

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①① Número de publicación: **2 177 384**

②① Número de solicitud: 200000385

⑤① Int. Cl.⁷: C08G 64/30

C08G 64/14

G11B 7/24

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

②② Fecha de presentación: **18.02.2000**

④③ Fecha de publicación de la solicitud: **01.12.2002**

④③ Fecha de publicación del folleto de la solicitud: **01.12.2002**

⑦① Solicitante/s: **GE PLASTICS DE ESPAÑA S. COM. P.A.**
Ctra. Cartagena - Alhama de Murcia, Km. 13
30390 La Aljorra, Cartagena, Murcia, ES

⑦② Inventor/es: **Godinez Seoane, Carlos;**
Poirier, Chris;
Heijkant, Jan van den;
Shimoda, Tomoaki y
Kanezawa, Akio

⑦④ Agente: **Carpintero López, Francisco**

⑤④ Título: **Procedimiento de preparación de policarbonatos.**

⑤⑦ Resumen:

Procedimiento de preparación de policarbonatos. Procedimiento para la preparación de policarbonatos por reacción de un carbonato de diarilo y un fenol dihidroxilado que utiliza las etapas de procesar sucesivamente el carbonato de diarilo y el fenol dihidroxilado en estado fundido en una primera etapa de reacción, una segunda etapa de reacción y por lo menos una primera etapa de polimerización, y cambiar las condiciones de procesamiento para obtener el deseado producto de viscosidad baja y nivel alto de extremos tapados. La relación de carbonato de diarilo a fenol dihidroxilado en el fundido antes de la primera de reacción superior a 1,08 y se controla la temperatura y el tiempo de residencia en la primera etapa de polimerización para proporcionar un producto policarbonato que tiene una velocidad de flujo en estado fundido a 250°C superior a 10 g/10 min y un nivel de extremos tapados de por lo menos 90%. El procedimiento de la invención se puede usar en un procedimiento de fabricación lineal, en el que se produce un solo producto, o se puede incorporar en un procedimiento de fabricación de varias líneas para la producción simultánea de más de un producto.

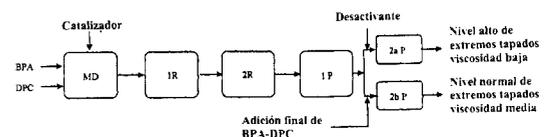


Figura 4

ES 2 177 384 A1

DESCRIPCION

Procedimiento de preparación de policarbonatos.

5 **Campo de la invención**

Esta solicitud se refiere a procedimientos para la fabricación de policarbonatos usando una reacción de condensación en estado fundido y, en particular, a procedimientos que proporcionan una fabricación eficiente de policarbonatos que tienen niveles altos de extremos tapados.

10 **Antecedentes de la invención**

En el procedimiento de fabricar policarbonatos, las reacciones que producen un grupo fenilo final originan una disminución de la velocidad de reacción y del crecimiento de la cadena. Si dichas reacciones de formación de grupos fenilos finales ocurren con una frecuencia alta, la longitud media de las moléculas del polímero en una composición será corta, comparada con una composición en la que han ocurrido reacciones de formación de grupos finales con una frecuencia más baja. Debido a esto, las propiedades de un material polimérico están relacionadas con la proporción de polímeros que han sido terminados. El "nivel de extremos tapados" es una medida cuantitativa de esta proporción, expresada como un porcentaje. El nivel de extremos tapados se calcula determinando el número de cadenas que están terminadas con un grupo hidroxilo reactivo (no tapado) y considerando el resto de extremos de la cadena como extremos tapados. Dicha determinación se puede hacer usando mediciones espectroscópicas. El nivel de extremos tapados (E/C, %) viene dado por la fórmula:

$$25 \quad E/C(\%) = \frac{\text{extremos de cadenas tapados}}{\text{extremos de cadenas totales}} \times 100$$

