



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 306 773**

⑯ Int. Cl.:

C08J 11/06 (2006.01)

C08G 64/42 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **02751175 .7**

⑯ Fecha de presentación : **19.08.2002**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1425337**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **09.06.2004**

⑯ Título: **Procedimiento para el reciclado de policarbonatos.**

⑯ Prioridad: **31.08.2001 DE 101 42 735**

⑯ Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

⑯ Fecha de publicación de la mención BOP: **16.11.2008**

⑯ Inventor/es: **Hähnsen, Heinrich;**
Hucks, Uwe;
Kratschmer, Silke y
Schraut, Manfred

⑯ Fecha de la publicación del folleto de la patente: **16.11.2008**

⑯ Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 306 773 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el reciclado de policarbonatos.

5 La presente solicitud se refiere a un procedimiento para el reciclado químico de materiales de residuos, desechos de producción, restos, materiales reciclados de (co)policarbonato de bajo peso molecular y masas de (co)policarbonato similares mediante condensación de policarbonatos o copolicarbonatos aromáticos para dar masas molares mayores industrialmente reutilizables.

10 Los policarbonatos, por ejemplo a partir de bisfenol A, son la mayoría de las veces materiales termoplásticos industriales amorfos con propiedades valiosas, como por ejemplo alta transparencia, estabilidad dimensional al calor y tenacidad. Lo mismo también es válido para copolicarbonatos aromáticos que se sintetizan, por ejemplo, a partir de bisfenol A y un cobisfenol. Por tanto, los costes de fabricación de tales materiales y su nivel de propiedades también justifican procedimientos de reutilización más exigentes cuando deben introducirse piezas moldeadas usadas 15 o desperdicios de producción a una reutilización ecológicamente necesaria y económicamente útil. La línea divisoria entre los costes de procedimiento y la rentabilidad es esencialmente más favorable en los policarbonatos aromáticos que en muchos otros materiales termoplásticos, de manera que en principio también son rentables procedimientos que están compuestos por varias fases de proceso. Sin embargo, siempre existe el empeño de encontrar procedimientos más sencillos y más rentables que los conocidos para poder producir más económicamente.

20 El nivel de propiedades mecánicas y físicas del policarbonato depende decisivamente como en todos los materiales termoplásticos del peso molecular. Sin embargo, los desechos de producción, materiales reciclados, etc. no poseen frecuentemente o ya no poseen los pesos moleculares requeridos. Por tanto, un reciclado directo de material de desechos de producción o materiales reciclados sólo es posible de una forma muy limitada.

25 Por tanto, en el reciclado de residuos, desechos de producción, restos, materiales reciclados de policarbonato y masas de policarbonato similares es deseable y esencial elevar el peso molecular hasta un nivel suficiente para la nueva aplicación planeada. Así por ejemplo, los desechos de producción de bajo peso molecular de la fabricación 30 de PC para discos compactos podrían elevarse al intervalo de pesos moleculares para el procesamiento de moldeo por inyección. O el peso molecular medio de material reciclado de PC del deslamado de discos compactos debe aumentarse hasta tal punto que el material pueda usarse, por ejemplo, como componente en la fabricación de mezclas de PC/ABS.

35 En la bibliografía se describe poco una condensación de masas de moldeo de policarbonato destinado al reciclado químico de materiales. Así, en el documento EP-A 931 810 se da a conocer un procedimiento para aumentar el peso molecular de policondensados de bajo peso molecular descompuestos como poliamidas, poliésteres y policarbonatos usando alargadores de cadena reactivos. Estos alargadores de cadena reaccionan en la masa fundida del plástico, por ejemplo en una prensa extrusora, bajo condiciones de mezclado habituales con los extremos de cadena funcionales del polímero. Como alargadores de cadena se mencionan bisepóxidos especiales o éstos en combinación con, entre 40 otros, epóxidos, bisoxazolinas, dicianatos, dianhídridos de ácidos tetracarboxílicos, bismaleinimidas y carbodiimidas. Sin embargo, no se indica ningún ejemplo del funcionamiento del procedimiento con policarbonato. Experimentos propios de la solicitante no mostraron para policarbonato ningún aumento de peso molecular según el procedimiento descrito en el documento EP-A 931 810.

