergestellt, wobei der genannte Blend weniger als 0,5 Gew.-% Wasser und weniger als 1 Teil je Million Methylenchlorid aufweist, wobei der genannte Blend eine Tg von zwischen 132 und 140°C hat.

#### Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Entfernung flüchtiger Bestandteile aus einem Polymerpulver, bei welchem Verfahren man:

Schritt (A) ein Wasser aufweisendes Polymerpulver in einen Extruder einbringt, wobei der Extruder aufweist;

(i) einen Pulverförderabschnitt;

(ii) einen Pulverabdichtungsabschnitt stromabwärts des Pulverförderabschnitts;

(iii) einen Knet- und Schmelzabschnitt stromabwärts des Pulverabdichtungsabschnitts; und

(iv) eine Vakuumentlüftung stromabwärts des Knet- und Schmelzabschnitts;

Schritt (B) das Polymerpulver durch den Pulverabdichtungsabschnitt mit einer Förderrate und Schneckengeschwindigkeit befördert, die ausreicht eine Pulverabdichtung zu erzeugen;

Schritt (C) das Polymerpulver in dem Knet- und Schmelzabschnitt zur Bildung einer Wasser aufweisenden Polymerschmelze erhitzt und schert; und

Schritt (D) die Polymerschmelze an der Vakuumentlüftung einem Vakuumentlüften unterwirft.

2. Verfahren nach Einspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymerpulver ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polycarbonaten, Doppelschnecken Polyamiden, Polyestern, Polyimiden, Polyetherimiden, Doppelschnecken Olefinpolymeren und Mischungen daraus.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasser aufweisende Polymerpulver weiterhin eine oder mehrere flüchtige organische Verbindungen umfasst, wobei die flüchtigen organischen Verbindungen ein oder mehrere Lösungsmittel umfassen.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymerpulver zwischen 0,1 und 20 Gew.-Prozent Wasser umfasst und zwischen 0,001 und 5 Gew.-Prozent eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Extruder ein corotierender Doppelschneckenextruder ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Extruder mit Einstelltemperaturen der Heizzonen in einem Temperaturbereich zwischen 100°C und 400°C betrieben wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt (C) umfasst, dass man die Polymerschmelze auf eine Temperatur im Bereich zwischen 200°C und 450°C erhitzt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Vakuumentlüftung im Bereich zwischen 1 und 100 kPa (750 Torr) betrieben wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Extruder weiterhin wenigstens eine zusätzliche Vakuumentlüftung umfasst.

10. Verfahren nach Anspruch 1 zur Entfernung von Wasser und Methylenchlorid aus Bisphenol A-Polycarbonatpulver, bei welchem man:

Schritt (A) Bisphenol A-Polycarbonatpulver, welches Wasser aufweist und Methylenchlorid, in einen Extruder einbringt, wobei der Extruder aufweist;

(i) einen Pulver-Förderabschnitt;

(ii) einen Pulver-Abdichtungsabschnitt stromabwärts des Pulver-Förderabschnitts;

(iii) einen Knet- und Schmelzabschnitt stromabwärts des Pulver-Abdichtungsabschnitts; und

(iv) eine Vakuumentlüftung stromabwärts des Knet- und Schmelzabschnitts;

Schritt (B) das Bisphenol A-Polycarbonat durch den Pulverabdichtungsabschnitt fördert,

Schritt (C) das Bisphenol A-Polycarbonatpulver im Knet- und Schmelzabschnitt zur Bildung einer Wasser und Methylenchlorid umfassenden Polymerschmelze erhitzt und schert;

Schritt (D) die Polymerschmelze bei der Vakuumentlüftung einem Vakuumentlüften unterwirft.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen



