



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 213 785**

51 Int. Cl.:
C08G 64/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

86 Número de solicitud europea: **96941875 .5**

86 Fecha de presentación : **13.12.1996**

87 Número de publicación de la solicitud: **0867459**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **30.09.1998**

54 Título: **Método para producir un policarbonato aromático.**

30 Prioridad: **15.12.1995 JP 7-327369**

45 Fecha de publicación de la mención y de la
traducción de patente europea: **01.09.2004**

45 Fecha de la publicación de la mención de la
patente europea modificada BOPI: **01.03.2008**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente
europea modificada: **01.03.2008**

73 Titular/es: **Asahi Kasei Chemicals Corporation**
1-2 Yuraku-cho 1-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8440, JP

72 Inventor/es: **Komiya, Kyosuke;**
Fukuoka, Shinsuke y
Kawamura, Mamoru

74 Agente: **Durán Moya, Carlos**

ES 2 213 785 T5

DESCRIPCIÓN

Método para producir un policarbonato aromático.

5 Antecedentes de la invención

Sector al que pertenece la invención

La presente invención se refiere a un método para producir un policarbonato aromático. Más particularmente, se refiere a un método para producir un policarbonato aromático que comprende someter a una reacción de transesterificación en un polimerizador al menos un material polimerizable seleccionado entre un grupo que consiste en una mezcla de un monómero fundido de un compuesto dihidróxido aromático y un diarilcarbonato, y un pre-polímero fundido obtenido mediante un proceso que consiste en hacer reaccionar un compuesto dihidróxido aromático con un diarilcarbonato, en el que el material polimerizable se encuentra en forma de una masa líquida en un polimerizador y en el que la masa líquida del material polimerizable que es transesterificada en el polimerizador tiene un área expuesta, y de manera que la reacción de transesterificación de la masa líquida del material polimerizable se lleva a cabo bajo unas condiciones de reacción, tales como un área de la superficie de evaporación S (m^2) definida como el área (m^2) de la superficie expuesta de la masa líquida del material polimerizable, el volumen V (m^3) de la masa líquida de material polimerizable en el polimerizador, y el número del peso molecular promedio M_n del policarbonato aromático que se producirá, que satisfacen relaciones específicas. Según el método de la presente invención, no sólo se puede obtener un policarbonato aromático de elevada calidad con una elevada resistencia al calor a una velocidad de polimerización elevada sin sufrir problemas (tales como decoloración, entrada de impurezas y generación de productos por descomposición térmica), que son probables de encontrar en la producción mediante un método convencional, sino que no se necesita una gran potencia motriz para la agitación y el escalado de la producción del policarbonato es sencilla. Por lo tanto, el método de la presente invención es comercialmente ventajoso.

Técnica anterior

En los últimos años, los policarbonatos aromáticos se han utilizado ampliamente en sectores campos, como la ingeniería de plásticos, con una excelente resistencia al calor, resistencia al impacto y transparencia. Con referencia a los métodos de producción de policarbonatos aromáticos, se han realizado varios estudios hasta el momento. De los métodos estudiados, se ha empleado comercialmente un método que utiliza una interfase de policondensación entre un compuesto dihidróxido aromático, tal como el 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (a continuación al que se hará referencia frecuentemente como “bisfenol A”), y fosgeno.

No obstante, el proceso de policondensación interfacial presenta problemas, en tanto que es necesario utilizar fosgeno, que es tóxico, en que es probable que el aparato de la reacción sea corroído por los compuestos que contienen cloro, como cloruro de hidrógeno y cloruro sódico, que son subproductos, y cloruro de metileno que se utiliza como disolvente en grandes cantidades, y en que se encuentran dificultades para separar y eliminar las impurezas, tales como cloruro de sódico, y cloruro de metileno residual, que afectan de forma adversa las propiedades del polímero obtenido.

Con respecto al método para producir un policarbonato aromático a partir de un compuesto dihidróxido aromático y un diarilcarbonato, en un proceso de transesterificación convencional conocido, se obtiene un policarbonato realizando una reacción de intercambio de un éster entre el bisfenol A y el difenilcarbonato en estado fundido, mientras que se elimina un compuesto fenólico como subproducto (fenol). A diferencia del proceso de policondensación interfacial, el proceso de transesterificación presenta la ventaja de no necesitar disolvente. Sin embargo, el proceso de transesterificación presenta un serio problema, a saber; dado que la viscosidad del polímero que se forma aumenta durante el transcurso de la reacción de polimerización, es difícil eliminar eficientemente el fenol como subproducto del sistema de la reacción de polimerización, por lo tanto haciendo difícil alcanzar un elevado grado de polimerización con respecto al policarbonato producido.

Se conocen varios polimerizadores para utilizar en la producción de policarbonatos aromáticos mediante el proceso de transesterificación. Un recipiente de polimerización con agitación vertical equipado con un agitador se ha utilizado ampliamente. El recipiente de polimerización con agitación vertical equipado con un agitador tiene la ventaja de presentar una eficiencia volumétrica elevada y tener una construcción sencilla, de manera de la polimerización a pequeña escala se puede llevar a cabo eficientemente. No obstante, el recipiente de polimerización con agitación vertical tiene un problema ya que, tal como se mencionó anteriormente, es difícil eliminar eficientemente el fenol como subproducto del sistema de reacción de polimerización en la producción de policarbonatos aromáticos a escala comercial, de manera que la velocidad de polimerización se hace extremadamente baja.

Específicamente, un recipiente de polimerización con agitación vertical de gran escala tiene generalmente una proporción volumen de líquido/área de vaporización mayor que uno de pequeña escala. En otras palabras, la profundidad de una mezcla de reacción en un polimerizador es grande y, por lo tanto, la presión en la parte inferior del tanque de agitación es elevada. En este caso, incluso si se aumenta el grado de vacío de la zona de reacción de polimerización con el fin de alcanzar un elevado grado de polimerización en la parte inferior del recipiente de agitación, la polimerización continúa virtualmente bajo alta presión debido al peso de la mezcla de reacción, de manera que el fenol y sus análogos no pueden ser eliminados eficientemente.

Para solucionar el problema antes mencionado, se han realizado varios intentos para eliminar el fenol y sus análogos del polímero de alta viscosidad que se está formando. Por ejemplo, la Publicación de la solicitud de patente japonesa examinada N° 50-19600 (que corresponde a GB-1007302) da a conocer el uso de un polimerizador de tipo husillo con una válvula de purga. La Publicación de la solicitud de patente japonesa examinada N° 52-36159 da a conocer el uso de un dispositivo de extrusión de dos husillos engranados entre sí. La Publicación de la solicitud de patente japonesa examinada No. 53-5718 (que corresponde a la Patente Americana No. 3.888.826) da a conocer un reactor de tipo evaporación de capa fina, tal como un evaporador de hélice y un evaporador de capa centrífuga. Además, la Especificación abierta a inspección de la solicitud de patente japonesa no examinada N° 2-153923 da a conocer un método en el cual se utiliza una combinación de un aparato de tipo evaporación de capa fina y un tanque de polimerización de tipo de agitación horizontal.

Entre estos polimerizadores, los polimerizadores horizontales, tal como un evaporador de hélice y un tanque de polimerización de tipo de agitación horizontal, tienen la finalidad de incrementar, mediante agitación giratoria, la renovación de la superficie del polímero (que se está formando) a un nivel lo más alto posible en un intento por eliminar eficientemente el fenol y sus análogos. Por ejemplo, la Publicación de la solicitud de patente japonesa examinada No. 50-19600 da a conocer que “se forma una interfase relativamente grande, renovada continuamente, entre el sistema de reacción líquido y el gas ambiente o vapor, de manera que un producto volátil formado en el sistema de reacción líquido se elimina de manera extremadamente uniforme.” (ver página 1, columna derecha, líneas 19-22 del documento de la patente anterior). Es decir, el documento de la patente anterior sugiere que el fenol y sus análogos pueden ser eliminados eficientemente mediante la renovación de la interfase gas-líquido. Además, en la Publicación de la solicitud de patente japonesa examinada No 52-36159, el efecto de la renovación de la superficie se define como una función de la velocidad de giro de la hélice, el área de la superficie de la hélice en la zona de reacción, el grado de inclinación total de la hélice en la zona de reacción, la cantidad de materia prima introducida y el volumen efectivo por grado de inclinación de la hélice en la zona de reacción, y se describe que es importante que el valor del efecto de renovación de la superficie esté en un rango específico. No obstante, estos polimerizadores horizontales requieren una fuerza de agitación giratoria proporcionada, por ejemplo, por una hélice o un agitador, para incrementar la renovación de la superficie. Cabe destacar, que la viscosidad de un policarbonato aromático que se está formando aumenta extremadamente de acuerdo al aumento de su peso molecular durante la reacción de polimerización, de manera que es necesaria una fuerza de agitación extremadamente elevada. Además, cuando se ejerce una fuerza de agitación elevada en un polímero de alta viscosidad, el polímero sostiene una fuerza de corte elevada, y por ello se produce una ruptura de la cadena molecular, de manera que la velocidad de incremento del peso molecular resulta baja, haciendo imposible la obtención de un policarbonato aromático de elevado peso molecular. Además, cuando un policarbonato aromático sostiene una fuerza de corte elevada, se produce una decoloración del policarbonato y una disminución de la resistencia al calor, por lo que la calidad del policarbonato aromático se ve afectada de manera seriamente adversa. Además, cuando se utiliza un polimerizador de tipo de agitación para la producción de un policarbonato aromático a escala comercial, el tamaño del polimerizador de tipo de agitación es inevitablemente limitado. Esto es porque, cuando se propone aumentar el tamaño del polimerizador del tipo de agitación, se requiere necesariamente aumentar la resistencia del agitador y la potencia motriz para la agitación; no obstante, está limitado a aumentar tal resistencia y potencia motriz. Por lo tanto, la cantidad producida del policarbonato aromático no puede ser tan fácilmente incrementada con el uso de un polimerizador de tipo agitación. Es decir, los polimerizadores del tipo de agitación tienen también problemas, ya que el escalado de la producción de un policarbonato aromático es difícil.

En cuanto a los evaporadores de capa centrífuga, la Especificación abierta a inspección de la solicitud de patente japonesa no examinada No. 2-153923 describe el efecto que, mediante el uso de un evaporador de capa centrífuga como reactor de policondensación en la etapa final de la reacción de transesterificación, se puede aumentar el área de la superficie de evaporación del sistema de reacción líquido por unidad de peso del sistema de reacción líquido, facilitando de ese modo una disminución en el tiempo de residencia del sistema de reacción líquido en el reactor. No obstante, el documento de la patente anterior también señala los siguientes problemas. Es decir, cuando se utiliza un evaporador de capa centrífuga, una parte del polímero que se está formando se adhiere a las superficies de un eje impulsor, una paleta, un cojinete para el eje impulsor, y similares, y está expuesto a una experiencia térmica durante un período de tiempo prolongado, de manera que la parte adherida del polímero se descompone formando un producto de descomposición negro, y este producto de descomposición negro no deseado penetra en el polímero que se está produciendo. A efectos de evitar este problema, el documento de la patente anterior da a conocer un método en el cual se utiliza un evaporador de capa centrífuga en la etapa intermedia de la reacción de transesterificación, pero no en la etapa final de la reacción. No obstante, en este método, se forma una capa de polímero sólo en la superficie de la pared interior del evaporador y, por lo tanto, la eficiencia volumétrica del evaporador como un polimerizador es extremadamente baja, de manera que no se puede obtener un tiempo de reacción satisfactorio sin utilizar un reactor que sea demasiado grande. Por lo tanto, el evaporador de capa centrífuga no se puede emplear de forma adecuada en escala comercial.

Como se ha descrito anteriormente, en la producción de un policarbonato aromático mediante un proceso de transesterificación (el cual está libre del problema de que las impurezas y el cloruro de metileno residual se incluyan en el policarbonato producido y que estas sustancias no favorables no se puedan eliminar completamente del mismo), cuando el proceso de transesterificación se realiza mediante los métodos de producción convencionales utilizando un polimerizador de tipo de agitación vertical, un polimerizador de tipo de agitación horizontal, un evaporador de capa centrífuga, o similares, aparecen varios problemas tales como que el fenol no pueda eliminarse eficientemente, que se requiera una potencia motriz demasiado elevada para la agitación, que la cadena molecular del polímero que se está formando se rompa por la fuerza de cizalladura debida a la gran potencia motriz para la agitación, resultando en una

disminución de la velocidad de aumento del peso molecular y en una decoloración del polímero, que se genere un producto de descomposición térmica del polímero debido a la prolongada experiencia térmica, y que el producto de descomposición no deseado penetre en el polímero que se está formando, que la eficiencia volumétrica del polimerizador sea extremadamente baja, y que el escalado de la producción de un policarbonato aromático sea difícil.

Se ha deseado desarrollar un nuevo método para producir un policarbonato aromático, cuyo método soluciona simultáneamente todos los problemas de técnicas anteriores, es decir, desarrollar un método que sea comercialmente ventajoso no sólo porque se pueda obtener un policarbonato aromático de gran calidad, con una alta resistencia al calor a una velocidad de polimerización alta sin sufrir serios problemas (tales como decoloración, entrada de impurezas y generación de un producto de descomposición térmica) que se pueden encontrar en la producción mediante un método convencional, sino que también no sea necesaria una potencia motriz grande para la agitación y que el escalado de la producción de policarbonato sea fácilmente alcanzable.

Características de la invención

En estas situaciones, para solucionar los problemas anteriormente mencionados de las técnicas anteriores, los presentes inventores hicieron estudios extensivos e intensivos. Como resultado, han encontrado inesperadamente que, en un método para producir un policarbonato aromático que comprende someter a una reacción de transesterificación en un polimerizador al menos un material polimerizable seleccionado entre el grupo que consiste en:

una mezcla de monómeros fundidos de un compuesto dihidróxido aromático y un diarilcarbonato, y

un pre-polímero fundido obtenido mediante un proceso que consiste en reaccionar un compuesto dihidróxido aromático con un diarilcarbonato,

de manera que el material polimerizable está presente en la forma de una masa líquida en el polimerizador y en el que la masa líquida de material polimerizable que es transesterificada en el polimerizador tiene una superficie expuesta, de manera que dicha reacción de transesterificación de la masa líquida del material polimerizable se realiza en una modalidad de caída en húmedo, de manera que dicha masa líquida del material polimerizable se hace descender a lo largo y en contacto con una superficie de una guía dispuesta en el polimerizador,

los serios problemas mencionados arriba pueden ser evitados realizando la reacción de transesterificación de la masa líquida de material polimerizable bajo unas condiciones de reacción tales que se satisfaga la siguiente fórmula (1):

$$\log (S/V) \geq 2 \times 10^{-5} \times \overline{Mn} + 0,8 \quad (1)$$

en la que:

S representa un área de la superficie de evaporación (m²), que se define como el área (m²) de la superficie expuesta de la masa líquida del material polimerizable;

V representa el volumen (m³) de la masa líquida de material polimerizable en el polimerizador; y

$\overline{Mn}$ representa el número de peso molecular promedio del policarbonato aromático a producir.

En base a este nuevo descubrimiento, se ha completado la presente invención.

De acuerdo con ello, el primer objetivo de la presente invención es proporcionar un método para producir un policarbonato aromático, cuyo método soluciona simultáneamente todos los problemas de las técnicas anteriores, y que es comercialmente ventajoso, no sólo porque se puede obtener un policarbonato aromático de gran calidad, con una alta resistencia al calor, a una velocidad de polimerización alta sin sufrir decoloración, entrada de impurezas y generación de un producto de descomposición térmica, sino que también no es necesaria una potencia motriz grande para la agitación y que el escalado de la producción del policarbonato es fácilmente alcanzable.

