



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 302 198**

51 Int. Cl.:
C08G 64/40 (2006.01)
C08F 6/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05742777 .5**
86 Fecha de presentación : **12.04.2005**
87 Número de publicación de la solicitud: **1742983**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **17.01.2007**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de policarbonato.**

30 Prioridad: **21.04.2004 DE 10 2004 019 295**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2008

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

72 Inventor/es: **Kirchhoff, Jörg;**
König, Thomas;
Kohlgrüber, Klemens;
Kühling, Steffen;
Möthraht, Melanie y
Van Meirvenne, Dirk

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 302 198 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 la preparación de policarbonato.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de policarbonato según el procedimiento de transesterificación mediante la reacción de un compuesto aromático de dihidroxiarilo y un carbonato de diarilo en masa fundida y a continuación desgasificación de ésta añadiendo un agente expansor.

10 La preparación de oligo-/policarbonatos aromáticos según el procedimiento de transesterificación en masa fundida es conocida desde hace mucho tiempo y se describe por ejemplo en la Encyclopedia of Polymer Science, Vol. 10 (1969), Chemistry and Physics of Carbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964) y en el documento DE-C 10 31 512.

15 Debido a la reacción de equilibrio químico, el procedimiento de transesterificación conduce siempre a productos que contienen monómeros residuales, es decir, compuestos de monohidroxiarilo, compuestos de dihidroxiarilo y carbonatos de diarilo. Así, en los policarbonatos con un bajo contenido de grupos terminales hidroxilo se mide un contenido más alto de carbonato de diarilo y un menor contenido de compuestos de monohidroxiarilo y dihidroxiarilo que en los policarbonatos con un contenido más alto de grupos terminales hidroxilo. En éstos, el contenido de carbonatos de diarilo es menor pero el contenido de compuestos de monohidroxiarilo y dihidroxiarilo es mayor. Se observa además que al aumentar el peso molecular disminuye el contenido de monómeros residuales. Los monómeros residuales se eliminan especialmente mediante desgasificación a partir de la masa fundida.

20 Un contenido menor de monómeros residuales es deseable ya que los monómeros residuales conducen a la formación de depósitos en los moldes de las máquinas procesadoras en la elaboración de policarbonatos. Además, la termoestabilidad de los monómeros residuales es reducida de tal manera que los policarbonatos con un alto contenido de monómeros residuales muestran características peores con respecto a la termoestabilidad. Además, los monómeros residuales actúan negativamente sobre el comportamiento mecánico a la fractura del policarbonato. Para aplicaciones seleccionadas, como por ejemplo en los campos de la alimentación y de la medicina, los monómeros residuales se considera perturbadores y no deseables.

30 En el caso del policarbonato que se prepara por el procedimiento de transesterificación en masa fundida, la mayor porción de monómeros residuales es a menudo el componente del carbonato de diarilo, en especial carbonato de difenilo. Es deseable, por consiguiente, eliminar sobre todo estos componentes en la eliminación de las sustancias volátiles. Una porción especialmente alta del componente de carbonato de diarilo resulta en pesos moleculares bajos para viscosidades relativas de 1,18 a 1,22, tal como se usa preferentemente para los soportes ópticos de datos.

35 Otro problema es la regresión de los componentes de bajo peso molecular como p. ej. los compuestos de hidroxiarilo, los compuestos de dihidroxiarilo y los ésteres del ácido carbónico, a partir del policarbonato mediante reacción química durante la desgasificación, con lo cual ésta se dificulta enormemente.

40 Se conocen distintos procedimientos para la preparación de policarbonato por el procedimiento de transesterificación en masa fundida seguida de la eliminación de los monómeros residuales a través de una etapa adicional de desgasificación. Preferentemente, antes de la desgasificación se reduce la actividad de catalizador residual en el policarbonato. La reducción de la actividad del catalizador se produce preferentemente añadiendo componentes ácidos como inhibidores, como por ejemplo ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido toluenosulfónico.