Anhängende Zeichnungen

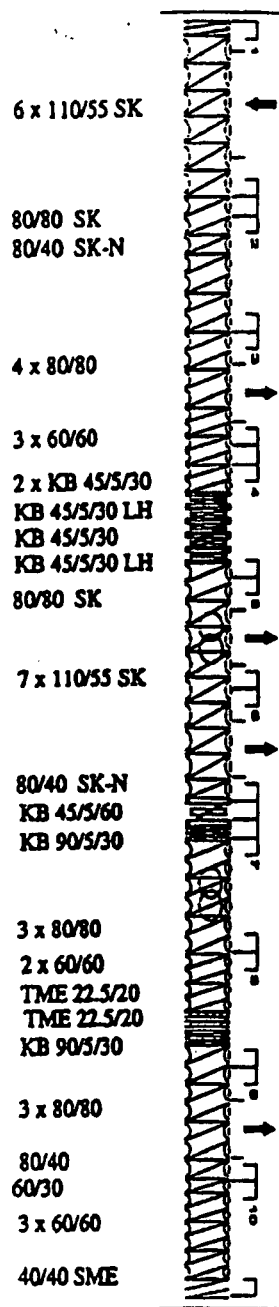
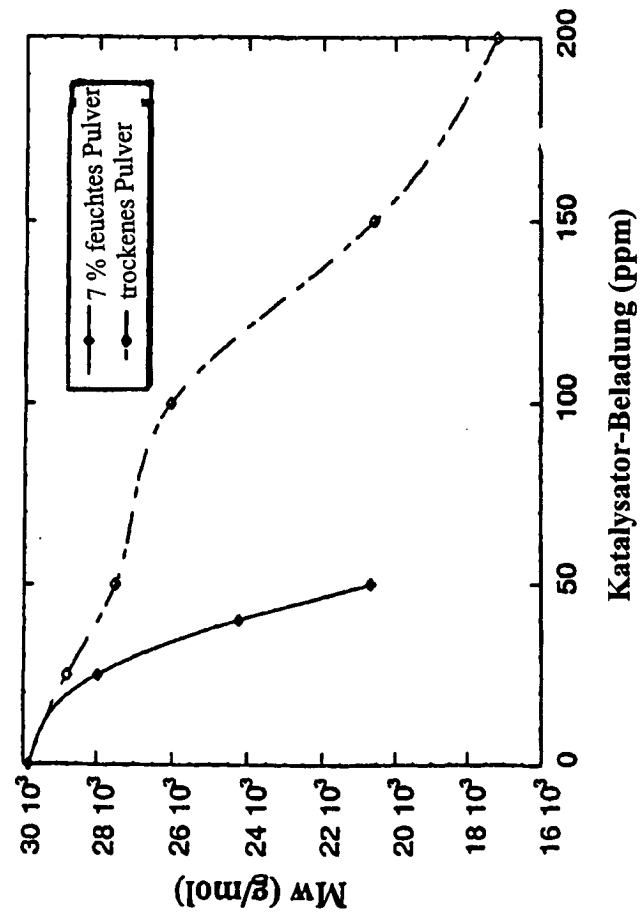
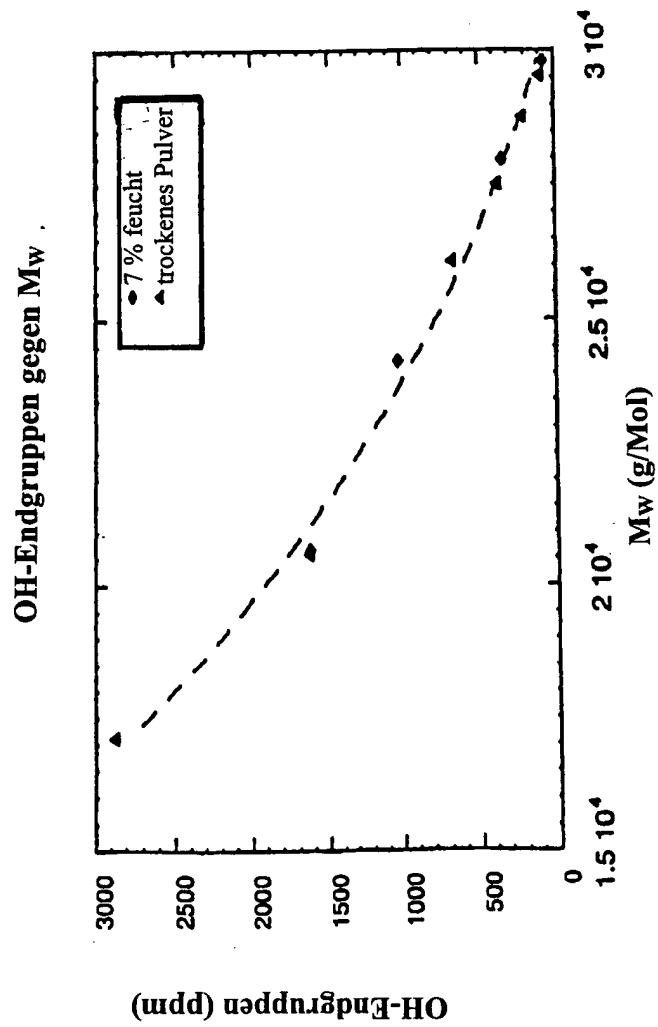


Fig. 1

*Fig. 2*



*Fig. 3*