Los anteriores y otros objetivos, características y ventajas de la presente invención, serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada y de las reivindicaciones adjuntas, tomadas en relación con las figuras que se acompañan.

Breve descripción de las figuras

En las figuras:

la figura 1(a) es una vista esquemática de una modalidad del método de polimerización, que explica el área de evaporación S (m²), la cual es uno de los requisitos utilizados para definir la presente invención;

la figura 1(b) es una vista esquemática que muestra cómo se define el área de evaporación S (m²) en la modalidad de la figura 1(a);

ES 2 213 785 T5

la figura 2(a) es una vista esquemática de otra modalidad del método de polimerización, que explica el área de evaporación S (m²), la cual es uno de los requisitos utilizados para definir la presente invención;

la figura 2(b-1) es una vista esquemática que muestra cómo se define el área de evaporación S (m²) en la modalidad de la figura 2(a);

la figura 2(b-2) es otra vista esquemática que muestra cómo se define el área de evaporación S (m²) en la modalidad de la figura 2(a), tal como se observa el polimerizador de la figura 2(b-1) desde arriba;

la figura 3(a) es una vista esquemática transversal de un tipo de polimerizador utilizable en el método de la presente invención;

la figura 3(b) es una vista esquemática transversal del polimerizador de la figura 3(a), tomada a lo largo de la línea III(b)-III(b);

la figura 4(a) es una vista esquemática transversal de otro tipo de polimerizador utilizable en el método de la presente invención;

la figura 4(b) es una vista esquemática transversal a mayor escala del polimerizador de la figura 4(a), tomada a lo largo de la línea IV(b)-IV(b);

la figura 5 es una vista esquemática transversal de otro tipo de polimerizador utilizable en el método de la presente invención;

la figura 6(a) es una vista esquemática transversal de otra forma del polimerizador utilizable en el método de la presente invención;

la figura 6(b) es una vista esquemática transversal del polimerizador de la figura 6(a), tomada a lo largo de la línea VI(b)-VI(b);

la figura 7(a) es una vista esquemática transversal de otro modo adicional del método de polimerización de la presente invención, que explica el área de evaporación S (m²), la cual es uno de los requerimientos utilizados para definir este invento; y

la figura 7(b) es otra vista esquemática transversal que muestra cómo se define el área de evaporación S (m²) en la modalidad de la figura 7(a).

Las realizaciones mostradas en las figuras 1 y 2 no se corresponden con la presente invención.

Descripción de las referencias numéricas

- (1) Polimerizador
- (2) Agitador
- (3) Material polimerizable
- (4) Superficie horizontal del líquido (superficie de evaporación) o superficie del líquido que fluye (superficie de evaporación)
- (5) Entrada del material polimerizable
- (6) Plato de distribución
- (7) Guía en forma de placa
- (7A) Guía en forma de columna
- (7B) Guía en forma de cono
- (7C) Guía tubular cilíndrica
- (8) Abertura de entrada del gas
- (9) Válvula
- (10) Salida

(11) Cámara hermética(espacio para llenar con el medio de calentamiento)

(12) Abertura de entrada del medio de calentamiento

5 (13) Abertura de salida del medio de calentamiento

Descripción detallada de la invención

10 Según la presente invención, se proporciona un método para producir un policarbonato aromático, que comprende someter a una reacción de transesterificación en un polimerizador, al menos un material polimerizable seleccionado entre el grupo que consiste en:

una mezcla de monómero fundido de un compuesto dihidróxido aromático y un diarilcarbonato, y

15 un pre-polímero fundido obtenido mediante un proceso que consiste en hacer reaccionar un compuesto dihidróxido aromático con un diarilcarbonato,

20 de manera que el material polimerizable se encuentra en la forma de una masa líquida en el polimerizador y en el que la masa líquida de material polimerizable que es transesterificada en el polimerizador tiene una superficie expuesta, de manera que dicha reacción de transesterificación de la masa líquida del material polimerizable se realiza en una modalidad de caída en húmedo, de manera que dicha masa líquida del material polimerizable se hace descender a lo largo y en contacto con una superficie de una guía dispuesta en el polimerizador, y

25 de manera que la reacción de transesterificación de la masa líquida de material polimerizable se realiza bajo unas condiciones de reacción tales que se satisface la siguiente fórmula (1):

$$\log (S/V) \geq 2 \times 10^{-5} \times \overline{Mn} + 0,8 \quad (1)$$

30 en la que:

S representa un área de la superficie de evaporación (m²), que se define como el área (m²) de la superficie expuesta de la masa líquida del material polimerizable;

35 V representa el volumen (m³) de la masa líquida de material polimerizable en el polimerizador; y

$\overline{Mn}$ representa el número de peso molecular promedio del policarbonato aromático a producir.

40 Para comprender de forma más sencilla la presente invención, se enumeran a continuación las características esenciales y varias realizaciones preferentes.

1. En un método para producir un policarbonato aromático que comprende someter a una reacción de transesterificación en un polimerizador, al menos, un material polimerizable seleccionado entre el grupo que consiste en:

45 una mezcla de monómero fundido de un compuesto dihidróxido aromático y un diarilcarbonato, y

un pre-polímero fundido obtenido mediante un proceso que consiste en hacer reaccionar un compuesto dihidróxido aromático con un diarilcarbonato,

50 de manera que el material polimerizable se encuentra en la forma de una masa líquida en el polimerizador y en el que la masa líquida de material polimerizable que es transesterificada en el polimerizador tiene una superficie expuesta, de manera que dicha reacción de transesterificación de la masa líquida del material polimerizable se realiza en una modalidad de caída en húmedo, de manera que dicha masa líquida del material polimerizable se hace descender a lo largo y en contacto con una superficie de una guía dispuesta en el polimerizador,

55 la mejora en que la reacción de transesterificación de la masa líquida de un material polimerizable se realiza bajo unas condiciones de reacción tales que se satisface la siguiente fórmula (1):

$$\log (S/V) \geq 2 \times 10^{-5} \times \overline{Mn} + 0,8 \quad (1)$$

en la que:

65 S representa un área de la superficie de evaporación (m²), que se define como el área (m²) de la superficie expuesta de la masa líquida del material polimerizable;

V representa el volumen (m³) de la masa líquida de material polimerizable en el polimerizador; y

ES 2 213 785 T5

$\overline{M}_n$ representa el número de peso molecular promedio del policarbonato aromático a producir.

2. El método, según el punto 1 anteriormente citado, donde el volumen V (m^3) de la masa líquida del material polimerizable es un 5% o mayor, en base al volumen interno del polimerizador.

3. El método según cualquiera de los puntos 1 ó 2 antes citados, en el que el área de la superficie de evaporación S (m^2) de la masa líquida del material polimerizable satisface la siguiente fórmula (2):

$$S \geq 0,03 Q \quad (2)$$

en la que Q representa la velocidad (kg/h) a la que se produce el policarbonato aromático.

4. El método, según el punto 3 antes citado, en el que la velocidad Q (kg/h) a la que se produce el policarbonato aromático es 1 kg/h o mayor.

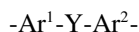
En los métodos convencionales para la producción de un policarbonato aromático mediante un proceso de transesterificación, para eliminar eficientemente el fenol como subproducto y sus análogos del sistema de reacción líquido, se ha intentado aumentar la renovación de la superficie del polímero (que se está formando) mediante una agitación giratoria muy elevada, utilizando un polimerizador horizontal, como se ha mencionado antes. No obstante, se ha encontrado sorprendentemente que, para realizar el proceso de transesterificación, utilizando un polimerizador adecuado para alcanzar y mantener las condiciones de la reacción, satisfaciendo la relación definida en la fórmula (1) anterior, se puede obtener un policarbonato aromático de gran calidad y con una alta resistencia al calor, a una velocidad de polimerización alta, sin sufrir decoloración, entrada de impurezas o generación de un producto de descomposición térmica, y sin ser necesaria una potencia motriz elevada para la agitación. Éste es uno de los principales aspectos de las ventajas de este invento.

En esta invención, la terminología "compuesto dihidróxido aromático" indica un compuesto representado por la siguiente fórmula:



en la que Ar representa un grupo aromático divalente.

Los ejemplos preferentes de grupos aromáticos divalentes como Ar incluyen un grupo representado en la siguiente fórmula:



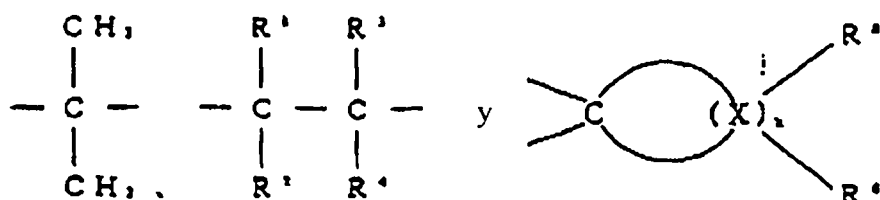
en la que cada Ar^1 y Ar^2 representa independientemente un grupo carbocíclico divalente o un grupo aromático heterocíclico con un número de átomos de carbono de 5 a 70, e Y representa un grupo alcano divalente con un número de átomos de carbono entre 1 y 30.

En los grupos carbocíclicos divalentes o en los grupos aromáticos heterocíclicos como Ar^1 y Ar^2 , al menos un átomo de hidrógeno puede ser sustituido por un sustituyente que no afecte adversamente la reacción, tal como un átomo de un halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alcóxido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo fenóxido, un grupo vinilo, un grupo ciano, un grupo éster, un grupo amida y/o un grupo nitró.

Ejemplos ilustrativos de Ar^1 y Ar^2 como grupos aromáticos heterocíclicos incluyen un grupo aromático al menos con un heteroátomo, tal como un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno o un átomo de azufre.

Ejemplos de Ar^1 y Ar^2 como grupos aromáticos divalentes incluyen un grupo fenileno sustituido o no sustituido, un grupo bifenileno sustituido o no sustituido y un grupo piridileno sustituido o no sustituido. Los sustituyentes para Ar^1 y Ar^2 son los descritos anteriormente.

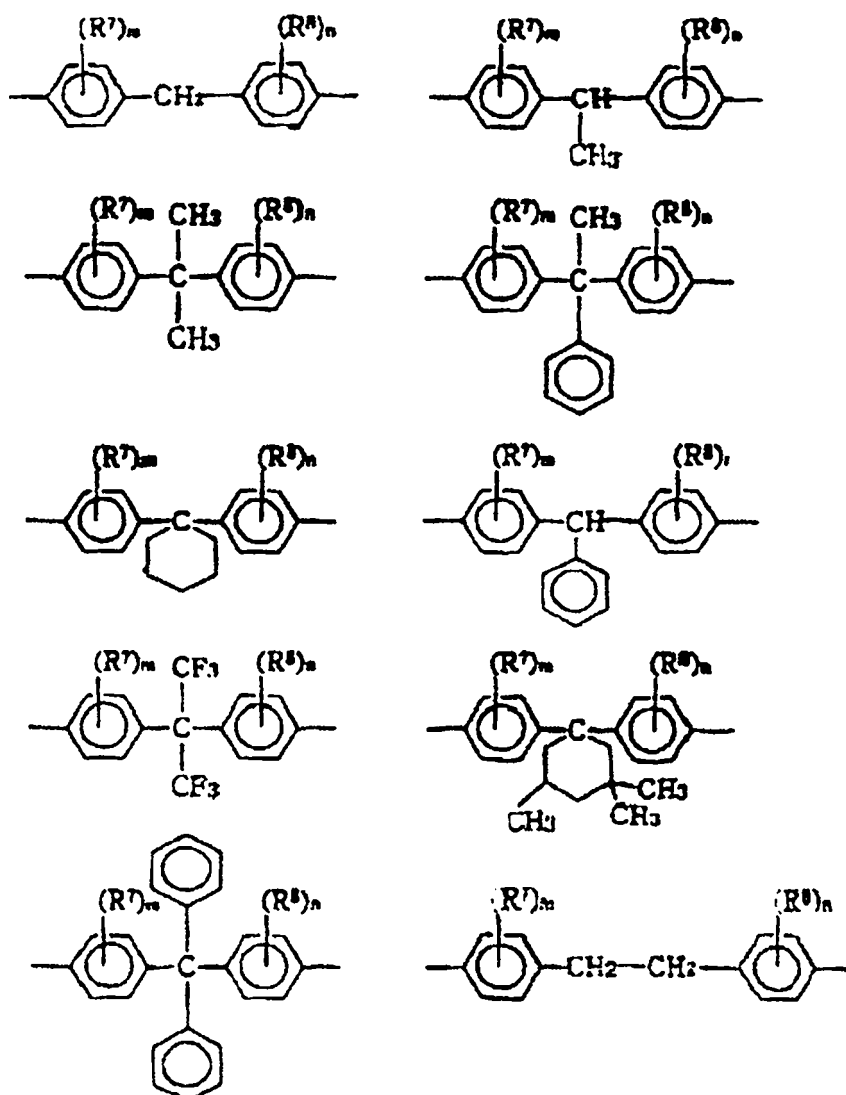
Ejemplos de grupos alcanos divalentes como Y incluyen grupos orgánicos representados, respectivamente, por las siguientes fórmulas:



5 en las que cada uno de R^1 , R^2 , R^3 y R_4 representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo con un número de átomos de carbono de 1 a 10, un grupo alcóxido con un número de átomos de carbono de 1 a 10, un grupo cicloalquilo con un número de carbonos en el anillo de 5 a 10, un grupo carbocíclico aromático con un anillo de 5 a 10 átomos de carbono y un grupo aralquil carbocíclico con un anillo de 6 a 10 átomos de carbono; K representa un número entero de 3 a 11; cada X representa un átomo de carbono y está unido a R^5 y R^6 ; cada R^5 representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, y cada R^6 representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, de manera que R^5 y R^6 son iguales o diferentes;

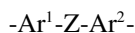
10 en las que al menos un átomo de hidrógeno de cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 pueden ser sustituido por un sustituyente que no afecte adversamente la reacción, tal como un átomo de un halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alcóxido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo fenóxido, un grupo vinilo, un grupo ciano, un grupo éster, un grupo amida y/o un grupo nitro.

15 Ejemplos específicos de grupos aromáticos divalentes como Ar incluyen los grupos representados, respectivamente, por las siguientes fórmulas:



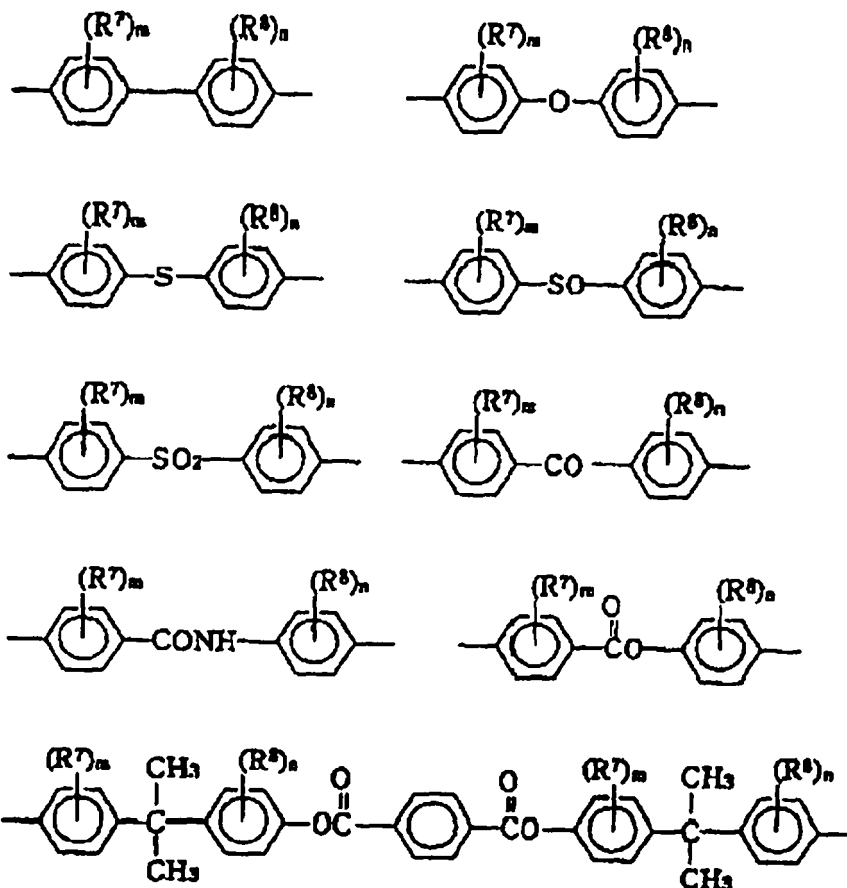
65 en las que cada uno de R^7 y R^8 representa independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de un halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alcóxido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo con un anillo de 5 a 10 átomos de carbono, o un grupo fenilo; cada m o n representa un número entero de 1 a 4, con la condición de que cuando m es un número entero entre 2 y 4, los R^7 son iguales o diferentes, y cuando n es un número entero entre 2 y 4, los R^8 son iguales o diferentes.