Un procedimiento de fabricación de policarbonatos se basa en la policondensación en estado fundido de compuestos aromáticos dihidroxilados, como bisfenol A (4,4'-dihidroxifenil-2,2-propano) (BPA) con diésteres del ácido carbónico, como carbonato de difenilo (DPC) en presencia de un catalizador alcalino. En procedimientos convencionales de este tipo, los reactantes se someten secuencialmente a condiciones que forman una mezcla fundida de los reactantes, forman prepolímeros de peso molecular bajo y forman el producto final a partir de los prepolímeros de peso molecular bajo. Esta solución de procesamiento en varias etapas facilita la producción de un producto de acuerdo con características bien definidas. Así, se pueden preparar policarbonatos en un sistema de reactores en varias etapas, como el mostrado en la figura 1, en el que primero los reactantes BPA y DPC se combinan con un catalizador, como hidróxido de tetraalquilamonio y un catalizador básico de metal alcalino, en una etapa de mezclado (MD). En la etapa de mezclado, los reactantes y el catalizador se mezclan y se calientan formando un fundido. Este fundido se transporta después a un primer reactor (1R) en el que la reacción de transesterificación de BPA y DPC empieza la formación de prepolímeros. El producto producido en este primer reactor son principalmente productos de condensación pequeños (oligómeros) y materiales de partida que no han reaccionado. En el segundo reactor (2R), el tamaño de los oligómeros formados es mayor, como resultado de la reacción continuada de los oligómeros formados inicialmente. Después del segundo reactor, el fundido es transportado a un primer polimerizador (1P), como un polimerizador con agitación por doble tornillo. En este polimerizador, los prepolímeros se procesan a una primera temperatura de polimerización, por ejemplo 290°C, durante un período de tiempo como de 5 minutos. Este procesamiento origina la formación de un producto policarbonato que contiene catalizador residual. Como este catalizador, si se deja, puede comprometer las propiedades del producto final, se añade un desactivador que neutraliza al catalizador y el producto desactivado se alimenta a un segundo polimerizador en el que ocurre el procesamiento final por evaporación de monómeros residuales que no han reaccionado, produciéndose un producto policarbonato de viscosidad baja [por ejemplo, viscosidad intrínseca = 0,35 g/dl; peso molecular medio numérico = 8.500 g/mol).

Para incrementar la flexibilidad de una instalación de fabricación de policarbonatos de modo que se puedan producir productos con una viscosidad media o baja (viscosidad intrínseca = 0,42 g/dl; peso molecular medio numérico = 10.800 g/mol), se puede usar un esquema de procesamiento que utiliza dos segundos polimerizadores alternativos, mostrado en la figura 2. En este caso, la corriente de producto procedente del segundo polimerizador 2aP es sustancialmente igual que la corriente de producto procedente de la serie de etapas mostradas en la figura 1. Sin embargo, la corriente de producto alimentado al otro segundo polimerizador 2bP no está desactivada de modo que el procesamiento en el polimerizador origina un incremento adicional del tamaño de los productos y un producto de viscosidad media.

Los productos producidos en cada una de estas reacciones tienen generalmente niveles de extremos tapados de aproximadamente 75-85%. Dichos niveles son adecuados para muchas aplicaciones. Sin em-

bargo, ciertas aplicaciones, como la fabricación de discos ópticos, requieren policarbonatos de viscosidad baja y niveles mayores y constantes de extremos tapados, superiores a 90 %, para conseguir características deseadas, incluidas propiedades antiestáticas. Hasta la fecha, no hay un procedimiento eficiente de fabricar policarbonatos que proporcione niveles altos, constantes y controlados de extremos tapados.

5

Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de fabricar policarbonatos de viscosidad baja y nivel alto de extremos tapados mediante un procedimiento de condensación en estado fundido.

10

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un procedimiento de procesamiento ramificado en el que se hacen policarbonatos de viscosidad baja y nivel alto de extremos tapados o productos de viscosidad media y nivel normal de extremos tapados.

Sumario de la invención

15

La presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de policarbonatos por reacción de un carbonato de diarilo, como DPC, y un fenol dihidroxilado, como BPA. El procedimiento utiliza las etapas de procesar sucesivamente el carbonato de diarilo y el fenol dihidroxilado en estado fundido en una primera etapa de reacción, una segunda etapa de reacción y por lo menos una primera etapa de polimerización, y cambia las condiciones de procesamiento para obtener el deseado producto de viscosidad baja y nivel alto de extremos tapados. Esto se consigue teniendo la relación de carbonato de diarilo a fenol dihidroxilado en el fundido antes de la primera etapa de reacción mayor de 1,08 y controlando la temperatura y el tiempo de residencia en la primera etapa de polimerización para proporcionar un producto policarbonato que tiene una velocidad de flujo en estado fundido a 250°C mayor de 10 g/10 min y un nivel de extremos tapados de por lo menos 90 %. En una realización de la invención, un fundido con una relación DPC/BPA inicial de 1,137 se procesa en una primera etapa de polimerización en la que la temperatura se mantiene a 307-309°C durante un período de 8,3-9,4 minutos.

20

25

30

El procedimiento de la invención se puede usar en un proceso lineal de fabricación en el que se produce un solo producto. El procedimiento de la invención también se puede incorporar en un proceso de fabricación de varias líneas para la producción simultánea de más de un producto. Por lo tanto, una corriente de producto producido en la primera etapa de polimerización se puede dividir en dos o más líneas que se procesan después para producir, por ejemplo, un producto de viscosidad baja y nivel alto de extremos tapados y un producto de viscosidad media y nivel moderado de extremos tapados.

35

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra un esquema de procesamiento lineal para la fabricación de policarbonatos,

40

la figura 2 muestra un esquema de procesamiento ramificado para la fabricación de policarbonatos,

la figura 3 muestra un esquema de procesamiento lineal alternativo para la fabricación de policarbonatos y

45

la figura 4 muestra un esquema de procesamiento ramificado alternativo para la fabricación de policarbonatos.