45 El objeto del documento DE-PS 43 26 906 es un procedimiento para el reciclado químico de policarbonato mediante transesterificación con compuestos hidroxílicos, especialmente fenol, hasta la obtención de bisfenol y la unidad de carbonato esterificada y posterior resíntesis del policarbonato en la masa fundida. Este procedimiento trabaja concretamente conservando el bisfenol y la unidad de carbonato, pero en un principio el policarbonato se descompone totalmente mediante transesterificación. Además de la descomposición de enlaces útiles que después deben formarse 50 de nuevo, la ejecución del procedimiento también es laboriosa y cara.

55 El documento DE-OS 42 40 314 se diferencia esencialmente de la memoria de patente antes citada por una descomposición del policarbonato aguas arriba para dar oligómeros que se realiza mediante transesterificación con monofenoles que ebullen a baja temperatura. A continuación se genera en primer lugar a partir del producto de descomposición y dado el caso una adición de carbonato de diarilo mediante recondensación con disociación del monofenol un oligómero sumamente viscoso con un determinado contenido de grupos terminales OH que luego se policondensa en la última etapa bajo condiciones de reacción rigurosas en la masa fundida para dar el policarbonato deseado. En este caso el policarbonato también se descompone, por lo que se necesita una fase de procedimiento adicional. También es desventajoso que los oligómeros con grupos terminales OH sean esencialmente más sensibles a la carga térmica y 60 oxidante que los polímeros correspondientes y se decoloren y deterioren rápidamente. Por tanto, el proceso de condensación es sensible y debe controlarse minuciosamente para alcanzar una precisa ejecución de la reacción que minimice tales efectos.

65 El documento DE-OS 44 21 701 da a conocer finalmente un procedimiento para el reciclado químico de policarbonatos mediante descomposición con carbonatos de diarilo para dar oligómeros. Después de su cristalización en un determinado disolvente, purificación y secado, éstos se condensan de nuevo para dar policarbonato, dado el caso con adición de bisfenoles y un catalizador. Las desventajas de este proceso de reciclado son las mismas que en el procedimiento previamente descrito según los documentos DE-PS 43 26 906 y DE-OS 42 40 314.

Por tanto, partiendo de este estado de la técnica existía el objetivo de proporcionar un procedimiento que hiciera posible de la manera más sencilla y más eficaz posible el reciclado de residuos, desechos de producción, restos, materiales reciclados de (co)policarbonato de bajo peso molecular mediante el aumento del peso molecular de policarbonatos o copolicarbonatos.

5

Se ha encontrado ahora que sorprendentemente es posible condensar policarbonatos o copolicarbonatos mediante una sencilla fusión a vacío, dado el caso con bisfenoles u oligocarbonatos adecuados con grupos terminales OH, para dar directamente policarbonatos o copolicarbonatos de mayores pesos molares.

10 Por tanto, la presente invención se refiere a procedimientos para reciclar residuos, desechos de producción, restos, materiales reciclados de (co)policarbonato de bajo peso molecular mediante condensación de policarbonatos o copolicarbonatos aromáticos, caracterizados porque el (co)policarbonato se funde en unidades adecuadas y la masa fundida se introduce a un dispositivo de reactor adecuado operado de forma discontinua o continuamente, dado el caso con adición de un bisfenol u oligocarbonato con grupos terminales OH, así como dado el caso un catalizador de transesterificación, y la masa fundida de policarbonato se somete a una reacción de transesterificación de la masa fundida en el intervalo de temperatura de 250-350°C, a una presión inferior a 0,5 kPa (5 mbar) y un tiempo de permanencia medio de 0,01 a 0,3 horas para máquinas de husillos o extrusoras, así como de 0,2 a 4 horas para tanques agitados, aparatos amasadores y reactores de disco o de cesta. En esto se obtienen policarbonatos que presentan un peso molecular mayor en comparación con el policarbonato de partida.