Además, ejemplos de grupos aromáticos divalentes tal como Ar incluyen también aquellos que están representados por la siguiente fórmula:



en la que Ar^1 y Ar^2 son como se han definido anteriormente; y Z representa un enlace sencillo o un grupo divalente, tal como -O-, -CO-, -S-, -SO₂-, -SO-, -COO-, o -CON(R¹)-, de manera que R¹ es como se ha definido anteriormente.

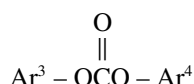
Ejemplos de tales grupos aromáticos divalentes tal como Ar incluyen grupos representados, respectivamente, por las siguientes fórmulas:



en las que R⁷, R⁸, m y n han sido definidos anteriormente.

En el método de la presente invención, los compuestos dihidróxidos aromáticos se pueden utilizar individualmente o en combinación. Ejemplos representativos de compuestos dihidróxidos aromáticos incluyen el bisfenol A.

El diarilcarbonato utilizado en la presente invención se representa por la siguiente fórmula:

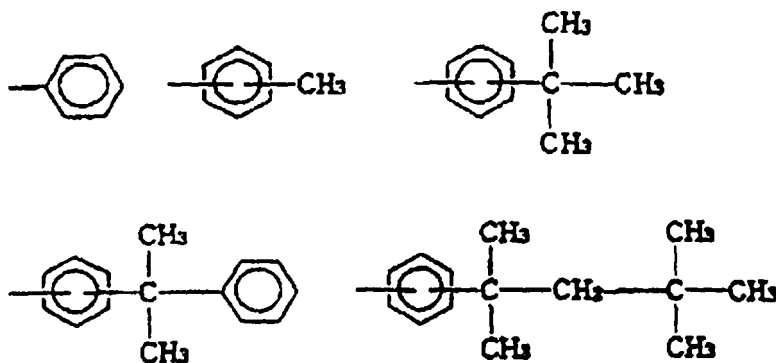


en la que Ar^3 y Ar^4 representan independientemente un grupo aromático monovalente.

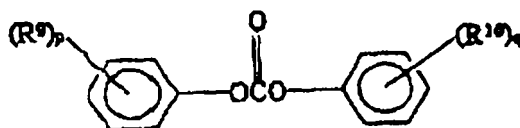
En cada uno de Ar^3 y Ar^4 , que representa independientemente un grupo carbocíclico monovalente o un grupo aromático heterocíclico, al menos un átomo de hidrógeno puede ser sustituido por un sustituyente que no afecte de manera adversa la reacción, tal como un átomo de un halógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alcóxido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo fenilo, un grupo fenóxido, un grupo vinilo, un grupo ciano, un grupo éster, un grupo amida o un grupo nitro. Ar^3 y Ar^4 son iguales o diferentes.

Ejemplos representativos de grupos aromáticos monovalentes tal como Ar^3 y Ar^4 incluyen un grupo fenilo, un grupo naftilo, un grupo bifenilo y un grupo piridilo. Estos grupos pueden ser o no sustituidos por el sustituyente o sustituyentes antes mencionados.

5 Ejemplos preferentes de grupos aromáticos monovalentes tal como Ar^3 y Ar^4 son aquellos representados, respectivamente, por las siguientes fórmulas:



25 Ejemplos representativos de diarilcarbonatos incluyen un compuesto diarilcarbonato sustituido o no sustituido, representado por la siguiente fórmula:



35 en la que cada uno de R^9 y R^{10} representa independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alcóxido de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo con un anillo de 5 a 10 átomos de carbono, o un grupo fenilo; cada p o q representa independientemente un número entero de 1 a 5, con la condición de que cuando p es un número entero de 2 o mayor, los R^9 son iguales o diferentes, y cuando q es un número entero de 2 o mayor, los R^{10} son iguales o diferentes.

40 De estos compuestos difenilcarbonatos, se prefieren los diarilcarbonatos con una configuración simétrica, tales como el difenilcarbonato (no sustituido) y un difenilcarbonato sustituido con un grupo alquilo bajo, por ejemplo, ditolilcarbonato y di-t-butilfenilcarbonato. Se prefiere en particular el difenilcarbonato, que es el diarilcarbonato con la estructura más sencilla.

45 Estos diarilcarbonatos pueden utilizarse individualmente o en combinación.

La proporción en que se usa el compuesto dihidróxido aromático y el diarilcarbonato (es decir, una proporción de carga) puede variar dependiendo del tipo de compuesto dihidróxido aromático y de diarilcarbonato empleados, la temperatura de polimerización y otras condiciones de polimerización. El diarilcarbonato se utiliza generalmente en una cantidad comprendida entre 0,9 y 2,5 moles, preferentemente de 0,95 a 2,0 moles, más preferentemente de 0,98 a 1,5 moles, por mol del compuesto dihidróxido aromático.

El número del peso molecular promedio del policarbonato aromático obtenido según el método de la presente invención se encuentra generalmente entre 500 y 100.000, preferentemente entre 2.000 y 30.000.

55 Tal como se ha mencionado anteriormente, en la presente invención, como materia prima, se utiliza al menos un material polimerizable seleccionado del grupo que consiste en:

una mezcla de monómero fundido de un compuesto dihidróxido aromático y un diarilcarbonato, y

60 un pre-polímero fundido obtenido mediante un proceso que consiste en hacer reaccionar un compuesto dihidróxido aromático con un diarilcarbonato.

Incluso cuando una mezcla de monómero de un compuesto dihidróxido aromático y un diarilcarbonato se funden sencillamente mediante calor, tiene lugar una reacción de polimerización en cierto grado. Por lo tanto, una mezcla de monómero fundido de un compuesto dihidróxido aromático y un diarilcarbonato es sustancialmente equivalente a un pre-polímero fundido. En este sentido, el material polimerizable será referido como "pre-polímero". Además, cuando el pre-polímero es uno que tiene incrementado su grado de polimerización mediante el método de la presente invención, será referido a continuación simplemente como "polímero".

ES 2 213 785 T5

El polímero fundido utilizando en la presente invención como material polimerizable puede ser obtenido a partir de cualquier método de polimerización convencional.

En la presente invención, el área de la superficie de evaporación S (m^2) es un índice del área de la interfase entre la fase líquida del polímero y la fase de gas, y se define como el área de la superficie expuesta de la masa líquida del material polimerizable. Habitualmente, una interfase gas-líquido adopta una configuración ondulada compleja como consecuencia de la agitación, la turbulencia, la formación de espuma o similares, por lo que es difícil medir el área de la interfase gas-líquido de una manera precisa. No obstante, en la presente invención, el área de la superficie expuesta de la masa líquida, es decir, el área de la superficie de evaporación S (m^2), se determina asumiendo que el polímero líquido está en un estado estacionario, en el cual no hay agitación, turbulencia, formación de espuma o similares.

A continuación se hará una explicación ilustrativa sobre cómo calcular el área de la superficie de evaporación S (m^2) definida en este invento.

En el método de la presente invención, incluso cuando la superficie del polímero líquido en el polimerizador se encuentra en un estado ondulado consecuencia de la agitación, la turbulencia, la formación de espuma o similares, asumiendo que la superficie horizontal o la superficie del líquido que fluye está en un estado liso estacionario en el que no ocurre agitación, turbulencia, formación de espuma u otros, el área de la horizontal o la superficie lisa (m^2) del líquido que fluye se toma como el área de la superficie de evaporación S (m^2).

Dado que la reacción se realiza en la modalidad de caída húmeda, el polímero líquido en el polimerizador se hace descender a lo largo y en contacto con una parte o con la totalidad de la superficie (a continuación referida como "superficie de la pared por la que fluye el polímero") de una guía. En este caso, se supone que el polímero líquido tiene un grosor uniforme y que forma una superficie de líquido que fluye con una configuración que es congruente u homotética con la configuración de la superficie de la pared por la que fluye el polímero. (Por ejemplo, cuando un polímero líquido de alta viscosidad se hace fluir a lo largo de un alambre, el líquido del polímero que fluye tiene una configuración periférica mayor y homotética con respecto a la configuración periférica del alambre). El área (m^2) de tal superficie líquida que fluye del polímero líquido se toma como el área de la superficie de evaporación S (m^2) del polímero líquido que fluye. Específicamente, cuando la superficie de la pared por la que fluye el polímero es un plano, el área (m^2) de una superficie plana del líquido que fluye es el área de la superficie de evaporación S (m^2) del polímero líquido que fluye.

Además, en la determinación del área de la superficie de evaporación S , cuando una superficie de un líquido que fluye (sobre una superficie de la pared por la que fluye el polímero) interfiere con otra superficie de líquido que fluye (sobre otra superficie de la pared del polímero que fluye) para producir de ese modo partes respectivas de ambas superficies de líquido que fluye, cuyas partes no están expuestas a la fase de gas, las áreas de dichas partes de las superficies por las que fluye el líquido no están incluidas en el área de la superficie de evaporación S (m^2) definida en la presente invención [ver, por ejemplo, las figuras 7(a) y 7(b)].

En la presente invención, el volumen V (m^3) de la masa líquida de material polimerizable significa el volumen de polímero que está en el polimerizador y participa sustancialmente en la reacción. El volumen V (m^3) de la masa líquida definida en la presente invención no incluye el volumen del polímero líquido que se encuentra en las tuberías y similares que están conectadas al polimerizador y se utilizan para transportar o acumular temporalmente el polímero líquido.

Haciendo referencia a las figuras, a continuación se proporcionarán explicaciones más ilustrativas sobre cómo determinar el área de la superficie de evaporación S (m^2) y el volumen V (m^3) de la masa líquida de material polimerizable, ambos definidos en la presente invención. Las realizaciones de las figuras 1(a) y 1(b), así como las figuras 2(a), (b-1) y (b-2), no se corresponden con la presente invención.

La figura 1(a) es una vista esquemática de un polimerizador de tipo de agitación vertical, que muestra un proceso de polimerización en el cual un volumen V (m^3) de pre-polímero es introducido en forma de filamento en el polimerizador a través de la entrada (5), mientras se agita el pre-polímero en el polimerizador, de manera que se forma una interfase gas-líquido ondulada compleja debido a la agitación y la formación de espuma. La figura 1(b) muestra un estado hipotético, en el cual un pre-polímero con el mismo volumen V (m^3) que en la figura 1(a) no es agitado, y no se produce espuma, de manera que se forma una interfase gas-líquido estacionaria lisa en el polimerizador. En la presente invención, cuando se realiza la polimerización mediante un proceso como el de la figura 1(a), el área de la superficie de evaporación S (m^2) se determina suponiendo que la superficie de evaporación es la superficie estacionaria lisa (4) de la figura 1(b).

En el proceso de polimerización mostrado en la figura 1(a), cuando la polimerización se lleva a cabo de una manera continua, el volumen V (m^3) puede obtenerse mediante un método en el cual el peso del polímero líquido en el polimerizador se obtiene al restar el peso total de un polímero retirado del polimerizador, una sustancia evaporada, tal como un subproducto, un compuesto monohidróxido aromático evaporado, y un pre-polímero en los conductos (dispuestos en el polimerizador) y similares, del peso de pre-polímero introducido en el polimerizador; y el peso del polímero líquido en el polimerizador se convierte a continuación a volumen, utilizando la gravedad específica del polímero líquido medida a la temperatura de polimerización. [Además del compuesto monohidróxido evaporado, la sustancia evaporada antes mencionada puede contener también pequeñas cantidades de diarilcarbonato, un compuesto

dihidróxido aromático y un pre-polímero de peso molecular extremadamente bajo (oligómero), dependiendo de las condiciones de polimerización.] La cantidad de compuesto monohidróxido aromático evaporado puede obtenerse a partir de la medida del peso del condensado de toda la sustancia evaporada (incluyendo el compuesto monohidróxido aromático como subproducto) destilada a través de una válvula de comunicación de aire del polimerizador. En la presente invención, la gravedad específica del polímero líquido en el polimerizador (a la temperatura de polimerización) se supone que es de 1.100 kg/m³. Cuando la polimerización se realiza de manera discontinua, el volumen V (m³) puede obtenerse mediante un método en el cual el peso del polímero líquido en el polimerizador se obtiene al restar el peso total de la sustancia evaporada, tal como el subproducto, compuesto monohidróxido aromático evaporado, y el pre-polímero en los conductos y similares, del peso del pre-polímero cargado en el polimerizador; y el peso del polímero líquido en el polimerizador se convierte a continuación a volumen, utilizando la gravedad específica (1.100 kg/m³) del polímero líquido medida a la temperatura de polimerización.

La figura 2(a) muestra una modalidad del proceso de polimerización en caída húmeda de pared, en la cual un pre-polímero cae a lo largo y en contacto con una pared interior de un polimerizador cilíndrico. En las figuras 2(b-1) y 2(b-2), se ilustra el proceso de la figura 2(a), suponiendo que el pre-polímero que tiene el mismo volumen que en la figura 2(a), que cae a lo largo y en contacto con la pared interior de un polimerizador cilíndrico, se encuentra en la forma de una masa líquida con un grosor uniforme, y que tiene una superficie del líquido que fluye (4) con una configuración transversal en forma de arco, pero no en la forma de una masa líquida ondulada, tal como se muestra en la figura 2(a). En este invento, cuando la polimerización se lleva a cabo mediante el proceso mostrado en la figura 2(a), el área de la superficie de evaporación S (m²) se determina asumiendo que la superficie de evaporación es la superficie del líquido que fluye (4) con una configuración transversal en forma de arco, como se muestra en las figuras 2(b-1) y 2(b-2). Las áreas de las superficies laterales de la masa líquida mostradas en la figura 2(b-2), las superficies laterales de las cuales se extienden a lo largo con respecto a la dirección del grosor de la masa líquida y que son sustancialmente perpendiculares a la superficie del líquido que fluye (4), no están incluidas en el área de la superficie de evaporación S (m²), porque ninguna de estas superficies laterales tiene una configuración que sea congruente u homotética a la superficie de la pared por la que fluye el polímero en el polimerizador. Además, como en la figura 2(b-2), en la presente invención, se supone que el pre-polímero introducido a través de la entrada de pre-polímero en el polimerizador cae a lo largo de la superficie de la pared interna del polimerizador, mientras mantiene simultáneamente la misma anchura que en el momento en que el pre-polímero fluye de la abertura interna de la entrada de pre-polímero, y sin ensancharse en la dirección a lo largo de la curvatura de la superficie de la pared interna del polimerizador.