Descripción detallada de la invención

50

En el procedimiento de la presente invención, se fabrica un policarbonato que tiene propiedades deseables de viscosidad y niveles altos de extremos tapados, ajustando la relación inicial de carbonato de diarilo a fenol dihidroxilado y controlando las condiciones de procesamiento, específicamente la temperatura y el tiempo de residencia, en la primera etapa de polimerización. El policarbonato producido en este primer polimerizador puede ser terminado para originar un producto de viscosidad baja y nivel alto de extremos tapados, o puede ser procesado adicionalmente para proporcionar un producto de viscosidad media y nivel moderado de extremos tapados.

55

60

Tal como se usa en la memoria y en las reivindicaciones de esta solicitud, el término “viscosidad baja” se refiere a composiciones con una velocidad de flujo en estado fundido (MFR) a 250°C mayor de 10 g/10 min; el término “viscosidad media” se refiere a composiciones con una velocidad de flujo en estado fundido (MFR) a 300°C en el intervalo de 10 a 30 g/10 min; el término “viscosidad alta” se refiere a composiciones con una velocidad de flujo en estado fundido a 300°C de menos de 10 g/10 min; el término

“nivel alto de extremos tapados” se refiere a niveles de extremos tapados de 90% o más; y el término “nivel medio de extremos tapados” se refiere a niveles de extremos tapados de 80-90%; y el término “nivel bajo de extremos tapados” se refiere a niveles de extremos tapados menores de 80%.

5 En la siguiente discusión y en las realizaciones específicas de la invención, como reactantes típicos se usarán DPC y BPA. Este uso es sólo por conveniencia y refleja el hecho de que el DPC y el BPA son los reactantes más comunes en la producción de policarbonatos. No se pretende limitar la invención a estos materiales de partida.

10 El procedimiento de la invención se basa en un equilibrio cuidadoso de tres condiciones del procedimiento: la relación DPC/BPA, la temperatura en la primera etapa de polimerización y el tiempo de residencia en la primera etapa de polimerización. La combinación de las condiciones para realizar la invención trabaja en armonía para producir el resultado deseado, aunque individualmente las condiciones no produzcan el producto deseado. Así, la primera condición del procedimiento, la relación DPC/BPA, se
15 controla de modo que haya un exceso de DPC, una condición que favorece la producción de producto de viscosidad baja y nivel alto de extremos tapados. La segunda condición del procedimiento, la temperatura en el primer polimerizador, se regula realmente a un nivel mayor del convencional en la fabricación de policarbonatos. Este incremento de la temperatura, considerada como parámetro aislado, actúa contra el resultado deseado de producir producto de viscosidad baja y nivel alto de extremos tapados porque
20 incrementa la probabilidad de que ocurra polimerización en el reactor. La tercera condición del procedimiento, el tiempo de residencia en la primera etapa de polimerización, es mayor que los tiempos de residencia normales. Este parámetro debe favorecer polímeros más largos, con viscosidad mayor, porque hay más tiempo para que ocurra la reacción. Por lo tanto, este cambio, considerado solo, también actúa
25 contra el resultado deseado. Sin embargo, como se demostrará en los ejemplos detallados más adelante, el equilibrio de estas condiciones permite la producción eficiente de policarbonato de viscosidad baja y nivel alto de extremos tapados.

Una primera realización de la invención es un procedimiento de fabricación lineal para la producción de policarbonato de viscosidad baja y nivel alto de extremos tapados. Se describirá este procedimiento
30 haciendo referencia a la representación esquemática de la planta de fabricación mostrada en la figura 1. En la primera etapa, o etapa de mezclado del procedimiento, se combinan DPC y BPA con un catalizador en un mezclador (MD) y se calientan para formar un fundido. Catalizadores adecuados incluyen, pero no están limitados a, NaOH, NaH_2PO_3 y otros catalizadores fosforados alcalinos conocidos. Se puede usar NaOH en muchas aplicaciones. Se emplea convenientemente NaH_2PO_3 cuando es deseable minimizar la
35 cantidad de producto Fries producido en la reacción.

Se introducen DPC y BPA en el mezclador MD a una relación molar de por lo menos 1,08. Si la relación es menor que ésta (es decir, más próxima a la relación convencional 1:1), el incremento del grado de formación de extremos tapados no es suficiente para producir el deseado producto de viscosidad baja
40 y nivel alto de extremos tapados. Por otro lado, el límite superior es menos crítico y se determina por consideraciones prácticas que pueden variar de una a otra instalación de fabricación. Por ejemplo, si la relación es demasiado alta, el producto puede tener una viscosidad tan baja que no sea útil y este efecto no puede contrarrestar los cambios del procedimiento aplicados durante la etapa de polimerización. En la mayoría de los casos, la relación DCP/BPA deseada caerá dentro del intervalo entre 1,08 y 1,2.