45 La adición y mezcla de componentes de este tipo que reducen la actividad del catalizador requieren un mayor esfuerzo técnico. Además, los citados componentes a menudo actúan de forma muy corrosiva contra los materiales con los que normalmente se fabrican los aparatos para llevar a cabo la polimerización y la desgasificación. Los componentes añadidos, como p. ej. ácido fosfórico, pueden separarse además en la etapa posterior de desgasificación con otros componentes volátiles del policarbonato, concentrarse en la instalación y provocar daños en la misma por corrosión. Si los componentes volátiles separados junto con los componentes inhibidores del catalizador vuelven a introducirse en el circuito de la instalación, son de esperar efectos desventajosos sobre la realización de la reacción ya que de este modo los componentes inhibidores del catalizador pueden inhibir el progreso de la reacción de polimerización.

55 Otro problema en la preparación de policarbonato por el procedimiento de transesterificación en masa fundida resulta del excesivo tiempo de permanencia en la etapa de desgasificación bajo presión parcial reducida. Con una reactividad suficiente de la masa fundida, puede aparecer un fuerte aumento del peso molecular en la etapa de desgasificación que es indeseable para la desgasificación.

60 En el documento US 5 852 156 se describe un procedimiento para la preparación de policarbonato por el procedimiento de transesterificación en masa fundida en el que se conduce la masa fundida bajo una corriente de nitrógeno, pero no con espumado, a través de una zona con presión baja. El tiempo de permanencia en esta zona aumenta al no caer libremente la masa fundida sino fluir hacia abajo a lo largo de alambres dispuestos verticalmente. Con este procedimiento se observa un fuerte aumento del peso molecular durante la etapa de desgasificación.

65 En los documentos EP 1 095 957 A y EP 1 095 960 A se describe un procedimiento similar al del documento US 5 852 156. Se disuelve un gas inerte en una masa fundida de oligómero. A continuación se expande la masa fundida

ES 2 302 198 T3

en una zona a presión reducida y con espumado. El espumado produce la eliminación de los productos de reacción, de tal manera que puede continuar la polimerización. El tiempo de permanencia se prolonga debido a los alambres dispuestos verticalmente, con lo cual aumenta notablemente el peso molecular en la etapa de desgasificación. No está previsto el calentamiento de la masa fundida antes de la expansión.

5

En el documento EP 914 355 A se describe la mezcla de un agente separador de solubilidad limitada y la subsiguiente expansión, eventualmente con espumado, de la solución de polímero en un separador con baja presión.

10 El documento US 6613128 describe la desgasificación de policarbonato preparado en masa fundida en una extrusora de dos husillos. Una extrusora de este tipo es una máquina compleja y cara con piezas pesadas móviles. La extrusora tiene poca superficie de intercambio de material y por consiguiente para eliminar los componentes volátiles, sobre todo carbonatos de diarilo, necesita temperaturas muy altas que actúan negativamente sobre la calidad del producto.

15 La eliminación de componentes volátiles de polímeros en una evaporadora de capa fina tiene desventajas similares, como se describe por ejemplo en los documentos DE 1 925 063 A1 o EP 0 267 025 A1. La desgasificación de polímeros en centrífugas desgasificadoras, descrito por ejemplo en el documento US 4 940 472, es igualmente costosa y debido a las viscosidades de las masas fundidas de polímero y a las fuerzas centrífugas que aparecen no es apta para su aumento a escala.

20

El objetivo de la presente invención es facilitar un procedimiento para la preparación de policarbonato por el procedimiento de transesterificación en masa fundida, en el que el policarbonato presente un contenido residual pequeño de monómeros y otros componentes volátiles como compuestos de monohidroxiarilo, compuestos de dihidroxiarilo y carbonatos de dihidroxiarilo. Se entiende en el sentido de la presente invención por un contenido residual pequeño de monómeros y otros componentes volátiles un contenido inferior a 200 ppm, preferentemente inferior a 100 ppm. El procedimiento debe funcionar a ser posible sin la adición, o sólo cantidades muy pequeñas, de inhibidores, es decir, componentes químicos para desactivar el catalizador. Con cantidades pequeñas de inhibidores quiere decirse cantidades inferiores a 50 ppm, preferentemente inferiores a 20 ppm y de manera especialmente preferente inferiores a 5 ppm. Además, en el procedimiento deberá tener lugar sólo una regresión pequeña, de cómo máximo 100 ppm, de componentes de bajo peso molecular como compuestos de monohidroxiarilo, compuestos de dihidroxiarilo y carbonatos de dihidroxiarilo y el peso molecular del policarbonato debe aumentar poco durante la desgasificación, es decir, como máximo 2000 g/mol. Es objeto de la invención un procedimiento para preparar policarbonato por el procedimiento de transesterificación como mínimo con los siguientes pasos:

35 (a) Hacer reaccionar como mínimo un compuesto aromático de dihidroxiarilo y un carbonato de diarilo en masa fundida como mínimo en presencia de un catalizador

(b) Mezcla con un agente expansor de la masa fundida obtenida en el paso (a)

40 (c) Desgasificación de la masa fundida de (b) introduciendo la masa fundida en un recipiente separador a través de aberturas de entrada.

El procedimiento se caracteriza porque la desgasificación según el paso (c) se realiza con espumado, dividiéndose la masa fundida a través de las aberturas de entrada en corrientes parciales de 0,1 a 20 kg/h, la temperatura al entrar en las aberturas de entrada es de 250 a 340°C y la presión en los recipientes separadores 0,01 a 2 kPa y porque el catalizador del paso (a) es desactivado al menos en el 80% en peso o se añade un inhibidor a la masa fundida.

50 El procedimiento según la invención para preparar policarbonato por el procedimiento de transesterificación en masa fundida conforme a los pasos (a), (b) y (c) puede configurarse de manera discontinua o continua. Cada uno de los pasos (a), (b) y (c) puede realizarse tanto en una etapa como también en varias etapas.

En lo que respecta a la técnica de procedimiento del procedimiento según la invención, el paso (a) puede realizarse fundamentalmente en las condiciones conocidas en el estado actual de la técnica y con los aparatos conocidos en el estado actual de la técnica. Se cita aquí a modo de ejemplo la realización según los documentos DE 10 114 808 A o DE 10 119 851 A. Debido a la ventajosa calidad del producto tal como uniformidad de viscosidad, color y contenido de grupos terminales, se prefiere el modo del procedimiento continuo.

60 En cuanto que haya presentes como masa fundida como mínimo un compuesto de dihidroxiarilo y un carbonato de diarilo así como eventualmente otros compuestos, se inicia la reacción en presencia de catalizadores adecuados. El volumen de la reacción de transesterificación o el peso molecular del policarbonato aumentan hasta que se alcanza el producto final deseado de la polimerización. Esto puede suceder por ejemplo cuando debido a temperaturas crecientes y presiones en descenso se evacua el compuesto de monohidroxiarilo disociado en la polimerización. Mediante la elección de la proporción entre compuesto de dihidroxiarilo y carbonato de diarilo, mediante la tasa de pérdida del carbonato de diarilo a través de los vapores, que depende del modo de procedimiento y de la instalación para realizar la polimerización, y mediante los compuestos eventualmente añadidos, como p. ej. compuestos de monohidroxiarilo de temperatura de ebullición elevada, se caracterizan el tipo y la concentración de los grupos terminales.

65

ES 2 302 198 T3

El procedimiento continuo para la preparación de policarbonatos se realiza preferentemente en varias etapas, realizándose primero una condensación previa del compuesto de dihidroxiarilo con el carbonato de diarilo y eventualmente otros reactantes usando catalizadores sin separación del compuesto de monohidroxiarilo formado. A continuación se construye el peso molecular en varias etapas de evaporador de reacción a temperaturas crecientes paso a paso y presiones descendentes paso a paso hasta el valor deseado.

Los dispositivos, aparatos y reactores adecuados para las distintas etapas del evaporador de reacción son conocidos desde hace tiempo del estado actual de la técnica. Según el desarrollo del procedimiento se trata de intercambiadores de calor, aparatos expansores, separadores, evaporadores, recipientes agitadores y reactores u otros aparatos que faciliten el necesario tiempo de permanencia a las temperaturas y presiones elegidas. Los dispositivos seleccionados deben hacer posible la necesaria entrada de calor y estar contruidos de tal manera que satisfagan las viscosidades de la masa fundida en continuo aumento.