En el proceso de polimerización mostrado en la figura 2(a), cuando la polimerización se realiza de una manera continua, el volumen V (m³) puede ser obtenido a partir de un método en el cual el peso del polímero líquido en el polimerizador se obtiene al restar el peso total de un polímero introducido en el polimerizador, el peso total de polímero retirado del polimerizador, una sustancia evaporada, tal como un subproducto, un compuesto monohidróxido aromático evaporado, y un pre-polímero en los conductos (dispuestos en el polimerizador) y similares del peso del pre-polímero introducido en el polimerizador; y el peso del líquido del polimerizador se convierte entonces a volumen, utilizando la gravedad específica (1.100 kg/cm³) del polímero líquido, medida a la temperatura de polimerización. Cuando la polimerización se realiza de una manera discontinua, el volumen V (m³) puede obtenerse por un método en el que el peso del polímero líquido en el polimerizador se obtiene al restar una sustancia evaporada, tal como un subproducto, un compuesto monohidróxido aromático evaporado, y el pre-polímero en los conductos y similares, del peso de pre-polímero introducido del polimerizador; y el peso del polímero líquido del polimerizador se convierte entonces a volumen, utilizando la gravedad específica (1.100 kg/m³) del polímero líquido, medida a la temperatura de polimerización.

La figura 7(a) es una vista esquemática de la sección horizontal de un polimerizador, que muestra un proceso de polimerización que se realiza permitiendo que un polímero líquido descienda y esté en contacto con cada una de las dos guías en forma de columna que están mutuamente adyacentes, de manera que las respectivas superficies onduladas del líquido que fluye por las dos guía en forma de columna (7A), interfieren una con la otra, para así producir partes respectivas de ambas superficies onduladas de líquido que fluye, cuyas partes no están expuestas a la fase de gas. En la figura 7(b), se ilustra el proceso de la figura 7(a), suponiendo que un polímero líquido de un volumen igual al de la figura 7(a) desciende en contacto con las guías en forma de columna (7A), en la forma de dos masas de polímero líquido cilíndricas que se solapan mutuamente, y no en la forma de una masa líquida ondulada, tal como se mostró en la figura 7(a). En la presente invención, las respectivas partes de las dos superficies de líquido cilíndrico que fluyen mostradas en la figura 7(b), indicadas por líneas de trazo discontinuo, no están consideradas en el área de la superficie de evaporación S (m²), porque estas partes no están expuestas a la fase de gas. En la presente invención, el área de la superficie expuesta (4) del polímero líquido, indicada mediante líneas de trazo continuo en la figura 7(b), se toma como el área de la superficie de evaporación S (m²).

En la presente invención, la polimerización se realiza bajo unas condiciones tales que el área de la superficie de evaporación S (m²), el volumen V (m³) de la masa líquida de material polimerizable en el polimerizador, y el número del peso promedio molecular (M) del policarbonato aromático a producir, satisfacen la relación representada en la siguiente fórmula (1).

$$\log (S/V) \geq 2 \times 10^{-5} \times \overline{M} + 0,8 \quad (1)$$

[Se debe observar, que la fórmula (1) anterior es únicamente válida cuando las unidades del área de la superficie de evaporación S son m^2 y las unidades del volumen V de la masa líquida son m^3]. La fórmula (1) es una fórmula empírica obtenida por los presentes inventores a partir de la producción de policarbonatos de diferentes pesos moleculares promedio bajo diferentes condiciones de polimerización, en las que se varió la proporción $S(m^2)/V(m^3)$. Cuando la polimerización se realiza bajo unas condiciones en las que la proporción $S(m^2)/V(m^3)$ está fuera del intervalo definido por la fórmula (1), es difícil producir un policarbonato de gran calidad con una elevada resistencia al calor, a una velocidad de polimerización alta, sin sufrir decoloración, entrada de impurezas y generación de un producto por descomposición térmica.

Se utiliza un polimerizador diseñado para realizar la polimerización deslizando el polímero en contacto con una superficie de una guía. Es más deseable que el tipo de polimerizador antes mencionado tenga una serie de guías. Algunos de los ejemplos de las formas de las guías utilizadas en un polimerizador como éste son una placa, un cilindro, un cono, una cadena y similares. Además, por ejemplo, la guía puede ser hueca. En el caso de una guía hueca, por ejemplo, la polimerización se puede realizar permitiendo que el polímero descienda en contacto con una superficie de la pared exterior de la guía hueca, mientras se introduce un medio de calentamiento por la parte hueca de la guía, o la polimerización se puede realizar permitiendo que el polímero descienda en contacto con una superficie de la pared interna de la guía hueca, mientras se aplica un medio de calentamiento en la pared exterior de la guía hueca.

En la producción de policarbonatos aromáticos mediante el método de la presente invención, se puede utilizar un único polimerizador, el cual está construido para alcanzar y mantener las condiciones de reacción que satisfacen la fórmula (1), o bien se puede utilizar una serie de estos polimerizadores. Además, un polimerizador que está construido para alcanzar y mantener las condiciones de reacción que satisfacen los requerimientos de la presente invención puede ser usado en combinación con otros polimerizadores para producir un policarbonato aromático. El método de la presente invención es ventajoso especialmente cuando el material polimerizable utilizado tiene una viscosidad relativamente elevada (específicamente, un material polimerizable con un número de peso molecular promedio de 1.500 o mayor). Por lo tanto, en el modo preferente del método de la presente invención, un pre-polímero con un número de peso molecular promedio no inferior a 1.500 aproximadamente se obtiene haciendo reaccionar un compuesto dihidróxido aromático con un diarilcarbonato utilizando, por ejemplo, un polimerizador de tipo de agitación vertical, y luego el pre-polímero obtenido se polimeriza utilizando un polimerizador que está construido para alcanzar y mantener las condiciones de reacción que satisfacen los requerimientos de la presente invención.

A continuación, se darán ejemplos específicos de polimerizadores utilizables en este invento con referencia a las figuras 3(a) y 3(b), 4(a) y 4(b), 5 y 6(a) y 6(b). No obstante, en la presente invención, el polimerizador no está limitado a estos ejemplos específicos.

Las figuras 3(a) y 3(b) muestran el polimerizador (1) con una serie de guías en forma de placa (7), a lo largo y en contacto con el polímero (3) que se va a dejar deslizar. La figura 3(a) es una vista esquemática de una sección vertical del polimerizador (1), que muestra las secciones longitudinales de las guías en forma de placa (7), tomadas en una dirección con respecto a su grosor. La figura 3(b) es una vista esquemática de la sección transversal del polimerizador de la figura 3(a), tomada a lo largo de la línea III(b)-III(b). En la figura 3(a), un pre-polímero (3) es introducido a través de la entrada (5) en el plato de distribución (6) que tiene agujeros, y es distribuido por el plato de distribución (6) en una serie de guías en forma de placa (7). Se permite que el pre-polímero (3) descienda y en contacto con las dos superficies planas opuestas de cada guía en forma de placa (7). Un compuesto monohidróxido aromático como subproducto y similares se evaporan de la superficie de evaporación (4) del pre-polímero (3). El interior del polimerizador (1) se mantiene a presión reducida. No sólo un compuesto monohidróxido aromático como subproducto y similares, sino que también un gas inerte, introducido opcionalmente por la abertura de entrada de gas (8), es liberado por la válvula de comunicación con el aire (9). El polímero, que ha incrementado su peso molecular durante la caída húmeda guiada, se descarga por la salida (10). Es un requisito que el volumen V (m^3) y el área de la superficie de evaporación (m^2) de la masa líquida del material polimerizable en el polimerizador, y el número del peso molecular promedio M_n del polímero descargado del polimerizador satisfagan la relación mencionada anteriormente en la fórmula (1). El polímero descargado puede ser recirculado a la entrada (5) y dejar que se deslice otra vez hacia abajo y en contacto con las guía en forma de placa (7) para incrementar adicionalmente el peso molecular del polímero. La polimerización puede realizarse en modo discontinuo o de una manera continua. Cuando la polimerización se realiza en un modo discontinuo, un polímero descargado del polimerizador puede ser recirculado repetidamente a la entrada (5). Cuando la polimerización se realiza de una forma continua, es posible que el pre-polímero (3) introducido continuamente por la entrada (5) y un polímero, que ha incrementado su peso molecular durante la caída húmeda guiada, se descargue continuamente por la salida (10). Alternativamente, en la práctica continua, también es posible introducir continuamente el pre-polímero nuevo (3) por la entrada (5), y recircular por la entrada (5) una parte del polímero descargado que ha aumentado su peso molecular durante la caída húmeda guiada, junto con el pre-polímero nuevo (3), mientras se extrae continuamente el resto del polímero descargado del polimerizador (1) a través de la salida (10). El polimerizador se calienta y se mantiene a una temperatura elevada por medio de un calentador o una camisa (no mostrada). La guía (7) puede estar fijada, por ejemplo, al plato de distribución (6) o a un alambre suspendido de la pared interior superior del polimerizador.

El uso de este tipo de polimerizador es comercialmente ventajoso, ya que la velocidad de producción de un policarbonato aromático se puede incrementar fácilmente, aumentando el área de la superficie de las guías en forma de placa (7) o disminuyendo el número de guías en forma de placa (7), de manera que el escalado de la producción se puede realizar de una manera sencilla.

Las figuras 4(a) y (b) muestran el polimerizador (1) con una serie de guías en forma de columna (7A), a lo largo y en contacto con el polímero (3) que se deja caer. La figura 4(a) es una vista esquemática en sección vertical del polimerizador (1). La figura 4(b) es una vista esquemática transversal del polimerizador de la figura 4(a), tomada a lo largo de la línea IV(b)-IV(b). En la figura 4(a), el pre-polímero (3) es introducido a través de la entrada (5) al plato de distribución (6) que tiene agujeros, y es distribuido por el plato de distribución (6) a la serie de guías en forma de columna (7A). Se permite que el pre-polímero (3) descienda a lo largo y en contacto con la superficie de cada guía en forma de columna (7A). Un compuesto monohidróxido aromático como subproducto y similares se evaporan de la superficie de evaporación (4) del pre-polímero (3). El interior del polimerizador (1) se mantiene a presión reducida. No sólo un compuesto monohidróxido aromático como subproducto y similares, sino que también un gas inerte, introducido opcionalmente por la abertura de entrada de gas (8), es liberado por la válvula (9). El polímero que ha incrementado su peso molecular durante la caída húmeda guiada se descarga por la salida (10). Es un requisito que el volumen V (m^3) y el área de la superficie de evaporación (m^2) de la masa líquida del material polimerizable en el polimerizador, y el número del peso molecular promedio M_n del polímero descargado del polimerizador satisfagan la relación mencionada anteriormente en la fórmula (1). El polímero descargado puede ser recirculado a la entrada (5) y dejar que se deslice otra vez hacia abajo y entre en contacto con las guías en forma de columna (7A) para incrementar adicionalmente el peso molecular del polímero. La polimerización puede realizarse de una manera discontinua o de una manera continua. Cuando la polimerización se realiza en discontinuo, un polímero descargado del polimerizador puede ser recirculado repetidamente a la entrada (5). Cuando la polimerización se realiza de una forma continua, es posible que el pre-polímero (3) introducido continuamente por la entrada (5) y un polímero, que ha incrementado su peso molecular durante el caída húmeda guiada, se descarguen continuamente por la salida (10). Alternativamente, en la práctica continua, también es posible introducir continuamente el pre-polímero nuevo (3) por la entrada (5), y recircular por la entrada (5) una parte del polímero descargado que ha aumentado su peso molecular durante la caída húmeda guiada junto con el pre-polímero nuevo (3), mientras se extrae continuamente el resto del polímero descargado del polimerizador (1) a través de la salida (10). El polimerizador se calienta y se mantiene a una temperatura elevada con un calentador o una camisa (no mostrada). La guía (7A) puede estar fijada, por ejemplo, al plato de distribución (6) o a un alambre suspendido de la pared interior superior del polimerizador.

El uso de este tipo de polimerizador es comercialmente ventajoso, ya que la velocidad de producción de un polí-carbonato aromático puede incrementarse fácilmente, aumentando el número de guías en forma de columna (7A), de manera que el escalado de la producción se puede realizar de una manera sencilla.

La figura 5 muestra un polimerizador (1) con una serie de guías en forma de cono (7B), a lo largo y en contacto con el polímero (3) que se deja caer. La figura 5 es una vista esquemática en sección vertical del polimerizador (1). En la figura 5, el pre-polímero (3) es introducido a través de dos entradas opuestas (5) y se deja caer a lo largo y en contacto con las guías en forma de cono situadas en el primer piso más arriba de guías en forma de columna. A continuación, el pre-polímero (3), que ha abandonado las guías (7B) en forma de cono del primer piso superior, alcanza las guías (7B) en forma de cono del segundo piso y se deja caer a lo largo y en contacto con las guías en forma de cono del segundo piso. De esta manera, el pre-polímero cae a lo largo y en contacto sucesivo con las diversas guías (7B) en forma de cono dispuestas verticalmente hasta que alcanza la base del polimerizador. Un compuesto monohidróxido aromático como subproducto y similares se evaporan de la superficie de evaporación (4) del pre-polímero (3). El interior del polimerizador (1) se mantiene a presión reducida. No sólo un compuesto monohidróxido aromático como subproducto y similares, sino que también un gas inerte, introducido opcionalmente por la abertura de entrada de gas (8), es liberado por la válvula (9). El polímero que ha incrementado su peso molecular durante la caída húmeda guiada se descarga por la salida (10). Es un requisito que el volumen V (m^3) y el área de la superficie de evaporación (m^2) de la masa líquida del material polimerizable en el polimerizador, y el número del peso molecular promedio M_n del polímero descargado del polimerizador satisfagan la relación mencionada anteriormente en la fórmula (1). En este modo del método de la presente invención, en la transición del pre-polímero de una guía en forma de cono de un piso superior a una guía en un piso inferior, hay una parte del polímero que no cae a lo largo de ninguna superficie de una guía en forma de cono, sino que cae libremente. Tal como se mencionó anteriormente, el área de la superficie expuesta de la parte del pre-polímero que cae libremente no está incluida en el área de la superficie de evaporación S , tal como se define en la presente invención. El polímero descargado puede ser recirculado a las entradas (5) y dejar que se deslice otra vez hacia abajo y en contacto con las guías en forma de cono (7B) para incrementar adicionalmente el peso molecular del polímero. La polimerización puede realizarse de una manera discontinua o de una manera continua. Cuando la polimerización se realiza en discontinuo, un polímero descargado del polimerizador puede ser recirculado repetidamente a las entradas (5). Cuando la polimerización se realiza de una forma continua, es posible que el pre-polímero (3) introducido continuamente por las dos entradas opuestas (5) y un polímero, que ha incrementado su peso molecular durante la caída húmeda guiada, se descarguen continuamente de la salida (10). Alternativamente, en la práctica continua, también es posible introducir continuamente el pre-polímero nuevo (3) por las entradas (5), y recircular por las entradas (5) una parte del polímero descargado, que ha aumentado su peso molecular durante la caída húmeda guiada, junto con el pre-polímero nuevo (3), mientras se extrae continuamente el resto del polímero descargado del polimerizador (1) a través de la salida (10). El polimerizador se calienta y se mantiene a una temperatura elevada mediante un calentador o una camisa (no mostrada). Entre las guías en forma de cono (7B), mostradas en la figura 5, cada guía en forma de paraguas dispuesta en partes intermedias del polimerizador puede estar fijada, por ejemplo, a una varilla que sobresale de una pared interna del polimerizador o a un alambre suspendido de la pared interior superior del polimerizador.

El uso de este tipo de polimerizador es comercialmente ventajoso, ya que la velocidad de producción de un policarbonato aromático puede incrementarse fácilmente, aumentando el área de las guías en forma de cono (7B), de manera que el escalado de la producción se puede realizar de una manera sencilla.