45 Después de la etapa de mezclado, el fundido se transfiere a un primer reactor 1R para la producción de oligómeros pequeños. Este reactor es convenientemente un reactor continuo del tipo de depósito agitado. De acuerdo con la práctica convencional, las condiciones en este reactor son:

50 - temperatura: 230 a 260°C,

- presión/vacío: 1×10^4 - $2,5 \times 10^4$ Pa .

- tiempo de residencia: 45 a 90 minutos.

55 El fundido se transporta después a un segundo reactor 2R en el que continúa la formación de oligómeros. Las condiciones en este reactor son:

- temperatura: 250 a 280°C,

60 - presión/vacío: $1,5 \times 10^3$ - 5×10^3 Pa,

- tiempo de residencia: 20 a 60 minutos.

Estas condiciones son convenientes para ser usadas en una fabricación que emplea dos reactores (estos, 1R y 2R). Las condiciones del procedimiento en 1R están limitadas por tres fenómenos: 1) cristalización de policarbonatos a temperaturas más bajas; 2) desequilibrio de la relación DPC/BPA debido a velocidades altas de evaporación de DPC; y 3) formación de espuma y arrastre de oligómeros de viscosidad baja debido a una vaporización excesiva de fenol. La temperatura, vacío y tiempo de residencia en 1R y 2R se fijan a niveles que permitan una optimización adecuada de estos fenómenos para un tamaño dado de los reactores. Sin embargo, se debe apreciar que, con un diseño y tamaño diferentes del recipiente, se puede conseguir el nivel deseado de polimerización inicial con un solo reactor por lo que no es imperativo el uso de reactores múltiples.

Desde el segundo reactor 2R, el fundido es transportado a un primer polimerizador 1P en el que se ajustan las condiciones de acuerdo con la invención para proporcionar un producto de viscosidad baja y nivel alto de extremos tapados. Específicamente, la temperatura en el primer polimerizador 1P es mayor que en procedimientos convencionales, por ejemplo, mayor de 296°C, y preferiblemente está en el intervalo de 307 a 311°C, más preferiblemente en el intervalo de 307 a 309°C, para la producción de policarbonatos a partir de BPA y DPC.

Además, el tiempo de residencia en el primer polimerizador es mayor que el de un procedimiento convencional. Se puede conseguir, en teoría, este incremento del tiempo de residencia con una disminución de la producción a un tamaño constante de reactor o cambiando el tamaño del primer polimerizador, aunque en la práctica sólo la primera opción es realísticamente valiosa. Sin embargo, es difícil definir un intervalo numérico preciso del tiempo de residencia puesto que el intervalo utilizable depende, en parte, de la temperatura máxima disponible. Para un tiempo dado de residencia y un volumen dado de polimerizador, hay una temperatura bien definida a la que ocurren las reacciones deseadas. Con tiempos de residencia menores la temperatura puede ser mayor, pero no se puede incrementar indefinidamente la temperatura porque está limitada por los materiales de construcción y por las capacidades del sistema de calentamiento. Por otro lado, con tiempos de residencia mayores se pueden usar temperaturas menores, pero esto no es práctico en una instalación comercial porque un tiempo de residencia mayor significa necesariamente producciones menores. En el caso de un polimerizador con un volumen de retención de 0,444 m³, operando a una producción de 3.000 kg/h, un tiempo de residencia apropiado en el primer polimerizador es del orden de 5 a 10 minutos, preferiblemente de 8,3 a 9,4 minutos. El volumen de retención es un indicador del tiempo de residencia que se usa con polimerizadores de alta viscosidad. El volumen de retención se define como la suma del volumen de polímero húmedo y el volumen de polímero retenido en los álabes. Este volumen de retención es normalmente una fracción del volumen por debajo del centro del eje y es una función de la geometría de los álabes, viscosidad y velocidad periférica del agitador. La práctica es mantener constante este volumen de retención porque asegura una renovación apropiada de la superficie y, por lo tanto, una separación óptima de fenol.

En el segundo polimerizador 2P mostrado en la figura 1, se añade un desactivador al fundido para desactivar al catalizador. En la técnica se conocen desactivadores útiles para este fin e incluyen éster butílico del ácido p-toluenosulfónico. El desactivador se añade convenientemente en una cantidad de 1 a 6 veces el metal alcalino usado como catalizador (sobre base molar). Las condiciones del procedimiento en el segundo polimerizador 2P son de acuerdo con la práctica convencional, por ejemplo, una temperatura de 280 a 290°C. El producto producido en el segundo polimerizador es un producto de viscosidad baja y nivel alto de extremos tapados.