20

25 Según el procedimiento según la invención, el policarbonato o copolicarbonato que va a condensarse, preferiblemente policarbonato de bisfenol A, se transfiere como gránulo o material molido de piezas moldeadas de PC mediante máquinas adecuadas a la masa fundida, que luego se condensa en un dispositivo de reactor operado de forma discontinua o continuamente. Para esto deben elegirse valores adecuados para los parámetros de reacción presión, temperatura y tiempo de permanencia. En caso de que sea necesario también deben elegirse y añadirse catalizadores adecuados.

30 Intervalos adecuados de los parámetros de reacción son, por ejemplo, de 0,001 a 0,5 kPa (0,01 a 5 mbar), preferiblemente de 0,01 a 0,2 kPa (0,1 a 2 mbar), temperatura de la masa fundida de 250-350°C, preferiblemente 280-320°C y tiempos de permanencia medios de 0,01 a 0,3 horas para máquinas de husillos o extrusoras, así como de 0,2 a 4 horas para tanques agitados, aparatos amasadores y reactores de disco o de cesta. En el caso de reactores de disco o de cesta se prefieren tiempos de permanencia de 0,5 a 2 horas.

35 La presión y temperatura pueden variarse en el procedimiento discontinuo en un programa de tiempo hasta alcanzar los intervalos indicados y en los intervalos indicados. Los procesos continuos se ejecutan normalmente de forma constante en las condiciones de temperatura y presión adecuadas pudiendo ajustarse perfiles de presión y temperatura a lo largo de la longitud del reactor.

40 Se prefieren, se prefieren especialmente o se prefieren de manera muy especialmente preferida formas de realización en las que se usan los parámetros, definiciones y explicaciones mencionados bajo preferidos, con especial preferencia o de manera muy especialmente preferida.

45 Sin embargo, las definiciones, parámetros o explicaciones generales citados anteriormente y a continuación o citados en intervalos preferidos también pueden combinarse aleatoriamente entre sí, es decir, entre los intervalos respectivos y los intervalos preferidos.

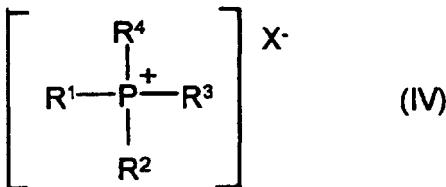
50 El policarbonato o copolicarbonato usado o bien presenta ya una concentración media de grupos terminales fenólicos de más de 100 ppm de OH, preferiblemente 100 - 1500 ppm, con especial preferencia 400 - 1000 ppm, o ésta se ajusta selectivamente con grupos terminales OH en la masa fundida mediante adición de bisfenoles, preferiblemente bisfenol A, u oligocarbonatos. En la reacción en la masa fundida para dar pesos moleculares mayores, las proporciones volátiles desprendidas se evacuan a través de los vapores del dispositivo de reactor. Las pequeñas cantidades así originadas se descargan de manera adecuada del proceso, lo que facilita considerablemente el procedimiento.

55 La condensación puede realizarse en tanques agitados, aparatos de husillos o amasadores, prensas extrusoras, reactores de disco o de cesta adecuados y en combinaciones de tales aparatos. Para el modo de proceder continuo se prefieren prensas extrusoras o reactores de cesta o de disco, con especial preferencia reactores de cesta o de disco, como se describen en la solicitud alemana nº 1 011 98 51 o DE -C2 44 47 422. Los reactores de cesta o de disco también son adecuados para una ejecución de procedimiento discontinua.

60 Dado el caso, la condensación debe acelerarse mediante la adición de un catalizador de condensación. Catalizadores adecuados y sus concentraciones de utilización pueden extraerse de la bibliografía (Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, vol. 9, páginas 44-51, John Wiley & Sons, 1964; documentos DE-PS 1031 512; EP-A 360 578; EP-A 351 168; US-A 3 442 854).

65 Se prefieren compuestos alcalinos o alcalinotérreos que actúan alcalinamente, así como sales de amonio o fosfonio denominadas en lo sucesivo sales de onio.