En un modo de procedimiento continuo preferido los componentes de reacción se pueden fundir juntos o bien se puede disolver el compuesto de dihidroxiarilo sólido en la masa fundida del carbonato de diarilo o el carbonato de diarilo sólido en la masa fundida del compuesto de dihidroxiarilo. Además, el compuesto de dihidroxiarilo y el carbonato de diarilo pueden unirse como masas fundidas los dos, de manera preferente directamente desde la preparación. El tiempo de permanencia de las masas fundidas de materia prima antes de su unión, en especial el tiempo de permanencia de la masa fundida del compuesto de dihidroxiarilo, deberá ajustarse lo más corto posible. Por el contrario, la mezcla de masa fundida puede mantenerse más tiempo sin pérdidas de calidad debido al punto de fusión de la mezcla de materias primas que a temperaturas más bajas correspondientes es menor que en las materias primas por separado.

El catalizador, disuelto preferentemente en fenol, se añade a la masa fundida. Se calienta entonces la masa fundida a la temperatura de reacción. En el caso de los procesos técnicamente importantes para la preparación de policarbonato a partir de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y carbonato de difenilo la temperatura al comienzo es de 180 a 220°C, preferentemente de 185 a 210°C, de manera especialmente preferente de 185 a 195°C. En el curso de un tiempo de permanencia de 15 a 90 minutos, preferentemente de 30 a 60 minutos, se ajusta el equilibrio de la reacción sin retirar el compuesto de hidroxiarilo formado. La reacción puede realizarse a presión atmosférica, pero por razones técnicas también con sobrepresión. La presión preferida en las instalaciones industriales es de 0,2 a 1,5 kPa absolutos.

La mezcla de masa fundida se expande entonces en una primera cámara de vacío cuya presión se ajusta a 10 a 40 kPa, preferentemente a 15 a 30 kPa, y directamente vuelve a calentarse después a la temperatura de entrada en un dispositivo apropiado, p. ej. un aparato de haz de tubos con tubos dispuestos perpendicularmente que son recorridos por el producto desde arriba hacia abajo a la misma presión. En el proceso de expansión se evapora el compuesto de hidroxiarilo formado con los monómeros todavía presentes. Tras un tiempo de permanencia de 5 a 30 minutos en un depósito de decantación, eventualmente con bombeo a la misma presión y la misma temperatura, se expande la mezcla de reacción en una segunda cámara de vacío cuya presión ascendía de 5 a 20 kPa, preferentemente de 8 a 15 kPa, y se calienta directamente a continuación en un dispositivo adecuado a igual presión hasta una temperatura de 190 a 250°C, preferentemente de 210 a 240°C, de manera especialmente preferente de 210 a 230°C. También aquí se evapora el compuesto de hidroxiarilo formado con los monómeros todavía presentes. Tras un tiempo de permanencia de 5 a 30 minutos en un depósito de decantación, eventualmente con bombeo a la misma presión y la misma temperatura, se expande la mezcla de reacción en una tercera cámara de vacío cuya presión asciende a 3 a 15kPa, preferentemente a 5 a 12 kPa, y se calienta directamente a continuación en un dispositivo adecuado a igual presión hasta una temperatura de 220 a 280°C, preferentemente de 240 a 270°C, de manera especialmente preferente de 240 a 260°C. También aquí se evapora el compuesto de hidroxiarilo formado con los monómeros todavía presentes. Tras un tiempo de permanencia de 5 a 20 minutos en un depósito de decantación, eventualmente con bombeo a la misma presión y la misma temperatura, se expande la mezcla de reacción en otra cámara de vacío adicional cuya presión asciende a 0,5 a 10 kPa, preferentemente de 1,5 a 10 kPa, y de manera especialmente preferente a 2 a 8 kPa, y se calienta directamente a continuación en un dispositivo adecuado a igual presión hasta una temperatura de 250 a 300°C, preferentemente de 260 a 290°C, de manera especialmente preferente de 260 a 280°C. También aquí se evapora el compuesto de hidroxiarilo formado con los monómeros todavía presentes.

El número de estas etapas del evaporador de reacción, aquí por ejemplo 4, puede ser de 2 a 6. Las temperaturas y las presiones en caso de cambiarse el número de etapas deben adaptarse en consecuencia de un modo bien conocido para el experto para obtener resultados comparables. La viscosidad relativa del carbonato oligómero alcanzada en estas etapas es de 1,04 a 1,20, preferentemente de 1,05 a 1,15, de manera especialmente preferente de 1,06 a 1,10.