Si se desea, se puede controlar la presión tanto en uno como en los dos polimerizadores. La aplicación de vacío tiene el efecto de separar fenol libre y otros subproductos volátiles. El vacío no se usa intencionadamente para provocar cambios en el nivel de extremos tapados. Sin embargo, proporciona una corrección rápida de la viscosidad. La práctica aceptada de fabricación es mantener el vacío a los valores más bajos posibles que proporcionen espacio suficiente para controlar la viscosidad. La presión en el primer polimerizador se mantiene convenientemente entre $5,25 \times 10^{-3}$ y $1,5 \times 10^{-2}$ Pa, preferiblemente entre $5,25 \times 10^{-3}$ y $6,75 \times 10^{-3}$ Pa.

En la realización de la figura 1, se muestra la adición de catalizador sólo en la primera etapa del procedimiento, cuando se está formando el fundido. La figura 3 muestra una realización alternativa de la invención en la que se añade también al fundido un catalizador fosforado alcalino, como NaH₂PO₃, antes de cada uno de los reactores 1R y 2R y antes del primer polimerizador 2P (es decir, el catalizador se añade en los puntos a, b, c y d). La operación en esta configuración en la que se introduce catalizador en continuo en varios puntos de la línea de procesamiento origina una reducción de la cantidad de ra-

mificación Fries en el producto final. El catalizador se añade convenientemente en una cantidad de 70 a 120 ppb, preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 100 ppb, basado en la cantidad de fenol dihidroxilado.

5 Se debe apreciar que el número específico de reactores y polimerizadores mostrados en las figuras 1-4 no es crítico para la operación de la invención. Así, por ejemplo, si se desea, se puede incluir un polimerizador adicional antes de la adición de desactivador en un esquema de procesamiento lineal. Esto permitiría la utilización de equipos más pequeños y/o, para un tamaño dado del equipo, un aumento del tiempo de residencia sin reducción de la producción.

10 En muchas operaciones industriales, es deseable poder fabricar en la misma línea productos con especificaciones diferentes, dependiendo de los productos que necesiten normalmente los consumidores. Por lo tanto, es importante que el procedimiento básico de producir policarbonatos de viscosidad baja y nivel alto de extremos tapados, representado en la figura 1 y descrito anteriormente, pueda ser incorporado en
15 esquemas de fabricación más complejos. Las figuras 2 y 4 muestran diversas realizaciones de la invención en las que éste es el caso.

En la figura 2 se muestra un esquema de procesamiento para la producción de dos productos, un producto de viscosidad baja y nivel alto de extremos tapados y un producto de viscosidad media y nivel
20 normal de extremos tapados. El procedimiento opera lo mismo que antes en el primer polimerizador. Sin embargo, la corriente de producto procedente del primer polimerizador se divide en dos partes. Una parte se combina con desactivador y pasa a un segundo polimerizador 2aP para producir productos de viscosidad baja y nivel alto de extremos tapados, como en la figura 1. La otra parte se combina con BPA y/o DPC adicionales y se procesa en un segundo polimerizador 2bP sin adición de desactivador. El DPC
25 y/o el BPA se añaden convenientemente en cantidades de hasta 5 % en peso. La cantidad de DPC en esta composición añadida puede variar de 0 a 100 %. El segundo polimerizador opera convenientemente en las siguientes condiciones:

- temperatura: 280 a 290°C,

30 - presión/vacío: 0,2 a 1 milibar,

- tiempo de residencia: 15 a 30 minutos.

35 El procedimiento ilustrado en la figura 2 también se puede realizar con adición de catalizador en varios puntos de la línea de procesamiento. Dicho esquema de procesamiento se ilustra en la figura 4.

Además de las condiciones usadas en el esquema de procesamiento lineal, el parámetro más importante a controlar en la segunda línea de reacción es la adición final de bloques de formación, esto es,
40 BPA solo o combinado con DPC. Una adición final de bloques de formación es favorable para obtener el nivel deseado de extremos tapados y la viscosidad deseada porque reduce el nivel de extremos tapados y permite una polimerización adicional de la mezcla existente hasta conseguir una viscosidad media. Por lo tanto, la adición de BPA extra origina un incremento del número de grupos fenilos terminales a la salida del primer polimerizador 1P y proporciona algo de reactividad adicional en 2bP. Sin embargo, debido a la
45 inestabilidad térmica del BPA, puede ser más práctico usar mezclas de BPA y DPC que sean más estables térmicamente. Una mezcla conveniente tiene la misma composición usada en el tambor mezclador (MD). Alternativamente, para este fin se pueden usar productos oligoméricos producidos en el primer y en el segundo reactor, 1R y 2R (que tienen 60-65 % de grupos hidroxilos).

50 Se pueden conseguir resultados similares usando una "mejora térmica de calidad" en el segundo polimerizador en lugar de la adición final de bloques de formación. Como se ilustra en el ejemplo 5, subir la temperatura en el segundo polimerizador de aproximadamente 295°C a aproximadamente 305°C puede modificar eficazmente el producto a un polímero de viscosidad media. Esto proporciona un procedimiento útil para producir producto de nivel alto de extremos tapados con un intervalo de posibles viscosidades
55 adaptadas a diversas aplicaciones.