En el sentido de la invención, sales de fosfonio son aquellas de fórmula (IV)



en la que R^{1-4} pueden ser los mismos o alquilos $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, arilos $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, aralquilos $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ o cicloalquilos $\text{C}_5\text{-C}_6$ distintos, 15 preferiblemente metilo o arilos $\text{C}_6\text{-C}_{14}$, con especial preferencia metilo o fenilo, y X^- puede ser un anión como hidróxido, sulfato, hidrogenosulfato, hidrogenocarbonato, carbonato, un halogenuro, preferiblemente cloruro, o un alcoholato de fórmula OR en la que R puede ser arilo $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ o aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{12}$, preferiblemente fenilo.

Catalizadores preferidos son

20 cloruro de tetrafenilfosfonio,
hidróxido de tetrafenilfosfonio,
25 fenolato de tetrafenilfosfonio,
con especial preferencia fenolato de tetrafenilfosfonio.

30 Además, catalizadores preferidos que pueden usarse solos o dado el caso adicionalmente a una sal de onio son compuestos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos que actúan alcalinamente como hidróxidos, alcóxidos y arilóxidos de litio, sodio, potasio, magnesio y calcio, preferiblemente de sodio. Los más preferidos son hidróxido sódico y fenolato de sodio, así como el bisfenolato de sodio de bisfenol A.

35 La introducción del policarbonato o copolicarbonato en el reactor de condensación se produce preferiblemente mediante un husillo como unidad de fusión. Cuando se dosifican bisfenoles u oligómeros con grupos terminales OH para aumentar la concentración de grupos terminales OH, el husillo también es simultáneamente unidad de mezclado. Entre el husillo y el reactor de condensación puede situarse un tamiz de masa fundida con o sin equipo de lavado a contracorriente para retener contaminantes particulados $\geq 5 \mu\text{m}$ de la masa fundida muy fluida. La masa fundida que fluye del reactor de condensación después de la policondensación se descarga mediante una bomba de engranajes. En 40 este sentido, la masa fundida puede conducirse mediante mezcladoras estáticas o prensas extrusoras y mezclarse con aditivos y otras sustancias añadidas para ajustar formulaciones especiales de los policarbonatos generados para luego llevarlos a granulación.

45 Aditivos posibles se describen, por ejemplo, en el documento WO 99/55772, págs. 15 - 25, solicitud alemana nº 10122496.6 y en "Plastics Additives", R. Gächter y H. Müller, Hanser Publishers 1983. La adición de los aditivos puede producirse fundamentalmente en cualquier momento de la reacción, preferiblemente antes de la granulación.

50 Al policarbonato o copolicarbonato que va a condensarse puede añadirse opcionalmente un bisfenol cualquiera o un oligocarbonato con grupos terminales OH.

55 Preferiblemente se añade el bisfenol o el oligocarbonato que contiene OH en el que se basa el policarbonato que va a condensarse.

La dosificación del bisfenol o del oligocarbonato en la relación de peso respecto al policarbonato usado se encuentra en el bisfenol en el intervalo de 0:100 a 10:100, preferiblemente de 0,1:100 a 5:100, con especial preferencia de 0,2:100 a 1:100, y en el oligocarbonato en el intervalo de 0:100 a 50:100, preferiblemente de 0,5:100 a 30:100, con especial preferencia de 1:100 a 10:100.

60 Ejemplos de bisfenoles que pueden usarse según la invención, o que también pueden representar la base de los policarbonatos que van a condensarse, se encuentran en el documento WO-A1 01/05866, págs. 6-8. Se prefiere 4,4'-dihidroxibifenilo, 4,4'-dihidroxidifenilsulfuro, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A), 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, α,α' -bis-(4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno, 2,2-bis-(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano y 1,1-bis-(p-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano. Difenoles especialmente preferidos son 4,4'-dihidroxibifenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A) y 1,1-bis-(p-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano. De manera muy especial se prefieren

2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A) y 1,1-bis-(p-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, especialmente 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A). Correspondientemente también pueden usarse según la invención los oligómeros obtenidos a partir de estos bisfenoles.