La figura 6(a) y la figura 6(b) muestran el polimerizador (1) que tiene una serie de guías tubulares cilíndricas (7C), cada una con una superficie de pared interior, a lo largo y en contacto con el polímero (3) que se va a dejar caer. La figura 6(a) es una vista esquemática en sección vertical del polimerizador (1). La figura 6(b) es una vista transversal esquemática del polimerizador de la figura 6(a), tomada a lo largo de la línea VI(b)-VI(b). En la figura 6(a), el pre-polímero (3) es introducido en el polimerizador a través de la entrada (5), y es acumulado en una parte superior del interior del polimerizador. A continuación, el pre-polímero acumulado (3) rebosa y es distribuido a la serie de guías tubulares cilíndricas (7C), que están fijadas a la parte superior e inferior de las paredes internas del armazón de la cámara (11). Se permite que el pre-polímero (3) descienda a lo largo y en contacto con la pared interna de cada guía tubular cilíndrica (7C). Un compuesto monohidróxido aromático como subproducto y similares se evaporan de la superficie de evaporación (4) del pre-polímero (3). El interior del polimerizador (1) se mantiene a presión reducida. No sólo un compuesto monohidróxido aromático como subproducto y similares, sino que también un gas inerte, introducido opcionalmente por la abertura de entrada de gas (8), es liberado por la válvula de comunicación con el aire (9). El polímero, que ha incrementado su peso molecular durante la caída húmeda guiada, se descarga por la salida (10). Es un requisito que el volumen V (m^3) y el área de la superficie de evaporación (m^2) de la masa líquida del material polimerizable en el polimerizador, y el número del peso molecular promedio M_n del polímero descargado del polimerizador satisfagan la relación mencionada anteriormente en la fórmula (1). El polímero descargado puede ser recirculado a la entrada (5) y dejar que se deslice otra vez hacia abajo y en contacto con las guías tubulares cilíndricas (7C) para incrementar adicionalmente el peso molecular del polímero. La polimerización puede realizarse de una manera discontinua o de una manera continua. Cuando la polimerización se realiza de forma discontinua, un polímero descargado del polimerizador puede ser recirculado repetidamente a la entrada (5). Cuando la polimerización se realiza de una forma continua, es posible que el pre-polímero (3) introducido continuamente por la entrada (5) y un polímero, que ha incrementado su peso molecular durante la caída húmeda guiada, se descargue continuamente de la salida (10). Alternativamente, en la práctica continua, también es posible introducir continuamente el pre-polímero nuevo (3) por la entrada (5), y recircular por la entrada (5) una parte del polímero descargado, que ha aumentado su peso molecular durante la caída húmeda guiada, junto con el pre-polímero nuevo (3), mientras se extrae continuamente el resto del polímero descargado del polimerizador (1) a través de la salida (10). El armazón de la cámara (11), que es un espacio que rodea la superficie de la pared exterior de cada guía tubular cilíndrica (7C), se calienta con un medio de calentamiento. El medio de calentamiento es introducido en la cámara (11) por la entrada (12) para el medio de calentamiento y se descarga a través de la salida (13). Como medio de calentamiento, se pueden utilizar medios de calentamiento convencionales. Ejemplos de medios de calentamiento incluyen diversos medios de calentamiento descritos en las páginas 109-110 del "Netsu-kokanki Handbook" ("Manual de intercambiadores de calor") (5ª edición, editado por el Comité Editorial del Manual de intercambiadores de calor, publicado por The Nikkan Kogyo Shimbun Ltd., Japón). Ejemplos específicos de medios de calentamiento incluyen vapor caliente, sal fundida, SK-OIL#260, SK-OIL#240 y SK-OIL#170.

El uso de este tipo de polimerizador es comercialmente ventajoso ya que la velocidad de producción de un policarbonato aromático se puede incrementar fácilmente aumentando el número de guías tubulares cilíndricas (7C), de manera que el escalado de la producción puede realizarse de una manera sencilla.

En la presente invención, es preferente que el volumen V de la masa líquida del material polimerizable sea del 5% o mayor, en base al volumen interno del polimerizador. Cuando el volumen V de la masa líquida del material polimerizable es menor que el 5%, en base al volumen interno del polimerizador, es necesario aumentar el tamaño del polimerizador, lo que es deseable comercialmente.

En la presente invención, es preferente que el área de la superficie de evaporación S (m^2) de la masa líquida del material polimerizable satisfaga la siguiente fórmula (2):

$$S \geq 0,03 Q \quad (2)$$

en la que Q representa la velocidad (kg/h) a la que se produce el policarbonato aromático (a continuación se hará referencia frecuentemente simplemente como "velocidad de producción").

[Se debe observar que la fórmula (2) anterior sólo es válida cuando la unidad del área de la superficie de evaporación S es m^2 y la unidad de la velocidad de producción Q es kg/h.] Cuando el área de la superficie de evaporación S no satisface la fórmula (2), es posible que cuando la producción del policarbonato aromático se realice a escala industrial, sea necesario ejercer una renovación extremadamente eficiente de la superficie del polímero que se está formando, de manera que se obliga al polímero a sostener una gran fuerza, conduciendo a una disminución de la calidad del polímero final, por ejemplo, aparición de decoloración.

Como se mencionó anteriormente, el método de la presente invención es especialmente ventajoso cuando la producción de un policarbonato aromático se realiza a escala comercial. No hay una limitación específica con respecto a la velocidad de producción Q (kg/h) del policarbonato aromático. Sin embargo, generalmente, se prefiere que la velocidad de producción Q (kg/h) del policarbonato aromático que se está produciendo sea 1 kg/h o mayor, más preferiblemente 3 kg/h o mayor.

ES 2 213 785 T5

En esta invención, la temperatura de polimerización se encuentra generalmente en el intervalo de 100 a 350°C, preferentemente de 150 a 290°C.

A medida que transcurre la reacción, se forma como subproducto un compuesto monohidróxido aromático. Eliminando el compuesto monohidróxido aromático del sistema de reacción, se puede aumentar la velocidad de reacción. Por lo tanto, en el método de la presente invención, es preferible emplear un método en el que un gas inerte que no afecte de forma adversa a la reacción, tal como nitrógeno, argón, helio, dióxido de carbono, y un gas hidrocarburo inferior, es introducido, de manera que el compuesto monohidróxido aromático como subproducto es arrastrado por el gas inerte, y el gas inerte que arrastra el compuesto monohidróxido aromático es retirado para eliminar el compuesto monohidróxido aromático, o un método en el que la reacción se lleva a cabo bajo presión reducida. Los dos métodos citados arriba pueden utilizarse individualmente o en combinación. La presión de reacción preferida puede variar en función del tipo de policarbonato aromático a producir, el peso molecular de la mezcla de monómeros fundidos o del pre-polímero fundido, y de la temperatura de polimerización. Por ejemplo, en el caso de una reacción en la que se produce un policarbonato aromático a partir de bisfenol A y difenilcarbonato, cuando el número del peso molecular promedio de la mezcla de monómeros fundidos o pre-polímero fundido es inferior a 1.000, la presión de reacción está preferentemente entre 6.660 Pa (50 mm Hg) y la presión atmosférica. En este caso, cuando el número del peso molecular promedio está entre 1.000 y 2.000, la presión de reacción está preferentemente entre 400 y 6.660 Pa (de 3 a 50 mm Hg). Cuando el número del peso molecular promedio es mayor que 2.000, la presión de reacción es preferentemente de 2.670 Pa (20 mm Hg) o menor, más preferentemente de 1.330 Pa (10 mm Hg) o inferior, todavía más preferentemente de 267 Pa (2 mm Hg) o inferior.

Se prefiere particularmente que la polimerización se lleve a cabo bajo presión reducida mientras se introduce un gas inerte como se mencionó anteriormente.

La polimerización mediante el proceso de transesterificación puede llevarse a cabo en la ausencia de un catalizador. Sin embargo, cuando se desea acelerar la velocidad de polimerización, la polimerización puede realizarse en la presencia de un catalizador. Los catalizadores de polimerización que se utilizan usualmente en la técnica pueden utilizarse sin limitaciones específicas. Ejemplos de estos catalizadores incluyen hidróxidos de un metal alcalino y de un metal alcalino-térreo, tal como hidróxido de litio, hidróxido sódico, hidróxido potásico y hidróxido cálcico; sales de metales alcalinos, sales de metales alcalino-térreos, sales de amonio cuaternarias de hidruro de boro y de aluminio, tal como hidruro de aluminio de litio, borohidruro de sodio, borohidruro de tetrametilamonio; hidruros de un metal alcalino o de un metal alcalino-térreo, tal como hidruro de litio, hidruro sódico e hidruro cálcico; alcóxidos de un metal alcalino o de un metal alcalino-térreo, tal como metóxido de litio, etóxido sódico y metóxido cálcico; arilóxidos de un metal alcalino o de un metal alcalino-térreo, tal como fenóxido de litio, fenóxido sódico, fenóxido magnésico, LiO-Ar-OLi en la que Ar representa un grupo arilo, y NaO-Ar-ONa en la que Ar se ha definido anteriormente; sales de ácidos orgánicos de un metal alcalino o de un metal alcalino-térreo, tal como acetato de litio, acetato cálcico y benzoato sódico; compuestos de zinc, tales como óxido de zinc, acetato de zinc y fenóxido de zinc; compuestos de boro, tales como óxido de boro, ácido bórico, borato sódico, borato de trimetilo, borato de tributilo, borato de trifenilo, boratos de amonio representados por la fórmula: $(R^1 R^2 R^3 R^4)NB(R^1 R^2 R^3 R^4)$, y boratos de fósforo representados por la fórmula: $(R^1 R^2 R^3 R^4)PB(R^1 R^2 R^3 R^4)$, en las que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se han definido anteriormente, compuestos de sílice, tales como óxido de sílice, silicato sódico, tetraalquilsilano, tetraarilsilano y difenil-etil-etoxisilano; compuestos de germanio, tales como óxido de germanio, tetracloruro de germanio, etóxido de germanio y fenóxido de germanio; compuestos de estaño, tales como óxido de estaño, óxido de dialquilestaño, carboxilato de dialquilestaño, acetato de estaño, compuestos de estaño con un grupo alcóxido o un grupo arilóxido unido al estaño, tales como tributóxido de etilestaño, y compuestos organoestañosos; compuestos de plomo, tales como óxido de plomo, acetato de plomo, carbonato de plomo, carbonato de plomo básico, y alcóxidos y arilóxidos de plomo u organometálicos de plomo; compuestos de amonio, tales como una sal cuaternaria de amonio, una sal cuaternaria de fósforo y una sal cuaternaria de arsénico; compuestos de antimonio, tales como óxido de antimonio y acetato de antimonio; compuestos de manganeso, tales como acetato de manganeso, carbonato de manganeso y borato de manganeso; compuestos de titanio, tales como óxido de titanio y alcóxidos de titanio y arilóxidos de titanio; compuestos de zirconio, tales como acetato de zirconio, óxido de zirconio, alcóxido de zirconio, arilóxido de zirconio y acetilacetona de zirconio.

Los catalizadores pueden utilizarse individualmente o en combinación. La cantidad de los catalizadores a utilizar se encuentra generalmente en el intervalo de 10^{-8} a 1% en peso, preferible de 10^{-7} a 10^{-1} % en peso, en base al peso del compuesto dihidróxido aromático.

En cuanto a los materiales para construir los polimerizadores a utilizar en el método de este invento, no hay una limitación específica, pero por lo general se utiliza para al menos las partes de las paredes interiores de los polimerizadores como material acero inoxidable, níquel o vidrio.

Con respecto a los materiales de las guías utilizadas en la presente invención, no hay una limitación específica. Sin embargo, ejemplos preferentes de materiales para las guías incluyen metales, vidrio y cerámicas. Ejemplos de metales incluyen acero inoxidable, acero de carbono, níquel, titanio, cromo y aleaciones, tales como el Hastelloy.

65 Mejor forma para llevar a cabo la invención

A continuación, la presente invención se describirá en mayor detalle haciendo referencia a los siguientes Ejemplos y Ejemplos comparativos.

ES 2 213 785 T5

En los siguientes Ejemplos y Ejemplos comparativos, el peso molecular está expresado en términos del número de peso molecular promedio (a continuación se hará referencia simplemente como “ $\overline{M}_n$ ”) determinado por cromatografía de permeación de gel (GPC), utilizando la curva de calibración obtenida en comparación con respecto a las muestras de poliestireno estándar.

El color del policarbonato aromático producido ha sido evaluado, usando una muestra con un grosor de 3,2 milímetros, de acuerdo con el método CIELAB, y el tono amarillento de la muestra se expresa en términos del valor b^* .

Ejemplo 1

Se ha llevado a cabo una reacción de polimerización utilizando un polimerizador cilíndrico tal como el mostrado en la figura 3(a). El polimerizador (1) tiene un volumen interno de $0,57 \text{ m}^3$, y está equipado con cinco guías en forma de placa (7), hechas de acero inoxidable tipo SUS316L, cada una de las cuales tiene un grosor de 1 milímetro, una anchura de 0,1 metros y una longitud de 7,5 metros. El polimerizador (1) también está equipado con un plato de distribución (6), a través del cual el pre-polímero (3) introducido en el polimerizador (1) puede ser distribuido a las guías en forma de placa (7), de forma que el pre-polímero (3) distribuido puede ser forzado a descender uniformemente a lo largo y en contacto con las superficies de los dos lados opuestos de cada una de las guías en forma de placa (7). Además, el polimerizador (1) tiene una camisa externa (no mostrada), y el interior del polimerizador (1) se calienta haciendo circular un medio de calentamiento a través de la camisa. El polimerizador (1) no tiene ningún efecto de agitación para el pre-polímero.

El pre-polímero (3) con un valor de $\overline{M}_n$ de 7.000, el cual ha sido preparado haciendo reaccionar bisfenol A con difenil carbonato en una relación molar de 1:1,05, fue introducido de forma continua al polimerizador (1) a través de la entrada (5) a un caudal de 50 Kg/h, de forma que la reacción de polimerización del pre-polímero (3) se llevó a cabo bajo unas condiciones de reacción de polimerización en las que la temperatura de reacción era de 260°C , y la presión de la reacción era de 53 Pa (0,4 mm Hg), mientras se retira de forma continua el policarbonato aromático producido por la salida (10). Cada uno de los productos policarbonatos aromáticos, obtenidos a las 25 y 50 horas después del inicio de la reacción de polimerización, tuvo un $\overline{M}_n$ de 11.200. Ambos productos policarbonatos aromáticos no tuvieron color, eran transparentes (valor b^* : 3,4) y no contenían ni impurezas ni productos de descomposición térmica.

El volumen líquido V (m^3) del pre-polímero (3) contenido en el polimerizador (1) en un punto del tiempo de 25 horas después del inicio de la reacción de polimerización fue calculado según la siguiente fórmula:

$$V = [(w_1 - w_2 - w_3)/\rho] - v_0$$

en la que:

w_1 representa la cantidad total (kg) de pre-polímero (3) introducido al polimerizador (1) durante las 25 horas de reacción de polimerización;

w_2 representa la cantidad total (kg) de policarbonato aromático extraído del polimerizador (1) durante las 25 horas de reacción de polimerización;

w_3 representa la cantidad total (kg) de fenol y sus análogos evaporados del polimerizador (1) durante las 25 horas de reacción de polimerización,

v_0 representa el volumen (m^3) de pre-polímero (3) en las tuberías determinado en términos del volumen interior total de las tuberías; y

ρ representa la gravedad específica (kg/m^3) del pre-polímero (3).