La viscosidad relativa se determina como la relación entre la viscosidad de una solución de polímero y la viscosidad del disolvente puro. Por lo general se determina en diclorometano a una concentración de 5 g de polímero en un litro de disolvente a 25°C.

El oligocarbonato así generado, tras un tiempo de permanencia de 5 a 20 minutos en un depósito de decantación eventualmente con bombeo a la misma presión y la misma temperatura que en la última etapa de flash o de evaporación, se transporta hasta un reactor de discos o de tipo cesta y se sigue condensando a 250 a 310°C, preferentemente 250 a 290°C, de manera especialmente preferente de 250 a 280°C, así como a presiones de 0,1 a 1,5 kPa, preferentemente de 0,2 a 1 kPa, y tiempos de permanencia de 30 a 90 minutos, preferentemente de 30 a 60 minutos. El policarbonato

ES 2 302 198 T3

alcanza una viscosidad relativa de 1,12 a 1,28, preferentemente de 1,13 a 1,26, de manera especialmente preferente de 1,13 a 1,24.

La masa fundida que sale de este reactor se lleva en otro reactor de discos o de tipo cesta a la viscosidad final deseada y al peso molecular final deseado. La temperatura es de 270 a 330°C, preferentemente de 280 a 320°C, de manera especialmente preferente de 280 a 310°C, la presión es de 0,001 a 0,3 kPa, preferentemente de 0,02 a 0,2 kPa, con tiempos de permanencia de 60 a 180 minutos, preferentemente de 75 a 150 minutos. Las viscosidades relativas se ajustan al nivel necesario para la aplicación prevista y valen de 1,18 a 1,40, preferentemente de 1,18 a 1,36, de manera especialmente preferente de 1,18 a 1,34.

La polimerización del oligómero de policarbonato puede realizarse en lugar de en el modo de dos etapas en dos reactores de discos o de tipo cesta conectados en serie, en una etapa en un reactor de discos o de tipo cesta.

En todas las etapas del procedimiento los vapores se retiran inmediatamente, se recogen y se tratan. Este tratamiento se realiza por lo general en destilación para conseguir purezas altas de las sustancias recuperadas. Esto puede hacerse por ejemplo según el documento DE 10 100 404 A. Una recuperación y un aislamiento en la forma de máxima pureza del compuesto de monohidroxiarilo disociado es lógica desde el punto de vista económico y ecológico. El compuesto de monohidroxiarilo puede usarse directamente para la preparación de un compuesto de dihidroxiarilo o de un carbonato de diarilo.

Los reactores de discos o de tipo cesta se caracterizan porque con tiempos de permanencia altos facilitan en el vacío una superficie muy grande y en constante renovación. Los reactores de discos o de tipo cesta están configurados geoméricamente conforme a las viscosidades de masa fundida de los productos. Son adecuados por ejemplo reactores tal como se describen en los documentos DE 44 47 422 C2, WO 02/44244, WO 02/85967 o EP-A 1 253 163, o reactores de dos husillos tal como se describen en el documento WO 99/28 370.

Los oligocarbonatos, también de muy bajo peso molecular, y los policarbonatos se transportan por lo general mediante bombas de ruedas dentadas, tornillos sin fin de distintos tipos o bombas volumétricas de tipo especial.

Materiales especialmente adecuados para la fabricación de los aparatos, reactores, conducciones tubulares, bombas y grifería son aceros inoxidables del tipo Cr Ni (Mo) 18/10 y aleaciones básicas de Ni de tipo C. Los aceros inoxidables se usan hasta temperaturas del proceso de aproximadamente 290°C y las aleaciones básicas de Ni a temperaturas de proceso por encima de aproximadamente 290°C.

Partiendo de la masa fundida de policarbonato obtenida según el paso (a), según el paso (b) mediante la adición de un agente expansor y según el paso (c) en al menos un paso de desgasificación mediante división de la masa fundida de policarbonato en corrientes parciales y reducción de la presión, se obtiene un policarbonato con un contenido bajo de componentes de bajo peso molecular. Por un contenido bajo de componentes de bajo peso molecular se entiende en el sentido de la presente invención un contenido inferior a 200 ppm, preferentemente inferior a 100 ppm.