5 El policarbonato o copolicarbonato usado presenta un peso molecular medio P_M de 15.000 a 30.000, preferiblemente de 16.000 a 25.000, con especial preferencia de 17.000 a 22.000, determinado mediante medición de la viscosidad relativa en disolución en diclorometano, calibrada mediante dispersión de la luz. Preferiblemente se usa un material reciclado de PC, con especial preferencia un material reciclado de PC de discos compactos.

10 Los policarbonatos y copolicarbonatos usados pueden proceder del proceso de interfase o de transesterificación en masa fundida conocido y por tanto pueden contener diferentes interruptores de cadena.

15 Como interruptores de cadena son adecuados, por ejemplo, fenol, octilfenol, cumilfenol y t-butilfenol. Otros interruptores de cadena típicos para policarbonato pueden extraerse del documento WO-A1 01/05866, págs. 4-6. También pueden producirse mezclas de interruptores de cadena, por ejemplo, mediante la mezcla de diferentes policarbonatos. Los policarbonatos del procedimiento de transesterificación en masa fundida tienen preferiblemente el fenol del carbonato de difenilo usado para la fabricación como interruptor de cadena.

20 Pueden condensarse tanto policarbonato o copolicarbonato homogéneamente sintetizado como también una mezcla de distintos policarbonatos o copolicarbonatos. En este sentido, los policarbonatos pueden diferenciarse en cuanto al peso molecular medio, el bisfenol usado y/o los interruptores de cadena, agentes de ramificación usados, etc. Además, los policarbonatos pueden contener agentes de ramificación de cadenas. Los agentes de ramificación de cadenas habituales también pueden tomarse del documento WO-A1 01/05866, págs. 8-9. Se prefieren policarbonatos que se sintetizan a partir del mismo bisfenol, con especial preferencia a partir de bisfenol A.

25 Entonces, las mezclas se producen especialmente cuando deben condensarse materiales reciclados de PC no uniformes de desechos de uso y desperdicios de procesamiento.

30 Los policarbonatos que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención pueden procesarse de manera habitual en máquinas habituales, por ejemplo en prensas extrusoras o máquinas de moldeo por inyección, para dar cualquier cuerpo moldeado, por ejemplo para dar láminas o placas. Además, a los policarbonatos que pueden obtenerse según la invención también pueden añadirse otros polímeros, por ejemplo poliolefinas, poliuretanos, poliésteres, ABS y poliestireno. La adición de estas sustancias se realiza preferiblemente en unidades convencionales para policarbonato preparado, sin embargo, dependiendo de las exigencias, también puede realizarse en otra etapa del procedimiento de fabricación.

35 Los policarbonatos que pueden obtenerse según el procedimiento según la invención se diferencian del material primario, es decir, del material habitual en el comercio conocido, por la presencia de centros activos fluorescentes que fluorescen en la irradiación con luz UV, por ejemplo luz negra. Este efecto óptico puede aprovecharse, por ejemplo, en procesos de clasificación del reciclado de materiales para la identificación de plásticos o para diferenciar entre un material reciclado y material primario.

40 Para cambiar o mejorar determinadas propiedades, a los policarbonatos fabricados según la invención pueden añadirse coadyuvantes y materiales de refuerzo. Como tales se toman en consideración, entre otros: termoestabilizadores y estabilizadores de UV, coadyuvantes de fluidez, agentes de desmoldeo, agentes ignífugos, estabilizadores de la hidrólisis, minerales finamente troceados, sustancias fibrosas, por ejemplo fosfatos, fosfatos de alquilo y arilo, ésteres de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, compuestos halogenados, sales, creta, polvo de cuarzo, fibras de vidrio y carbono, pigmentos, colorantes y su combinación. Tales compuestos se describen, por ejemplo, en el documento WO 99/55772, págs. 15 - 25, y en "Plastics Additives", R. Gächter y H. Müller, Hanser Publishers 1983.

45 50 Estas adiciones pueden dosificarse, por ejemplo, en el husillo de fusión o descarga o también directamente en el reactor de masa fundida, pero se prefiere la unidad de descarga.