A continuación se describirá adicionalmente la invención haciendo referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

60 Ejemplo 1

Se añadieron BPA y DPC a una instalación de polimerización como la mostrada en la figura 1. La

ES 2 177 384 A1

reacción se realizó en las condiciones experimentales indicadas en la tabla 1. Las diferencias principales con respecto a la operación normal conocida en la técnica es que se usó una relación DPC/BPA mayor (1,137 frente a 1,07) y se usó una temperatura mayor en el primer polimerizador (309°C frente a 295°C) así como un tiempo de residencia mayor (9,41 minutos frente a 5,46 minutos). Después de 5 horas para asegurar condiciones de reacción estacionarias, el polímero se extruyó y se granuló. Como se puede ver en la tabla 1, los gránulos resultantes exhibían un nivel alto de extremos tapados (93-96 %) y una viscosidad baja [velocidad de flujo en estado fundido (MFR) de 10-12 g/10 min], validando totalmente la invención. Por el contrario, el policarbonato producido en la misma línea en condiciones normales tenía un nivel de extremos tapados de 80 a 85 % y una velocidad de flujo en estado fundido de 10-12 g/10 min.

TABLA 1

Condiciones operativas y análisis de los polímeros del ejemplo 1

Ensayo número	Condiciones operativas					Datos del análisis	
	Cat Ppb	DPC/BPA relación molar	Temp. 1P °C	Vacío 1P Pa	Tiempo residenc. 1P (min)	EC [%]	MFR [g/10 min]
X-162	115	1,137	309	6×10^{-3}	9,41	93,8	10,5
X-163						95,7	10,8
X-164						96	11,2
X-165						95	11,1
X-166						94,7	10,4
X-167						94,3	11,2

Cat: catalizador (ppb)

Ejemplo 2

Una serie de simulaciones usando el modelo de polimerización ASPEN[®] Polymer Plus 9.3-2 con un material de partida (2R) con un nivel alto de extremos tapados y cantidades diferentes de BPA adicional (0,1-0,3 %) añadido a este material, originó un material que exhibía un incremento progresivo del peso molecular, como se indica en la tabla 2.

TABLA 2

Resultados de la simulación ASPEN para el concepto de adición final de BPA

Experimento	Material de partida (2R)		Material terminado	
	Mn (g/mol)	EC (%)	Mn (g/mol)	EC (%)
Referencia	2.421	62	9.460	83
EC alto + 0,1% de BPA	2.421	70	8.415	91
EC alto + 0,2% de BPA	2.421	70	9.084	85
EC alto + 0,3% de BPA	2.421	70	9.490	78
EC alto + 0,4% de BPA	2.421	70	9.633	70

Ejemplo 3

Se añadieron BPA y DPC a una instalación de polimerización como la de la figura 1. La reacción se realizó en las condiciones indicadas en la tabla 3. Sin embargo, para ilustrar este ejemplo, la cantidad típica de catalizador convencional (NaOH) fue sustituida por un nuevo catalizador fosforado alcalino ($\text{NaH}_2\text{PO}_3 + \text{NaOH}$) adicionado en el depósito de formulación. Después de 8 horas para asegurar condiciones estacionarias, el polímero se extruyó y se granuló.

TABLA 3

Condiciones operativas y análisis del polímero del ejemplo 3

Lote	catalizador-convencional (NaOH) (ppb)	Catalizador nuevo (NaH_2PO_3) (ppb)	Relación molar DPC/BPA	Temp. (1P) °C	Vacío (1P) Pascal	Tiempo de residencia (1P) min.	MFR g/10 min	EC (%)	Fries ppm
X-174	65	0	1,2	307,4	$9,75 \times 10^{-3}$	8,06	11,1	94,5	1.350
X-175	10	100	1,114	307,5	$1,125 \times 10^{-2}$	8,06	10,5	93,0	930

Como se puede ver en la tabla 3, usando cualquiera de los catalizadores, los gránulos resultantes exhibían un nivel alto de extremos tapados (93-96%) y una viscosidad baja (MFR a 250°C de 10-12 g/10 min), validando totalmente la invención. Sin embargo, se consiguió una reducción del 30% en la concentración de productos Fries (930 ppm) usando el catalizador fosforado alcalino, en comparación con el catalizador convencional (1.350 ppm).

Ejemplo 4

Se añadieron BPA y DPC a una instalación de polimerización como la mostrada en la figura 1. Sin embargo, para ilustrar este ejemplo, se realizó desactivación corriente abajo del segundo polimerizador (2P) para que éste pudiera ser usado como polimerizador adicional. En este caso, el polimerizador 2P imita el efecto de un primer polimerizador adicional (1'P). Las condiciones operativas fueron las indicadas en la tabla 4. Después de funcionar 8 horas para asegurar condiciones estacionarias, el polímero se extruyó y se granuló. Como se puede ver en la tabla 4, los gránulos resultantes exhibían un nivel alto de extremos tapados (91-93%) y una viscosidad baja (MFR de 9-11 g/10 min), validando totalmente la invención.