Los componentes de bajo peso molecular que deben eliminarse según el paso (c) comprenden compuestos de monohidroxiarilo, compuestos de dihidroxiarilo y carbonatos de dihidroxiarilo, por ejemplo fenol, bisfenol A y carbonato de difenilo.

El procedimiento según la invención permite una desgasificación de la masa fundida de policarbonato mediante reducción de la presión parcial con amplia supresión de la regresión perjudicial de los monómeros y sin aumento esencial del peso molecular. Se reducen como máximo 100 ppm de componentes de bajo peso molecular. Además, en la desgasificación según el paso (c) aumenta el peso molecular del policarbonato como máximo en 2.000 g/mol. La desgasificación efectiva bajo reducción de la presión parcial con un tiempo de permanencia corto de la masa fundida en el vacío se consigue añadiendo a la masa fundida un agente expansor y conduciendo la corriente de masa fundida a través de una o más aberturas de entrada hacia el recipiente separador (de ahora en adelante llamado también recipiente desgasificador). Mediante la adición del agente expansor, por un lado se aumenta claramente la superficie de la masa fundida y por otro lado se reduce adicionalmente la presión parcial de las sustancias volátiles que hay que eliminar.

El agente expansor es por regla general una sustancia fácilmente volátil con una presión de vapor alta. La expansión de la masa fundida de policarbonato se inicia mediante la alta presión de vapor del agente expansor. La espuma provoca un gran aumento de la superficie que es ventajoso para la desgasificación. Se provoca además en la fase gaseosa del separador una disminución de la presión parcial de los restos de disolvente u otros componentes volátiles que se encuentran en el polímero, con lo cual pueden conseguirse en principio contenidos residuales bajos de componentes volátiles.

Como agente expansor se usa preferentemente un gas inerte o un líquido inerte o una mezcla de gas inerte y/o líquido inerte. Ejemplos de agente expansor apropiado son nitrógeno, dióxido de carbono, agua, metano y helio. Se usa como agente expansor de manera especialmente preferente agua, dióxido de carbono o nitrógeno y de manera muy especialmente preferente nitrógeno.

Dentro del marco de la presente invención se encontró además que el éxito de la desgasificación aumenta esencialmente si la desgasificación de la espuma se realiza sucesivas veces. Para ello, antes de cada paso c) de desgasificación

ES 2 302 198 T3

de la espuma se añade un agente expansor según el paso (b). Al realizar la desgasificación en varias etapas hay que tener en cuenta que el tiempo de permanencia sea en total corto con el fin de evitar polimerización posterior, regresión de sustancias de bajo peso molecular, tinción y degradación no deseadas. Mediante una configuración apropiada del aparato se consigue un tiempo de permanencia corto. Si la desgasificación de la espuma se realiza en varias etapas, no es imprescindible realizar exactamente igual cada una de las etapas. Según el caso de aplicación, es decir, según

Para mejorar la dispersión y la disolución del agente expansor en la masa fundida de policarbonato se puede aumentar la presión en el mezclador estático mediante un dispositivo apropiado, por ejemplo una válvula retenedora de presión o un estrangulador. El experto sabe que al aumentar la presión se puede disolver en una masa fundida una mayor cantidad de una sustancia volátil.

El agente expansor se distribuye en el paso (b) en la masa fundida de policarbonato. Para distribuir y disolver el agente expansor se usa preferentemente un mezclador estático. Del estado actual de la técnica hace tiempo que se conocen formas de realización habituales de mezcladores estáticos para mezclar masas fundidas de policarbonato de alta viscosidad. El mezclador estático tiene preferentemente la estructura de un mezclador SMX, que se describe detalladamente por ejemplo en Arno Signer, Statisches Mischen in der Kunststoffverarbeitung und -herstellung, Plastverarbeiter 11(43), 1992. Preferentemente pueden usarse también mezcladores estáticos según los documentos EP 0947239 o US 6 394 644. Se prefiere especialmente un mezclador SMX cuyo diámetro interior libre varíe a lo largo del mezclador debido a los distintos elementos mezcladores, prefiriéndose de manera muy especial que se reduzca el diámetro interior libre en el sentido de la corriente del mezclador recorrido, p. ej. en cascada o en etapas.