En la fórmula anterior, w_1 fue 1.250 kg, w_2 fue 1.064 kg, w_3 fue 10 kg, v_0 fue $0,01 \text{ m}^3$ y ρ fue $1.100 \text{ kg}/\text{m}^3$. De esta forma, el volumen líquido V de pre-polímero (3) en el polimerizador (1) en el punto del tiempo de 25 horas después del inicio de la reacción fue calculado como $0,15 \text{ m}^3$. También, a partir del área de la superficie de evaporación de la superficie líquida horizontal de la masa líquida del pre-polímero (3) en el fondo del polimerizador (1), el volumen líquido del pre-polímero en la parte del fondo del polimerizador (1) en el punto del tiempo de 25 horas después del inicio de la reacción fue calculado como $0,002 \text{ m}^3$.

El área total de la superficie de evaporación de las superficies del líquido que fluye de la masa líquida del pre-polímero (3) que descende en contacto con las guías en forma de placa (7) en el punto del tiempo de 25 horas a partir del inicio de la reacción fue calculada a partir de la siguiente fórmula:

El área total de la superficie de evaporación de las superficies del líquido que fluye en las guías en forma de placa (7) = (anchura de cada una de las guías en forma de placa -7-) x (longitud de cada una de las guías en forma de placa -7-) x (número de guías en forma de placa -7-) x 2 = $7,5 \text{ (m}^2\text{)}$

ES 2 213 785 T5

El área de la superficie de evaporación de la superficie horizontal de la masa líquida del pre-polímero (3) en la parte del fondo del polimerizador (1) calculada 25 horas después del inicio de la reacción fue 0,008 m². A partir de los resultados anteriores, se determinó que el área de la superficie de evaporación total del pre-polímero en el punto del tiempo de 25 horas después del inicio de la reacción fue aproximadamente 7,5 m². La cantidad total del pre-polímero introducido en el polimerizador (1) durante la reacción de polimerización entre los puntos del tiempo de 25 y 50 horas después del inicio de la reacción, fue igual a la cantidad total del producto de policarbonato aromático obtenido del polimerizador (1) y el fenol y sus análogos evaporados del polimerizador (1) durante la reacción de polimerización entre los puntos del tiempo de 25 y 50 horas después del inicio de la reacción. También, el volumen líquido V y el área total de la superficie de evaporación S determinados 50 horas después del inicio de la reacción fueron iguales a los obtenidos 25 horas después del inicio de la reacción.

A partir de los datos anteriores, y para cada uno de los pre-polímeros obtenidos 25 y 50 horas después del inicio de la reacción, los valores de la parte izquierda y derecha de la fórmula (1) mencionada anteriormente fueron calculados y se obtuvieron los valores 1,70 y 1,00, respectivamente. El volumen líquido V del pre-polímero fue 26% del volumen interno del polimerizador (1). La velocidad Q a la cual el policarbonato aromático fue producido fue de 49,6 Kg/h. El policarbonato aromático producido fue fundido a 300°C para preparar una muestra de un grosor de 3,2 mm. La muestra se sometió a una prueba de envejecimiento por calor a 125°C durante 400 horas. Como resultado, se obtuvo que el valor b* era de 3,8, y la muestra no sufrió una decoloración marcada.

Ejemplos 2 a 5

Usando el mismo polimerizador que el utilizado en el Ejemplo 1, reacciones de polimerización de pre-polímeros con diferentes valores de $\overline{M}_n$, los que fueron preparados reaccionando bisfenol A y difenilcarbonato en una relación molar de 1:1,05, fueron llevadas a cabo individualmente bajo diferentes condiciones de polimerización. El volumen líquido V y el área total de la superficie de evaporación S de cada uno de los pre-polímeros fueron calculados de la misma forma que en el Ejemplo 1. Como resultado, se halló que el volumen líquido V y el área total de la superficie de evaporación S de cada uno de los pre-polímeros, y el valor $\overline{M}_n$ de los policarbonatos aromáticos producidos (la S, V y $\overline{M}_n$ fueron calculados 50 horas después del inicio de la reacción) fueron iguales a los determinados 25 horas después del inicio de la reacción. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA 1

Nº de Ejemplo	Pre-polímero		Temperatura (°C)	Presión (Pa)	Producto policarbonato aromático (después de 50 horas)		Área total de la superficie de evaporación: (S) (m²)	Volumen líquido del pre-polímero (V) (m³)	Fórmula (l)		Volumen líquido del pre-polímero/ volumen interno del polimerizador (%)	Valor b* medido después de la prueba de envejecimiento por calor (125°C, 400 horas)	Velocidad de producción (Q) del policarbonato aromático producido (kg/h)
	Mn	Velocidad de flujo (Kg/h)			Mn	Valor b*			Parte izquierda	Parte derecha			
Ejemplo 2	1900	100	250	267	5100	3,3	7,5	0,05	2,17	0,90	9	3,7	95,4
Ejemplo 3	4700	70	250	133	8200	3,3	7,5	0,14	1,73	0,96	25	3,7	69,2
Ejemplo 4	7900	60	280	53	17500	3,5	7,5	0,23	1,51	1,15	41	3,9	59,5
Ejemplo 5	5800	30	255	107	10500	3,4	7,5	0,06	2,10	1,01	11	3,8	29,7

ES 2 213 785 T5

Ejemplo comparativo 1

Se llevó a cabo una reacción de polimerización inyectando de forma continua un pre-polímero, el cual había sido preparado de la misma forma que en el Ejemplo 3, a un evaporador de dos hélices engranadas (volumen interno: 0,6 m³; longitud: 3 metros; número total de pasos de la hélices: 1.000; y distancia entre las dos hélices: 0,1 mm), al tiempo que se extraía de forma continua un policarbonato producido por la salida del evaporador. La reacción de polimerización fue llevada a cabo bajo unas condiciones tales que el caudal de flujo del pre-polímero, la temperatura de reacción y la presión de reacción fueron las mismas que las empleadas en el Ejemplo 3, y la velocidad de revolución de cada una de las hélices fue de 30 rpm. Cada uno de los productos policarbonatos aromáticos obtenidos a las 25 y 50 horas después del inicio de la reacción tuvo un Mn de 5.100, el cual es sólo ligeramente superior al valor Mn del pre-polímero inyectado en el evaporador. Además, los productos policarbonatos aromáticos sufrieron una decoloración (valor b*: 3,9). En relación al pre-polímero contenido en el evaporador, cada uno de los volúmenes líquidos V obtenidos en los puntos del tiempo de 25 y 50 horas después del inicio de la reacción fue de 0,23 m³, y cada una de las áreas de la superficie de evaporación S obtenidas en los puntos del tiempo de 25 y 50 horas después del inicio de la reacción (asumiendo que el pre-polímero está en fase estacionaria) fue de 1,3 m².

A partir de los datos anteriores, en referencia a cada uno de los pre-polímeros obtenidos 25 y 50 horas después del inicio de la reacción, los valores de la parte izquierda y derecha de la anteriormente mencionada fórmula (1) fueron calculados y fueron de 0,75 y 0,9, respectivamente. La velocidad de producción Q del policarbonato aromático producido fue de 69,8 kg/h. Una muestra del policarbonato aromático producido, la cual fue preparada de la misma forma que en el Ejemplo 1, fue sometida a una prueba de envejecimiento por calor de la misma forma que en el Ejemplo 1. Como resultado, se encontró que el valor b* fue de 6,5, y la muestra sufrió una decoloración marcada.

Ejemplo comparativo 2

Una reacción de polimerización fue llevada a cabo inyectando de forma continua un pre-polímero, el cual fue preparado de la misma forma que en el Ejemplo 3, a un reactor de tipo de agitación horizontal con paletas de agitación de doble hélice (volumen interno: 0,6 m³, longitud: 3 metros, diámetro de rotación de cada paleta agitadora: 0,25 metros), al mismo tiempo que se extraía de forma continua un policarbonato producido de la salida del reactor. La reacción de polimerización se realizó bajo condiciones tales que la velocidad de flujo del pre-polímero, la temperatura de reacción y la presión de reacción fueron las mismas que las empleadas en el Ejemplo 3, y la velocidad de revolución de cada una de las hélices era de 15 rpm. Cada uno de los productos de policarbonato aromático obtenidos 25 y 50 horas después del inicio de la reacción tuvo un Mn de 5.100, el cual fue ligeramente superior que el Mn del pre-polímero introducido en el reactor. Además, los productos de policarbonato aromático sufrieron decoloración (valor b*: 3,8). Con respecto al pre-polímero contenido en el evaporador, cada uno de los volúmenes líquidos V determinados en los puntos del tiempo de 25 y 50 horas después del inicio de la reacción fue de 0,24 m³, y cada una de las áreas de la superficie de evaporación S determinadas en los puntos del tiempo de 25 y 50 horas después del inicio de la reacción (bajo la hipótesis que el pre-polímero está en fase estacionaria) fue de 1,4 m².

A partir de los datos anteriores, con respecto a cada uno de los pre-polímeros obtenidos 25 y 50 horas después del inicio de la reacción, los valores de la parte izquierda y la parte derecha de la fórmula anteriormente mencionada (1) fueron calculados y fueron 0,76 y 0,9, respectivamente. La velocidad de producción Q del policarbonato aromático producido fue de 69,8 Kg/h. Una muestra del policarbonato aromático producido, el cual fue preparado de la misma forma que en el Ejemplo 1, fue sometida a una prueba de envejecimiento por calor de la misma forma que en el Ejemplo 1. Como resultado, se encontró que el valor b* fue de 6,2, y la muestra sufrió una decoloración marcada.

Ejemplo 6

Una reacción de polimerización fue llevada a cabo usando un polimerizador cilíndrico tal como el mostrado en la figura 6(a). Tal como se muestra en la figura 6(a), el polimerizador (1) tiene una cámara superior con una entrada (5), una cámara hermética (11) y una cámara inferior con una salida (10), y está equipado con nueve guías tubulares cilíndricas (7C) hechas de acero inoxidable tipo SUS316L, cada una de las cuales tiene un diámetro interno de 53 mm y una longitud de 6 m. En el polimerizador, la cámara superior se comunica con la cámara inferior a través de unas guías tubulares. La cámara superior y la cámara inferior están adaptadas para ser calentadas por la circulación de un medio de calentamiento a través de la cámara hermética (11). El volumen interno del polimerizador (1), es decir, el total de los volúmenes de la cámara superior, cámara hermética (11) y la cámara inferior, es de 0,22 m³. Un pre-polímero (3) introducido en la cámara superior del polimerizador (1) a través de la entrada (5) puede ser distribuido a las guías tubulares cilíndricas (7C) por rebosamiento, de forma que el pre-polímero distribuido (3) puede ser forzado a caer uniformemente a lo largo y en contacto con la superficie de la pared interior de las guías tubulares cilíndricas (7C). El polimerizador (1) no tiene ningún medio agitador para el pre-polímero.

Un pre-polímero (3) con un valor de $\overline{Mn}$ de 6.900, el cual fue preparado a partir de la reacción de bisfenol A con difenil carbonato en un relación molar de 1:1,07, fue continuamente introducido en el polimerizador (1) a través de la entrada (5) a una velocidad de flujo de 70 Kg/h, de forma que una reacción de polimerización de pre-polímero (3) fue llevada a cabo bajo unas condiciones de reacción de polimerización donde la temperatura de reacción fue de 265°C, y la presión de reacción de 53 Pa (0,4 mm Hg), mientras se extraía de forma continua un policarbonato aromático producido por la salida (10). Cada uno de los productos policarbonatos aromáticos obtenidos 25 y 50 horas

ES 2 213 785 T5

después del inicio de la reacción de polimerización tuvo un valor de $\overline{M}_n$ de 10.100. Ambos productos policarbonatos aromáticos fueron incoloros, transparentes (valor b^* : 3,4) y no contenían impurezas ni productos de descomposición térmica. El volumen líquido V (m^3) del pre-polímero (3) contenido en el polimerizador (1) en un punto del tiempo de 25 horas después del inicio de la reacción de polimerización fue calculado sustancialmente de la misma forma que en el Ejemplo 1, y fue de $0,13 m^3$. También, a partir de la superficie líquida horizontal de la masa líquida del pre-polímero (3) en la parte inferior del polimerizador (1), el volumen líquido del pre-polímero en la parte inferior del polimerizador (1) en un punto del tiempo de 25 horas después del inicio de la reacción de polimerización fue determinado como $0,018 m^3$. En consecuencia, el volumen líquido del pre-polímero (3) presente en las guías tubulares cilíndricas (7C) fue determinado como $0,112 m^3$.

El área total de la superficie de evaporación de las superficies líquidas fluyentes de la masa líquida del pre-polímero (3) que caen a través y en contacto con las paredes interiores de las guías tubulares cilíndricas (7C) en un punto en el tiempo de 25 horas después del inicio de la reacción fue determinada de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{Área total de la superficie de evaporación de las superficies del líquido que fluye en las paredes interiores de las guías tubulares cilíndricas (7C)} = 2 \times ((r_1 \times r_1 \times 3,14 - v_1 / n_1 / l_1) / 3,14)^{0,5} \times 3,14 \times n_1 \times l_1$$

en las que

r_1 representa el radio interno (metros) de cada guía tubular cilíndrica;

v_1 representa el volumen total del líquido (m^3) del pre-polímero en las guías tubulares cilíndricas;

n_1 representa el número de guías tubulares cilíndricas; y

l_1 representa la longitud (metros) de cada guía tubular cilíndrica.

En la fórmula anterior, r_1 era $0,0265$ metros, v_1 era $0,112 m^3$, n_1 era 9 , y l_1 era 6 metros. El área de la superficie de evaporación de la superficie horizontal de la masa líquida del pre-polímero (3) en la parte inferior del polimerizador (1) fue $0,01 m^2$. A partir de los datos anteriores, se halló que el área total de la superficie de evaporación S del pre-polímero en un punto en el tiempo de 25 horas después del inicio de la reacción fue aproximadamente $2,2 m^2$. La cantidad total del pre-polímero introducido en el polimerizador (1) durante la reacción de polimerización entre los puntos en el tiempo de 25 y 50 horas después del inicio de la reacción fue igual a la cantidad total de producto de policarbonato aromático extraído del polimerizador (1) y el fenol y similares evaporados del polimerizador (1) durante la reacción de polimerización entre los puntos del tiempo de 25 y 50 horas después del inicio de la reacción. También, el volumen líquido V y el área de la superficie de evaporación S determinada 50 horas después del inicio de la reacción fueron iguales a los determinados 25 horas después del inicio de la reacción.

De los datos anteriores, en referencia a cada uno de los pre-polímeros determinados 25 y 50 horas después del inicio de la reacción, los valores de la parte izquierda y parte derecha de la anteriormente mencionada fórmula (1) fueron calculados y fueron de $1,23$ y $1,00$, respectivamente. El volumen líquido V del pre-polímero fue el 59% del volumen interno del polimerizador (1). La velocidad de producción Q del policarbonato aromático producido fue de $69,6 \text{ Kg/h}$.

Ejemplo 7

Se realizó una reacción de polimerización usando sustancialmente el mismo polimerizador que el empleado en el Ejemplo 6 [en el que se utilizó un polimerizador como el mostrado en la figura 6(a)], excepto que la salida (10) y la entrada (5) del polimerizador están conectadas una con otra a través de un tubo de circulación, de forma que una parte del polímero producido que cae a la parte inferior del polimerizador (1) puede ser extraída de la salida, mientras que el polímero restante puede ser devuelto a la entrada (5) del polimerizador (1) a través del tubo de circulación. El polimerizador (1) no tiene ningún medio de agitación para el pre-polímero.