ES 2 177 384 A1

TABLA 4

Condiciones operativas y análisis de los polímeros del ejemplo 4

Ensayo número	Condiciones operativas							Datos del análisis	
	Cataliz. (NaOH) ppb	relación molar DPC/BPA	Temp (1P) °C	Vacío 1P (Pa)	Temp. 2P °C	Vacío 2P (Pa)	Tiempo de residen. 2P (min)	EC [%]	MFR [g/10 min]
X-170-1	120	1,0097	287,9	$1,05 \times 10^{-1}$	285,8	3×10^{-2}	152	91,8	10,20
X-170-2								91,6	10,00
X-170-3								91,4	9,24
X-170-4								91,2	8,83
X-172-2								92,0	10,6
X-173-2								93,3	10,7

Cat: catalizador (NaOH) (ppb)

Ejemplo 5

Como solución alternativa a la adición final de monómeros u oligómeros para permitir la fabricación simultánea de productos de viscosidad baja y nivel alto de extremos tapados y productos de viscosidad media y nivel normal de extremos tapados, se realizó el procedimiento con un incremento de la temperatura en el polimerizador 2Pb. Para simular una polimerización en un esquema de procesamiento ramificado del tipo mostrado en la figura 2, se recogió una carga de material del lote X-175 (Ejemplo 3) después del primer polimerizador 1P. No se añadió desactivador al material antes del segundo polimerizador ni se añadieron bloques de formación adicionales. En su lugar, se procesó la composición en el segundo polimerizador a una temperatura elevada comparada con la de una operación estándar. El catalizador fosforado alcalino se añadió en el depósito de formulación como en el ejemplo 3. Después de 8 horas de funcionamiento para asegurar condiciones estacionarias, el polímero se extruyó y se granuló.

TABLA 5

Condiciones operativas y análisis de los polímeros del ejemplo 5

Lote	Catalizador convencional (ppb)	Catalizador nuevo (ppb)	relación molar DPC/BPA	Temperatura 1P °C	Vacío 1P (Pa)	Tiempo de residencia 1P (min)	Temperatura 2P °C	MFR (g/10 min)	EC [%]	Fries ppm
X-175	10	100	1,114	307,5	$9,75 \times 10^3$	8,06	294,7	10,5	93,0	930
X-175	10	100	1,114	307,5	$1,112 \times 10^{-2}$	8,06	304,7	28,0	93,7	1.700

Los resultados indicados en la tabla 5 muestran una mejora térmica de calidad del material de partida con nivel alto de extremos tapados. Como se puede ver en la tabla 5, los gránulos resultantes exhibían una relación alta de extremos tapados (93-96 %) y una viscosidad media (MFR a 300°C de 27-29 g/10 min), validando totalmente la invención. Además se puede ver que la mayor temperatura en el segundo polimerizador 2P es eficaz para proporcionar un incremento en la viscosidad del producto mientras que

ES 2 177 384 A1

se consigue el efecto opuesto en el primer polimerizador cambiando las condiciones del procedimiento, incluido un incremento de la temperatura. Por lo tanto, se puede ver que la presente invención obtiene ventajas de un equilibrio complejo y no obvio de parámetros del procedimiento para conseguir el resultado deseado.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de policarbonatos por reacción de un carbonato de diarilo y un fenol dihidroxilado, que comprende las etapas de procesar sucesivamente el carbonato de diarilo y el fenol dihidroxilado en estado fundido en una o más etapas de reacción y por lo menos una primera etapa de polimerización, **caracterizado** porque:
- (a) la relación de carbonato de diarilo a fenol dihidroxilado en el fundido antes de la primera etapa de reacción es 1,08 o mayor y
- (b) la temperatura y el tiempo de residencia en la primera etapa de polimerización se seleccionan para proporcionar un producto policarbonato que tiene una velocidad de flujo en estado fundido a 250°C superior a 10 g/10 minutos y un nivel de extremos tapados de por lo menos 90 %.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la temperatura en la primera etapa de polimerización es 296°C o mayor.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado** porque la temperatura en la primera etapa de polimerización está en el intervalo de 307 a 311°C.
4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, **caracterizado** porque el tiempo de residencia en el primer polimerizador es por lo menos 5,5 minutos.
5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, **caracterizado** porque el primer polimerizador se mantiene a una presión de $5,25 \times 10^{-3}$ a $1,5 \times 10^{-2}$ Pa, preferiblemente de $5,25 \times 10^{-3}$ a $6,75 \times 10^{-3}$ Pa.
6. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1-5, **caracterizado** porque la primera etapa de polimerización se realiza en una pluralidad de polimerizadores.
7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, **caracterizado** porque se añade catalizador suplementario en diversos puntos durante el procesamiento del fundido.
8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, **caracterizado** porque el producto de la primera etapa de polimerización se divide en una pluralidad de corrientes, incluyendo al menos una primera corriente que se procesa adicionalmente para producir producto de viscosidad baja y nivel alto de extremos tapados y una segunda corriente que se procesa adicionalmente para producir un producto de viscosidad media y nivel medio de extremos tapados.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado** porque se añade carbonato de diarilo y/o fenol dihidroxilado adicionales a la segunda corriente.
10. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, **caracterizado** porque el producto de la primera etapa de polimerización se divide en una pluralidad de corrientes, incluida por lo menos una primera corriente que se procesa adicionalmente para producir un producto de viscosidad baja y nivel alto de extremos tapados y una segunda corriente que se procesa adicionalmente para producir un producto de viscosidad media mediante procesamiento en un segundo polimerizador a temperatura elevada.
11. Un policarbonato producido de acuerdo con los procedimientos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10.