Para mejorar la dispersión y la disolución del agente expansor en la masa fundida de policarbonato se puede aumentar la presión en el mezclador estático mediante un dispositivo apropiado, por ejemplo una válvula retenedora de presión o un estrangulador. El experto sabe que al aumentar la presión se puede disolver en una masa fundida una mayor cantidad de una sustancia volátil.

La consistencia de la masa fundida de policarbonato al entrar en las aberturas de entrada según el paso (c) antes de la expansión, en concreto la existencia de una o más fases, es decisiva para el éxito de la desgasificación y la procesabilidad. Un éxito de desgasificación especialmente bueno se consigue si antes de la expansión están totalmente disueltos todos los componentes volátiles, incluidos el agente expansor. Se entiende por totalmente disuelto en el sentido de la presente invención que la masa fundida de policarbonato con los disolventes que contiene y los agentes expansores añadidos forma una mezcla unifásica. En la masa fundida de policarbonato no se encuentran entonces burbujas ni gotitas en la entrada a las aberturas de entrada.

En especial hay que disolver por completo el agente expansor mezclado. La cantidad de agente expansor, la temperatura y la presión se eligen de tal manera que el agente expansor se disuelva completamente en la masa fundida de policarbonato. La presión y la temperatura que son necesarias para la disolución completa de una cantidad determinada de agente expansor dependen del tipo de agente expansor. El experto sabe que para una temperatura dada de una masa fundida de policarbonato, al aumentar la presión aumenta la cantidad soluble máxima de un agente expansor.

El agente expansor debe elegirse de tal manera que sean suficientes cantidades pequeñas para provocar una fuerte expansión de la masa fundida de policarbonato después de una liberación de presión al entrar en las aberturas de entrada. Una cantidad pequeña en el marco de la presente invención significa que a la masa fundida se le añade del 0,01 al 1% en masa de agente expansor referido a la masa de polímero, de manera especialmente preferente del 0,02 al 0,5% en masa, de manera muy especialmente preferente del 0,05 al 0,3% en masa. A pesar de esta reducida cantidad de agente expansor, la expansión se produce expandiéndose la masa fundida de policarbonato.

La presión de vapor del agente expansor para la temperatura imperante en la entrada en las aberturas de entrada de la etapa c) de desgasificación para la concentración ajustada de agente expansor en la masa fundida, asciende a 0,1 a 10 kPa, preferentemente de 0,2 a 6 kPa y de manera especialmente preferente a 1 a 4 kPa.

Antes, durante y después de la mezcla del agente expansor se puede calentar o enfriar la masa fundida de policarbonato, preferentemente se calienta. Una temperatura más elevada significa una presión de vapor más elevada de los componentes volátiles, de tal manera que en la posterior desgasificación se favorece la formación de espuma y se consigue más fácilmente la separación de los componentes volátiles. El experto conoce aparatos apropiados para calentar o enfriar una masa fundida de polímero, p. ej. transferidores de calor con haz de tubos, transferidores de calor de placas o transferidores de calor con mezcladores estáticos.

Preferentemente, la variación de temperatura en la masa fundida desde el punto de adición del agente expansor hasta la entrada en las aberturas de entrada según el paso c) no asciende a más de 100°C, preferentemente a no más de 90°C. La temperatura de la masa fundida de policarbonato a la entrada en las aberturas de entrada asciende preferentemente a 250°C a 340°C, de manera especialmente preferente a 260°C a 320°C. Otro calentamiento de la masa fundida de policarbonato es posible también después de la entrada en el recipiente desgasificador si por ejemplo se usan tubos calentables como aberturas de entrada y órganos de expansión. La diferencia de temperatura entre la entrada a las

ES 2 302 198 T3

aberturas de entrada y la entrada en el recipiente separador no vale más de 100°C, de manera especialmente preferente no más de 80°C.

5 Según el paso c), la masa fundida de policarbonato se conduce a través de las aberturas de entrada en corrientes parciales de 0,1 a 20 kg/h hasta un recipiente separador, preferentemente de 0,125 a 10 kg/h y de manera especialmente preferente de 0,15 a 5 kg/h.