Un pre-polímero (3) con un valor de $\overline{M}_n$ de 1.800 , el cual fue preparado haciendo reaccionar bisfenol A con difenilcarbonato en un relación molar de $1:1$, fue continuamente introducido al polimerizador (1) a través de la entrada (5) a una velocidad de flujo de 10 Kg/h , de forma que una reacción de polimerización de pre-polímero (3) fue llevada a cabo bajo unas condiciones de reacción de polimerización en las que la temperatura de reacción fue de 240°C , y la presión de reacción fue de 133 Pa ($1,0 \text{ mm Hg}$), mientras se extraía de forma continua un policarbonato aromático producido de la salida (10). El polímero restante fue retornado a la entrada (5) del polimerizador (1) a un caudal de flujo de 200 kg/h para de este modo efectuar una polimerización adicional, de manera que el volumen interno de pre-polímero en la parte inferior del polimerizador (1) se mantuvo a un nivel constante. Cada uno de los productos policarbonatos aromáticos obtenidos 25 y 50 horas después del inicio de la reacción de polimerización tuvo un $\overline{M}_n$ de 6.200 . Ambos productos policarbonatos aromáticos no tuvieron color, eran transparentes (valor b^* : $3,3$) y no contenían ni impurezas ni productos de descomposición térmica. El volumen líquido V (m^3) y el área de superficie de evaporación S del pre-polímero (3) contenido en el polimerizador (1) en un punto del tiempo de 25 horas después del inicio de la reacción de polimerización fue calculado de la misma forma que en el Ejemplo 6. El volumen líquido V (m^3)

y el área de la superficie de evaporación S del pre-polímero (3) contenido en el polimerizador (1) en un punto del tiempo de 25 horas después del inicio de la reacción de polimerización fueron calculados y fueron de 0,09 m³ y 5,6 m³, respectivamente. También, el volumen líquido V (m³) y el área de la superficie de evaporación S calculados 50 horas después del inicio de la reacción eran iguales a los determinados 25 horas después del inicio de la reacción.

A partir de los datos anteriores, con respecto a cada uno de los pre-polímeros obtenidos 25 y 50 horas después del inicio de la reacción, los valores de la parte izquierda y derecha de la fórmula (1) mencionada anteriormente fueron calculados y fueron 1,79 y 0,92, respectivamente. El volumen líquido V del pre-polímero fue 41% del volumen interno del polimerizador (1). La velocidad de producción Q a la cual el policarbonato aromático fue producido fue 9,4 Kg/h.

Ejemplo comparativo 3

Se llevó a cabo una reacción de polimerización sustancialmente de la misma manera que en el Ejemplo 7, excepto en que el caudal de flujo del pre-polímero (3) que es recirculado a la entrada (5) del polimerizador (1) a través del tubo de recirculación se modificó a 1.100 kg/h, para de esta manera producir un policarbonato aromático. Cada uno de los productos policarbonatos aromáticos obtenidos de la salida (10) en los puntos de tiempo de 25 y 50 horas después del inicio de la reacción de polimerización tuvo un valor de Mn de 2.500. El aumento en el valor de Mn durante la polimerización, es decir, la diferencia en el valor de Mn entre el policarbonato aromático producido y el pre-polímero (3) introducido, fue de 700, el cual no fue mayor de 1/6 del incremento en el valor de Mn durante la polimerización en el Ejemplo 7. El volumen líquido V del pre-polímero (3) en el polimerizador (1) y el área total de la superficie de evaporación S en cada punto del tiempo de 25 horas y 50 horas después del inicio de la reacción de polimerización fueron calculados de la misma manera que en el Ejemplo 6. Como resultado, se encontró que cada uno de los volúmenes líquidos V fue de 0,13 m³ y cada una de las áreas de superficie de evaporación S fue de 0,88 m². De acuerdo con ello, los valores calculados de la parte izquierda y parte derecha de la anteriormente mencionada fórmula (1) fueron de 0,83 y 0,86, respectivamente. Es decir, el valor de la parte izquierda es menor al valor de la parte derecha de la fórmula (1).

Ejemplo 8

Se llevó a cabo una reacción de polimerización empleando un polimerizador cilíndrico como el de la figura 4(a). El polimerizador (1) tiene un volumen interno de 0,6 m³ y está equipado con treinta guías en forma de columna (7A) hechas de acero inoxidable SUS316L, cada una con un diámetro de 1 mm y una longitud de 8 mm. El polimerizador (1) también está equipado con un plato de distribución (6), a través del cual el pre-polímero (3) introducido en el polimerizador (1) puede ser distribuido (3) a las guías cilíndricas (7A) de manera que el pre-polímero distribuido puede ser forzado a descender uniformemente a lo largo y en contacto con la superficie de cada una de las guías cilíndricas (7A). Además, el polimerizador (1) tiene una camisa externa (no mostrada), y el interior del polimerizador (1) está adaptado para ser calentado mediante la circulación de un medio de calentamiento por la camisa. El polimerizador (1) no tiene ningún medio de agitación para el pre-polímero.

El pre-polímero (3) con un valor de Mn de 6.200, el cual ha sido preparado haciendo reaccionar bisfenol A con difenil carbonato en una relación molar de 1:1,05, fue introducido de forma continua en el polimerizador (1) a través de la entrada (5) a un caudal de flujo de 18 Kg/h, de manera que la reacción de polimerización del pre-polímero (3) se llevó a cabo bajo unas condiciones de reacción de polimerización en las cuales la temperatura de reacción fue de 265°C, y la presión de la reacción de 67 Pa (0,5 mm Hg), mientras el policarbonato aromático producido se retira de forma continua por la salida (10). Cada uno de los productos policarbonatos aromáticos obtenidos a las 25 y 50 horas después del inicio de la reacción de polimerización tuvo un Mn de 11.700. Ambos productos policarbonatos aromáticos no tuvieron color, eran transparentes (valor b*: 3,4) y no contenían ni impurezas ni productos de descomposición térmica. El volumen líquido V (m³) del pre-polímero (3) contenido en el polimerizador (1) en un punto del tiempo de 25 horas después del inicio de la reacción de polimerización fue determinado de la misma manera que en el Ejemplo 1- y fue de 0,07 m³. Además, del área de la superficie de evaporación de la superficie horizontal del líquido de la masa de líquido de pre-polímero (3) en la parte inferior del polimerizador (1), el volumen del líquido del pre-polímero en la parte inferior del polimerizador (1) en un punto del tiempo de 25 horas después del inicio de la reacción fue calculado como 0,015 m³. De acuerdo con ello, el volumen de la masa líquida del pre-polímero (3) que descende a lo largo y en contacto con la superficie de cada una de las guías cilíndricas (7A) fue de 0,055 m³.

El área total de la superficie de evaporación de las superficies del líquido que fluye de la masa líquida de pre-polímero (3) que descende a lo largo y en contacto con la superficie de cada una de las guías cilíndricas (7A) en un punto en el tiempo de 25 horas desde el inicio de la reacción fue calculada de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$\text{Área total de la superficie de evaporación de las superficies de líquido que fluye en las guías en forma de columna (7A)} = 2 \times ((r_2 \times r_2 \times 3,14 + v_2 / n_2 / l_2) / 3,14)^{0,5} \times 3,14 \times n_2 \times l_2$$

en la que

r_2 representa el radio (metros) de cada guía en forma de columna;

ES 2 213 785 T5

v_2 representa el volumen (m^3) de la masa líquida del pre-polímero descendiendo a lo largo y en contacto con la superficie de cada una de las guías en forma de columna;

n_2 representa el número de guías en forma de columna; y

l_2 representa la longitud (metros) de cada guía en forma de columna.

En la fórmula anterior, r_2 era 0,0005 metros, v_2 era 0,055 m^3 , n_2 era 30, y l_2 era 8 metros. El área de la superficie de evaporación de la superficie horizontal de la masa líquida del pre-polímero (3) en la parte inferior del polimerizador (1) determinada 25 horas desde el inicio de la reacción fue 0,008 m^2 . A partir de los datos anteriores, se halló que el área total de la superficie de evaporación S del pre-polímero en un punto en el tiempo de 25 horas después del inicio de la reacción fue aproximadamente 13,0 m^2 . La cantidad total del pre-polímero introducido en el polimerizador (1) durante la reacción de polimerización entre los puntos en el tiempo de 25 y 50 horas después del inicio de la reacción fue igual a la cantidad total de producto policarbonato aromático extraído del polimerizador (1) y el fenol y similares evaporados del polimerizador (1) durante la reacción de polimerización entre los puntos del tiempo de 25 y 50 horas después del inicio de la reacción. También, el volumen líquido V y el área de la superficie de evaporación S determinados 50 horas después del inicio de la reacción fueron iguales a los determinados 25 horas después del inicio de la reacción.

Los valores de la parte izquierda y parte derecha de la fórmula (1) anteriormente mencionada fueron calculados y fueron 2,27 y 1,03, respectivamente. El volumen de líquido V del pre-polímero (3) fue el 12% del volumen interno del polimerizador (1). La velocidad de producción Q del policarbonato aromático producido fue de 17,8 Kg/h. El policarbonato aromático producido fue moldeado en una muestra de la misma forma que en el Ejemplo 1. La muestra fue sometida a una prueba de envejecimiento por calor. Como resultado, se halló un valor de b^* era 3,9, y la muestra no sufrió una decoloración marcada.

Ejemplos 9 a 12

Utilizando el mismo polimerizador que en el Ejemplo 8, varias reacciones de polimerización de pre-polímeros de diferentes valores de $\overline{M}_n$, que habían sido preparados haciendo reaccionar bisfenol A con difenilcarbonato en una relación molar de 1:1,05, se llevaron a cabo individualmente bajo varias condiciones de polimerización. El volumen líquido V y el área total de la superficie de evaporación S de cada uno de los pre-polímeros fueron determinados de la misma forma que en el Ejemplo 8. Como resultado, se halló que el volumen líquido V y el área total de la superficie de evaporación S de cada uno de los pre-polímeros, y el $\overline{M}_n$ del policarbonato aromático producido (la S, V y $\overline{M}_n$ se determinaron 50 horas después del inicio de la reacción) eran iguales a aquellas determinadas 25 horas después del inicio de la reacción. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA 2

Nº de Ejemplo	Pre-polímero		Temperatura (°C)	Presión (Pa)	Producto policarbonato aromático (después de 50 horas)	Área total de la superficie de evaporación [S] (m²)	Volumen líquido del pre-polímero [V] (m³)	Fórmula (I)		Volumen líquido del pre-polímero/ Volumen interno del polimerizador (%)	Velocidad de producción (Q) del policarbonato aromático producido (kg/h)
	Mn	Velocidad de flujo (kg/h)						Parte izquierda	Parte derecha		
Ejemplo 9	1800	40	245	267	5300	3,3	9,0	0,04	2,35	0,91	37,9
Ejemplo 10	4400	30	250	120	8300	3,3	12,0	0,06	2,30	0,97	29,6
Ejemplo 11	6100	20	280	53	16500	3,5	23,0	0,18	2,10	1,13	19,7
Ejemplo 12	5700	10	260	93	10800	3,4	11,0	0,04	2,43	1,02	9,9

ES 2 213 785 T5

Ejemplo 13

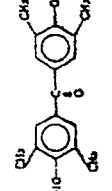
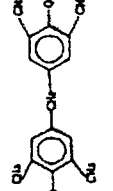
Se llevó a cabo una reacción de polimerización sustancialmente de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó un pre-polímero con un $\overline{Mn}$ de 7.000, el cual fue preparado haciendo reaccionar, en lugar de bisfenol A, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano con difenilcarbonato. Cada uno de los productos policarbonatos aromáticos extraídos de la salida (10) después de 25 y 50 horas desde el inicio de la reacción de polimerización tuvo un valor de $\overline{Mn}$ de 11.000. Ambos productos policarbonatos aromáticos eran incoloros, transparentes (valor b^* : 3,4) y no contenían impurezas ni productos de descomposición térmica. El volumen líquido V (m^3) y el área total de la superficie de evaporación S, los cuales fueron determinados en cada punto en el tiempo de 25 horas y 50 horas desde el inicio de la reacción de la misma manera que en el Ejemplo 1, fueron $0,17 m^3$ y $7,5 m^2$, respectivamente. Los valores de la parte de la derecha y de la parte de la izquierda de la fórmula (1) citada anteriormente fueron calculados y fueron de 1,64 y 1,00, respectivamente. El volumen líquido V del pre-polímero fue 30% del volumen interno del polimerizador. Además, la velocidad de producción del policarbonato aromático producido fue 49,7 kg/h.

Ejemplos 14 a 17

Sustancialmente se repitieron individualmente los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1, exceptuando que se utilizaron pre-polímeros con un $\overline{Mn}$ de 7.000, los cuales habían sido preparados mediante la reacción, en lugar de bisfenol A, de una mezcla de bisfenol A y un compuesto escogido entre varios tipos de compuestos dihidróxidos aromáticos diferentes al bisfenol A, con difenilcarbonato. En cada uno de estos Ejemplos, la relación molar de bisfenol A con respecto al compuesto dihidróxido aromático fue 1:1, y la cantidad molar total de la mezcla de bisfenol A y el compuesto dihidróxido aromático fue equivalente a la cantidad molar de bisfenol A en el Ejemplo 1. El volumen líquido V y el área total de la superficie de evaporación S del pre-polímero fueron determinados de la misma manera a la descrita en el Ejemplo 1. En cada uno de estos Ejemplos, el volumen líquido V, el área total de la superficie de evaporación S y el valor $\overline{Mn}$ del policarbonato aromático producido, determinados 50 horas después del inicio de la reacción, eran iguales a los determinados a las 25 horas desde del inicio de la reacción. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA 3

Nº de Ejemplo	Compuesto dihidróxido aromático diferente a bisfenol A	Producto policarbonato aromático (después de 50 horas)		Área total de la superficie de evaporación [S] (m ²)	Volumen líquido del pre-polímero [V] (m ³)	Fórmula (1)		Volumen líquido del pre-polímero/Volumen interno del polimerizador (%)	Velocidad de producción (Q) del policarbonato aromático producido (kg/h)
		Mn	valor b*			Parte izquierda	Parte derecha		
Ejemplo 14		10700	3,5	7,5	0,14	1,73	0,81	25	49,7
Ejemplo 15		11700	3,4	7,5	0,15	1,70	1,03	26	49,6
Ejemplo 16		11200	3,4	7,5	0,15	1,70	1,02	26	49,6
Ejemplo 17		11800	3,4	7,5	0,15	1,70	1,03	26	49,6

Ejemplo 18

Se llevó a cabo una reacción de polimerización utilizando un polimerizador cilíndrico tal como el mostrado en la figura 4(a). El volumen interno del polimerizador (1) es 0,28 m³. El polimerizador (1) está equipado con cincuenta guías en forma de columna (7A) hechas de acero inoxidable SUS316L, cada una con un diámetro de 2 mm y una longitud de 4 mm. El polimerizador (1) también está equipado con un plato de distribución (6), a través del cual el pre-polímero (3) introducido en el polimerizador (1) puede ser distribuido a las guías en forma de columna (7A), de manera que el pre-polímero distribuido puede ser forzado a descender uniformemente a lo largo y en contacto con la superficie de las guías. La salida (10) está conectada a la entrada (5) para el pre-polímero mediante un tubo de recirculación, de manera que el polímero que cae a la base del polimerizador (1) puede ser retornado a la entrada (5) a través del tubo de recirculación. El polimerizador (1) no tiene ningún medio de agitación para el pre-polímero.