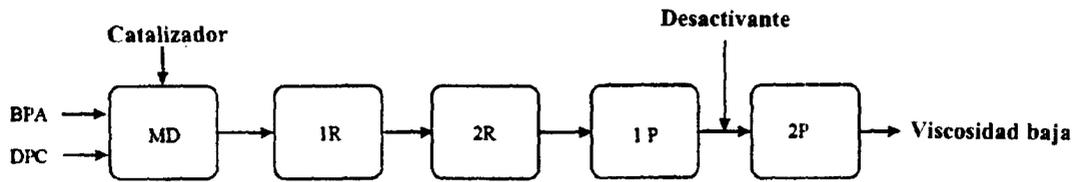


Figura 1

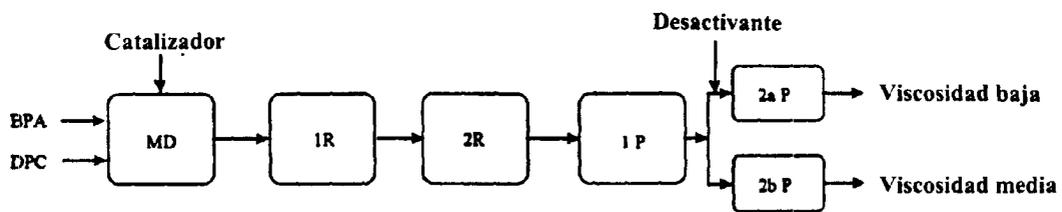


Figura 2

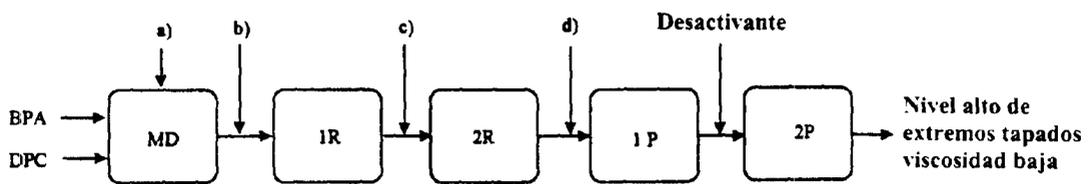


Figura 3

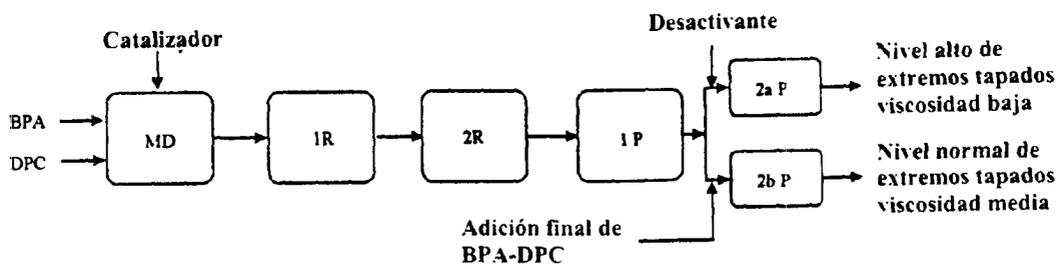


Figura 4



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁷: C08G 64/30, 64/14, G11B 7/24

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 6022943 A (K. INOUE et al.) 08.02.2000, columna 2, líneas 1-17; columna 3, líneas 16-20; ejemplo 2; tabla 2; reivindicaciones.	1-11
X	US 5276109 A (T. SAKASHITA et al.) 04.01.1994, columna 2, líneas 45-55; columna 3, líneas 35-36; columna 4, líneas 19-20,50-53; columna 9, líneas 1-26; ejemplos.	1,11
X	US 5364926 A (T. SAKASHITA et al.) 15.11.1994, columna 3, líneas 25-26; columna 4, líneas 9-10,40-47; columna 7, líneas 9-34; ejemplo 1.	1,11

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

31.10.2002

Examinador

E. Dávila Muro

Página

1/1