55 Los policarbonatos fabricados según la invención pueden usarse en muchas aplicaciones mecánicamente exigentes. Por tanto, son adecuados para la fabricación de cuerpos moldeados y productos de extrusión del carácter más diverso. Posibles aplicaciones son

- Cristales de seguridad que, como es sabido, se requieren en muchas áreas de edificios, vehículos y aviones, así como viseras de cascos,
- Láminas, especialmente láminas para esquí,
- Cuerpos soplados (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. 2 964 794), por ejemplo botellas de agua de 3,8 a 18,9 litros (1 a 5 galones),
- Placas transparentes, especialmente losas, por ejemplo para cubrir edificios como estaciones de ferrocarril, invernaderos e instalaciones de alumbrado,

ES 2 306 773 T3

- Memorias ópticas de datos,
- Carcasas de semáforos o señales de tráfico,
- Plásticos celulares (véase, por ejemplo, el documento DE-AS 1 031 507),
- Hilos y alambres (véanse, por ejemplo, los documentos DE-AS 1 137 167 y DE-OS 1 785 137),
- Plásticos translúcidos con un contenido de fibras de vidrio para fines luminotécnicos (véase, por ejemplo, el documento DE-OS 1 554 020),
- Plásticos translúcidos con un contenido de sulfato de bario, dióxido de titanio y óxido de circonio o cauchos de acrilato polimérico orgánico (documentos EP-A 634 445, EP-A 269324) para la fabricación de piezas moldeadas transparentes y difusoras de la luz,
- Piezas pequeñas de precisión moldeadas por inyección, como por ejemplo soportes para lentes (para tal fin se usan policarbonatos con un contenido de fibras de vidrio que, dado el caso, contienen adicionalmente aproximadamente el 1 - 10% en peso de MoS₂, referido al peso total),
- Partes de instrumentos ópticos, especialmente lentes para cámaras fotográficas y de vídeo (véase, por ejemplo, el documento DE-OS 2 701 173),
- Medios de transmisión de la luz, especialmente cable de fibra óptica (véase, por ejemplo, el documento EP-A 1 0 089 801),
- Materiales de aislamiento eléctrico para conductores eléctricos y para cajas de enchufe, así como conectores,
- Carcasas de teléfonos móviles con resistencia mejorada a perfume, loción para después del afeitado y sudor de la piel,
- Dispositivos de interfaz de red,
- Materiales de soporte para fotoconductores orgánicos,
- Luces, por ejemplo, bombillas de faros, los denominados "faros", discos difusores de la luz o lentes internas,
- Aplicaciones médicas, por ejemplo, oxigenadores, dializadores,
- Aplicaciones en alimentos, como por ejemplo, botellas, vajilla y moldes para chocolate,
- Aplicaciones en el sector del automóvil donde pueda producirse el contacto con combustibles y lubricantes, como por ejemplo parachoques, dado el caso en forma de mezclas adecuadas con ABS o cauchos adecuados,
- Artículos deportivos, como por ejemplo estacas de esquí o hebillas de botas de esquí,
- Artículos para el hogar, como por ejemplo fregaderos de cocina y carcasa para el buzón,
- Carcasas, como por ejemplo armarios de distribución eléctrica, carcasa para cepillos de dientes eléctricos y carcasa para el secador,
- Ojos de buey transparentes de lavadoras con resistencia mejorada al agua de lavado,
- Gafas de protección, gafas correctoras ópticas,
- Cubiertas para lámparas para muebles de cocina con resistencia mejorada a vapores de aceite,
- Láminas de envasado para fármacos,
- Cajas de chips y soportes de chips,
- Así como otras aplicaciones, como por ejemplo puertas de establos o jaulas de animales.

ES 2 306 773 T3

Los siguientes ejemplos ilustrarán el objeto de la presente solicitud sin con ellos limitarla.