0,03 m³ de pre-polímero con un $\overline{M}_n$ de 4.700, el cual había sido preparado haciendo reaccionar bisfenol A con difenil carbonato en una relación molar de 1:1,05, fue introducido de forma continua en el polimerizador (1) a través de la entrada (5), de manera que la reacción de polimerización del pre-polímero (3) se llevó a cabo de forma discontinua durante 2 horas, bajo unas condiciones de polimerización, en las que la temperatura de reacción fue de 280°C, la presión de reacción de 53 Pa (0,4 mm Hg) y la velocidad de recirculación fue de 25 litros/hora. El policarbonato aromático producido tiene un $\overline{M}_n$ de 8.100, y era incoloro, transparente (valor b*: 3,3) y no contenía impurezas y productos de descomposición térmica. Después de una reacción de polimerización de dos horas, el volumen líquido V del pre-polímero, el cual se encontraba en la superficie de la guías en forma de columna y en el fondo del polimerizador, se calculó restando el volumen del pre-polímero, presente en el tubo de recirculación y similares, y el volumen de fenol y análogos extraídos del polimerizador, del volumen de pre-polímero (3) cargado inicialmente en el polimerizador, y se halló que fue 0,028 m³. El área total de la superficie de evaporación S, determinada de la misma forma que la descrita en el Ejemplo 1, fue 1,8 m². La parte izquierda y la parte derecha de la fórmula (1) anterior fueron calculadas y resultaron 1,81 y 0,96, respectivamente. El volumen líquido V del pre-polímero fue de 10% del volumen interno del polimerizador. La velocidad de producción Q del policarbonato aromático producido fue 16,3 kg/h.

Ejemplo comparativo 4

Se repitió sustancialmente el mismo procedimiento para una reacción de polimerización en discontinuo tal como en el Ejemplo 18, excepto que se utilizaron guías en forma de columna (7A), con un diámetro de 0,1 mm. El producto de policarbonato aromático, obtenido dos horas después del inicio de la reacción, tuvo un $\overline{M}_n$ de 5.500. El volumen líquido V y el área total de la superficie de evaporación S del pre-polímero, cada uno determinado dos horas después del inicio de la reacción de la misma manera que la descrita en el Ejemplo 18, fueron de 0,028 m³ y 0,022 m², respectivamente. La parte izquierda y la parte derecha de la fórmula (1) arriba mencionada fueron calculadas y eran de 0,90 y 0,91, respectivamente.

Aplicabilidad industrial

Según el método de este invento, no sólo puede obtenerse un policarbonato aromático de gran calidad, con una elevada resistencia al calor, a una velocidad de polimerización elevada, sin sufrir los problemas (tales como decoloración, entrada de impurezas y generación de un producto de descomposición térmica) que se pueden encontrar en la producción mediante un método convencional, sino que no se requiere una potencia motriz muy elevada para la agitación y el escalado de la producción del policarbonato es fácil. Por ello, el método de este invento es comercialmente ventajoso.

REIVINDICACIONES

1. Método para producir un policarbonato aromático, que comprende someter a una reacción de transesterificación en un polimerizador, al menos un material polimerizable seleccionado entre el grupo que consiste en:

una mezcla de monómeros fundida de un compuesto dihidróxido aromático y un diarilcarbonato, y

un pre-polímero fundido obtenido mediante un proceso que consiste en hacer reaccionar un compuesto dihidróxido aromático con un diarilcarbonato,

en el que dicho material polimerizable se encuentra en la forma de una masa líquida en el polimerizador y de manera que dicha masa líquida de material polimerizable que es transesterificada en el polimerizador tiene una superficie expuesta, de manera que dicha reacción de transesterificación de la masa líquida del material polimerizable se realiza en una modalidad de caída en húmedo, de manera que dicha masa líquida del material polimerizable se hace descender a lo largo y en contacto con una superficie de una guía dispuesta en el polimerizador,

la mejora en la cual dicha reacción de transesterificación de dicha masa líquida de material polimerizable se lleva a cabo bajo unas condiciones de reacción tales en que se satisface la siguiente fórmula (1):

$$\log (S/V) \geq 2 \times 10^{-5} \times \overline{Mn} + 0,8 \quad (1)$$

en la que:

S representa un área de la superficie de evaporación (m^2), que se define como el área (m^2) de dicha superficie expuesta de la masa líquida del material polimerizable;

V representa el volumen (m^3) de dicha masa líquida de material polimerizable en dicho polimerizador; y

$\overline{Mn}$ representa el número de peso molecular promedio del policarbonato aromático a producir.

2. Método, según la reivindicación 1, en el que dicho volumen V (m^3) de la masa líquida de material polimerizable es 5% o mayor, en base al volumen interno de dicho polimerizador.

3. Método, según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que dicha área de la superficie de evaporación S (m^2) de la masa líquida de material polimerizable satisface la siguiente fórmula (2):

$$S \geq 0,03 Q \quad (2)$$

en la que Q representa la velocidad (kg/h) a la que se produce el policarbonato aromático.

4. Método, según la reivindicación 3, en el que dicha velocidad Q (kg/h) a la que se produce el policarbonato aromático es 1 kg/h o mayor.

FIG.1 (a)

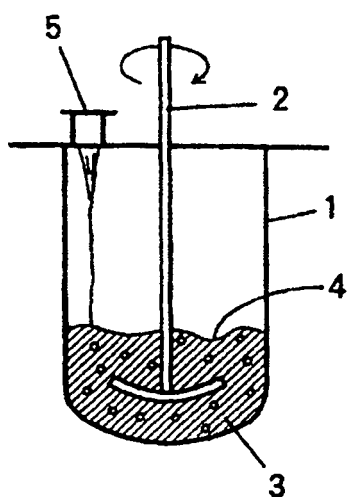


FIG.1 (b)

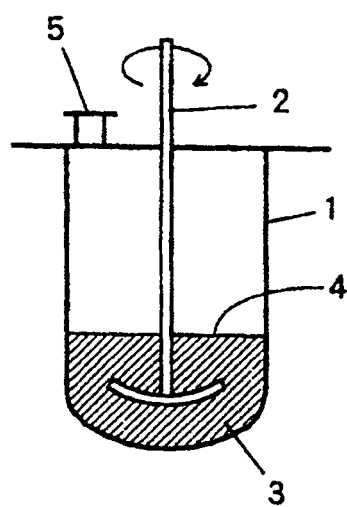


FIG.2 (a)

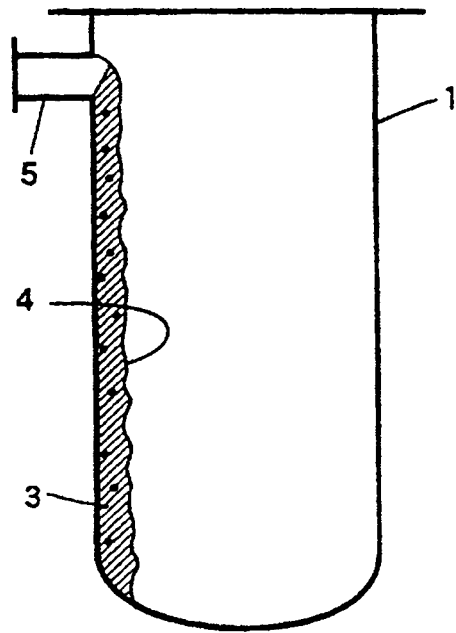


FIG.2 (b-1)

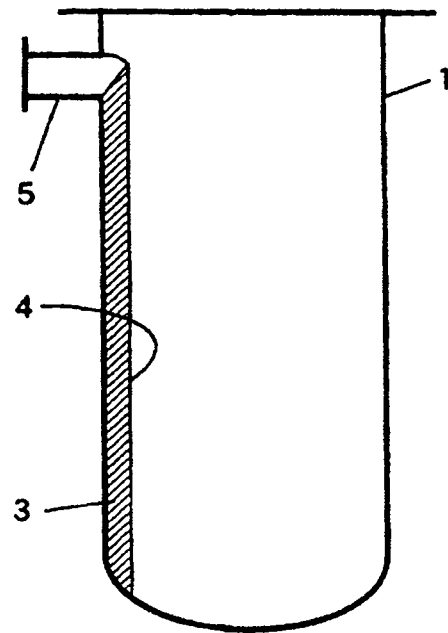


FIG.2 (b-2)

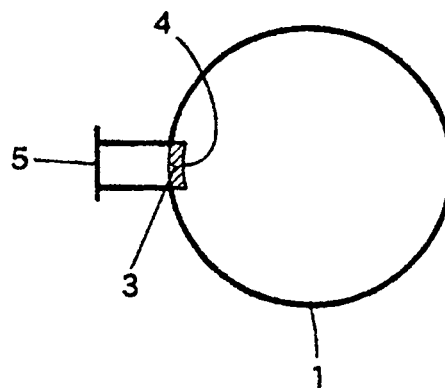


FIG.3 (a)

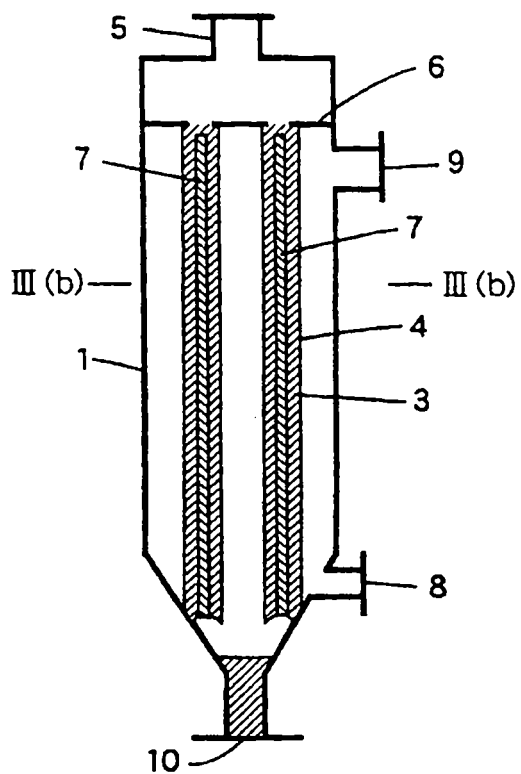


FIG.3 (b)

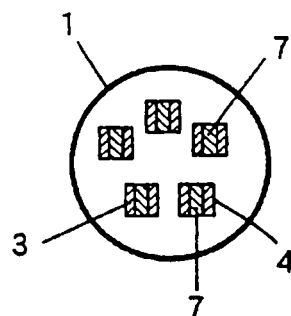


FIG.4 (a)

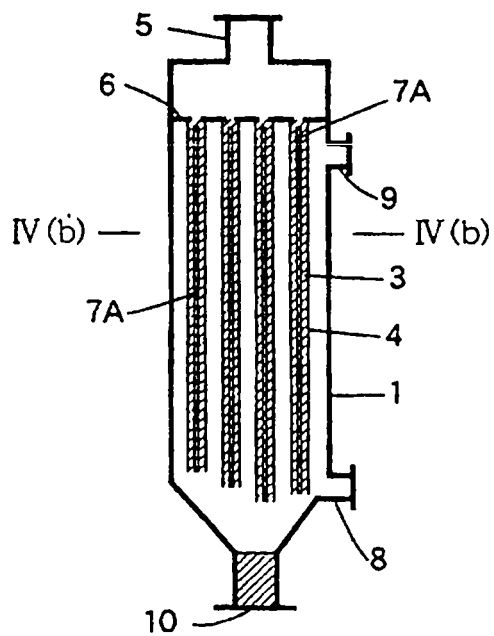


FIG.4 (b)

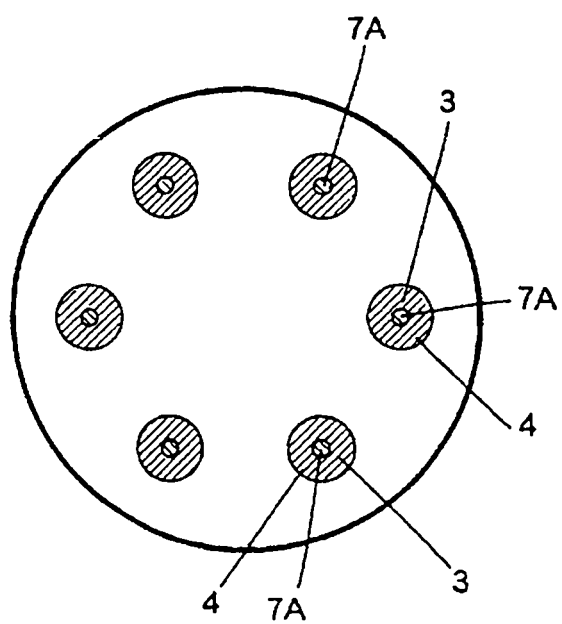


FIG.5

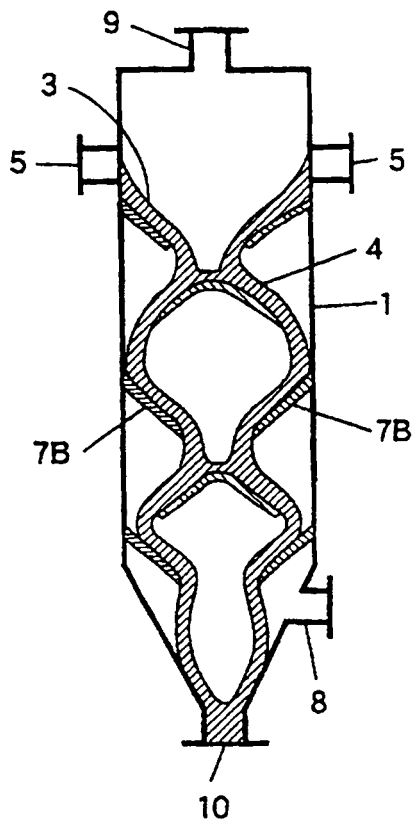


FIG.6 (a)

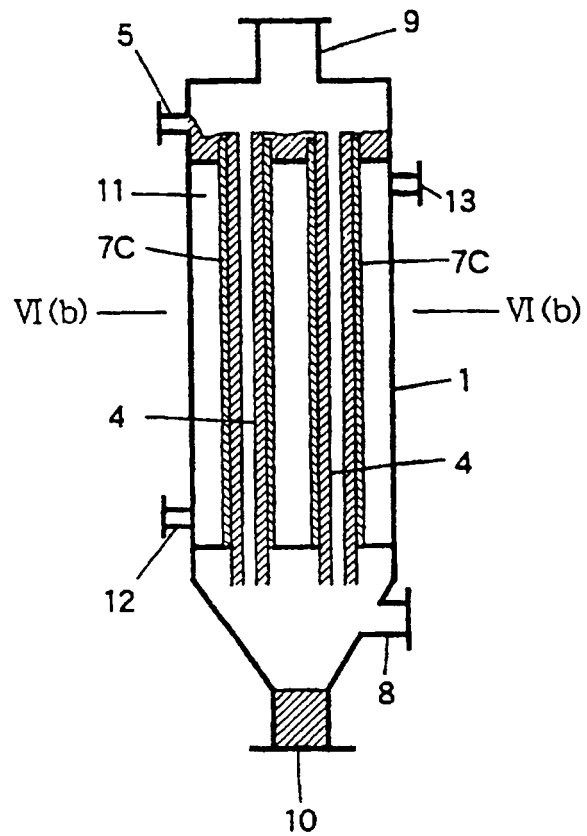


FIG.6 (b)

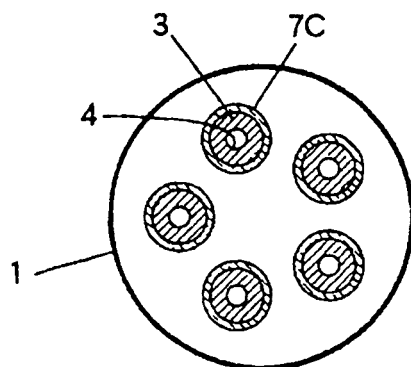


FIG.7 (a)

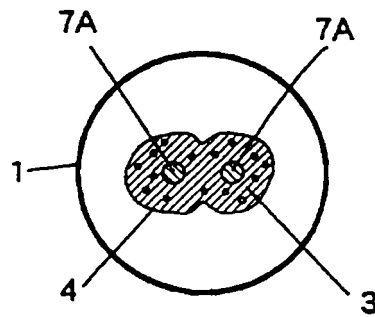


FIG.7 (b)