Ejemplo 1

5 El material molido de PC del deslaminado de discos compactos según el procedimiento descrito en el documento EP-A 537 567 (págs. 1, 2, 5, 6) se fundió después del secado previo en el secador con circulación de aire (2 h/120°C) mediante un husillo de doble eje ZSK 25 (Werner & Pfleiderer) y se dosificó continuamente a 300°C en un reactor de cesta. Mediante una báscula se dosificó simultáneamente una mezcla del 0,25% en peso de bisfenol A, referido 10 al policarbonato usado, con una parte del policarbonato que va a condensarse en el husillo de fusión. La corriente de entrada de PC por el husillo de alimentación ascendió en total a 20 kg/h. No se utilizó catalizador de condensación. El reactor de condensación fue un tambor con entrada y salida de masa fundida en los extremos, así como una conexión a vacío en la cámara de gas en la que rotaba lentamente un eje con discos que se sumergía en la masa fundida. El número 15 de revoluciones ascendió a 0,8 revoluciones por minuto; el tiempo de permanencia medio de la masa fundida ascendió a aproximadamente 180 minutos. La temperatura de la masa fundida ascendió a 300°C, la presión en la cámara de gas del reactor 0,07 - 0,08 kPa (0,7 - 0,8 mbar). La descarga de la masa fundida condensada se realizó mediante una bomba de engranajes con una unidad de granulado conectada. Las propiedades de los gránulos de PC así obtenidos y del material de partida se resumieron en la tabla 1.

20

TABLA 1

Condensación de material reciclado de discos compactos (después del deslaminado) en un reactor de disco

25	Propiedades	Dimensión	Partida ¹⁾		Condensados C (A+B)
			A	B (A+BPA)	
Mecánica					
30	Alargamiento a la rotura	%	3,5	82	91
Resistencia al impacto					
35	Resistencia al impacto	kJ/m ²	28	n.r.	n.r.
IZOD, TA					
40	Resistencia al impacto con probeta entallada	kJ/m ²	8 f	67t	
61t/17f					
IZOD, TA					
Contenidos					
45	OH fenólico	ppm	600	500	600
Fluidez					
50	MVR 300°C/1,2 kg	cm ³ /10 min	65	16	23
Viscosidad rel. en disolución					
55		-	1,202	1,271	1,248

1) A: Material reciclado de CD obtenido mediante deslaminado del material molido de discos de CD 2) B: A + 0,25% en peso de BPA, 310/300°C, 0,08 kPa (0,8 mbar), 180 min de tiempo de permanencia medio C: A + 0,25% en peso de BPA, 300/290°C, 0,07 kPa (0,7 mbar), 180 min de tiempo de permanencia medio f = frágil; t = tenaz; n.r. = no se rompe

65

ES 2 306 773 T3

Ejemplo 2

Igualmente se condensaron gránulos de PC de bajo peso molecular de desechos de producción para dar un poli-carbonato de mayor peso molecular. En este caso también se utilizó bisfenol A y ningún catalizador de condensación como previamente. Los valores de los materiales se recopilaron comparativamente en la tabla 2.

TABLA 2

10 *Condensación de gránulos de PC de bajo peso molecular para la fabricación de discos compactos en un reactor de disco*

15	Propiedades	Dimensión	Partida¹⁾	Condensado
			D macrolon DP 1-1265	E (D+BPA)
Mecánica				
20	Alargamiento a la rotura	%	60	100
Resistencia al impacto				
25	Resistencia al impacto	kJ/m ²	28	n.r.
IZOD, TA				
30	Resistencia al impacto	kJ/m ²	10	60
con probeta entallada				
35	IZOD, TA			
Contenidos				
40	OH	ppm	130	550
45	Fluidez			
50	MVR 300°C/1,2 kg	cm ³ /10 min	71	40
55	Viscosidad rel. en disolución	-	1,195	1,223
60	1) D: Gránulo de material primario 2) E: D + 0,25% en peso de BPA, 320/310°C, 0,075 kPa (0,75 mbar), 180 min de tiempo de permanencia medio			

Ejemplo 3

Finalmente también se condensó material molido de PC del deslaminado de discos compactos en una prensa extrusora. En este sentido se trató de un husillo de dos ejes ZSK 32 (Werner & Pfleiderer) de 1,4 m de longitud con 5 un domo de vacío de 0,8 m de longitud empezando a 0,4 m de la longitud del husillo. La condensación de la masa fundida también se realizó en este caso sin la adición de un catalizador de transesterificación. Antes de la alimentación por una báscula de dosificación, el material se secó previamente en el secador con recirculación de aire (2 h/120°C). Los resultados se resumen en la tabla 3.

10

TABLA 3

Condensación de material reciclado de discos compactos después del deslaminado en un husillo de dos ejes (ZSK 32, Werner & Pfleiderer)

15

20

Propiedades	Dimensión	Partida ¹⁾ F	Condensado ²⁾ G (de F)
Mecánica			
Alargamiento a la rotura	%	2,7	61
Resistencia al impacto			
Resistencia al impacto	kJ/m ²	11f	n.r.
IZOD, TA			
Resistencia al impacto	kJ/m ²	35f	n.r.
con probeta entallada			
IZOD, TA			
Contenidos			
OH	ppm	440	140
Fluidez			
MVR 300°C/1,2 kg	cm ³ /10 min	82	18
Viscosidad rel. en		1,202	1,255
disolución			
Condensación de otro			
material de partida (F')			
con adición del 0,25%			
en peso de BPA:			
Contenido de OH	ppm	260	120
Viscosidad rel. en	-	1,198	1,265
disolución			

50

55

60

1) F: Material reciclado de CD obtenido mediante deslaminado del material molido de discos de CD 2) G: F condensado por fusión a 320-340°C, 0,05-0,1 kPa (0,5-1 mbar), 2 kg/h de caudal, 100 rpm, 3-5 min de tiempo de permanencia medio f = frágil; n.r. = no se rompe

65

ES 2 306 773 T3

Procedimientos de medición

Alargamiento a la rotura, módulo de elasticidad según ISO 527; resistencia al impacto/resistencia al impacto con probeta entallada según ISO 180/1C o ISO 180/4A; OH fenólico fotométricamente con $TiCl_4$ en el complejo de Ti; 5 MVR según ISO 1133; viscosidad rel. en disolución en solución de PC en diclorometano (5 g de PC/l).

Se reconoce claramente que con el procedimiento según la invención puede condensarse el peso molecular de 10 policarbonatos de bajo peso molecular (A, D, F) para dar policarbonatos de viscosidad media y alta (B, C, E, G) con mejores propiedades mecánicas como alargamiento a la rotura y resistencia al impacto/resistencia al impacto con probeta entallada.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para reciclar residuos, desechos de producción, restos, materiales reciclados de (co)policarbonato de bajo peso molecular mediante condensación de policarbonatos y copolicarbonatos aromáticos, **caracterizado** porque el (co)policarbonato se funde en unidades adecuadas y la masa fundida se introduce a un dispositivo de reactor adecuado operado de forma discontinua o continuamente, dado el caso con adición de un bisfenol u oligocarbonato con grupos terminales OH, así como dado el caso un catalizador de transesterificación, y la masa fundida de policarbonato se somete a una reacción de transesterificación de la masa fundida en el intervalo de temperatura de 250-350°C, a una presión inferior a 0,5 kPa (5 mbar) y un tiempo de permanencia medio de 0,01 a 0,3 horas para máquinas de husillos o extrusoras, así como de 0,2 a 4 horas para tanques agitados, aparatos amasadores y reactores de disco o de cesta.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque se trabaja en un intervalo de temperatura de 280-320°C.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque el peso molecular de los policarbonatos y copolicarbonatos usados se regula con interruptores de cadena fenólicos habituales.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque el policarbonato o copolicarbonato se usa en mezcla con un bisfenol en la relación de peso de 100:0 a 100:10 o con un oligocarbonato con grupos terminales OH en la relación de peso de 100:0 a 100:50.
- 25 5. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque la condensación de la masa fundida se acelera mediante un catalizador de transesterificación habitual para policarbonato.
6. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado** porque se condensan mezclas de distintos policarbonatos.

30

35

40

45

50

55

60

65