10 La masa fundida de policarbonato se expande en un recipiente separador con baja presión de 0,01 a 2 kPa, preferentemente de 0,03 a 1 kPa, de manera especialmente preferente de 0,05 a 0,5 kPa. La temperatura de la masa fundida de policarbonato en la entrada al recipiente de desgasificación vale según la invención de 250 a 340°C, preferentemente de 260 a 320°C y de manera especialmente preferente de 270 a 300°C.

15 La masa fundida de policarbonato es conducida al recipiente separador desde arriba a través de las aberturas de entrada. Las aberturas de entrada se encuentran de manera correspondiente en la zona superior del recipiente separador. Las aberturas de entrada están dispuestas especialmente en un plano, aunque también pueden estar dispuestas en distintos planos en la zona superior del recipiente separador.

20 Las aberturas de entrada asumen la función de órganos de expansión. Un criterio esencial para la concepción de estos órganos de expansión es la pérdida de presión que generan. La pérdida de presión es el resultado de la viscosidad de la masa fundida de polímero, que depende del tipo de producto, la temperatura y la concentración de agentes volátiles y agente expensor, el rendimiento y la geometría de los órganos de expansión. El experto conoce la relación entre diámetro de la perforación, corriente de masa, viscosidad de la masa fundida de policarbonato y pérdida de presión. Al diseñar la pérdida de presión el experto puede prescindir de la influencia del agente de arrastre, de tal manera que es posible un diseño según las reglas de la técnica conocidas. La pérdida de presión deberá ajustarse de tal manera que la presión absoluta antes de la entrada en las aberturas de entrada sea lo suficientemente alta como para impedir una expansión antes de la entrada en las aberturas de entrada. La expansión no se produce hasta después de la entrada en las aberturas de entrada.

30 Como aberturas de entrada son adecuadas por ejemplo perforaciones o ranuras, que a partir de ahora denominaremos boquillas, en una placa (designada también como placa de boquillas). Las boquillas se realizan preferentemente como perforaciones en una placa de boquillas. La placa puede ser en principio de un espesor discrecional.

35 En una realización preferida del procedimiento según la invención, las corrientes parciales de la masa fundida se llevan a través de boquillas en una placa dispuesta horizontal. Las perforaciones desembocan directamente en el recipiente separador en el que reina una presión baja. Diámetros preferidos de las boquillas son 0,8 a 5 mm, de manera especialmente preferente de 1 a 4 mm.

40 También pueden usarse tubos como aberturas de entrada. Preferentemente los tubos están dispuestos verticalmente y recorridos por la masa fundida de policarbonato desde arriba hacia abajo. Diámetros preferidos de los tubos son de 4 a 20 mm, preferentemente de 5 a 15 mm.

45 En otra forma preferida del procedimiento según la invención se usan los tubos en la función de un transferidor de calor o intercambiador de calor. Se realizan en especial como haz paralelo y rodeados por un medio de transmisión de calor, preferentemente un aceite transmisor de calor líquido o vapor de aceite de transmisión de calor o agua condensada. La longitud de los tubos vale preferentemente 300 a 2.500 mm, preferentemente de 500 a 2.000 mm.

50 Los tubos del transferidor de calor de haz de tubos desembocan por lo tanto directamente en el recipiente separador. Los tubos individuales se realizan de modo que la masa fundida de policarbonato no se expande todavía en la entrada al transferidor de calor de haz de tubos. Los tubos pueden estrecharse mediante boquillas para mantener la pérdida de presión prefijada. La pérdida de presión en cada tubo individual depende de la consistencia del polímero, la temperatura en la entrada y la salida del tubo, el rendimiento y la porción de componentes volátiles en la entrada y la salida del tubo. El diámetro de los tubos vale preferentemente de 4 a 20 mm, de manera especialmente preferente de 5 a 15 mm. Boquillas que se usan para aumentar la pérdida de presión tienen diámetros de 0,8 a 5 mm, preferentemente de 1 a 4 mm. La corriente de masa por tubo vale de 0,1 a 20 kg/h.

55 La realización del procedimiento según la invención con un intercambiador de calor de haz de tubos ofrece un método preferido para el calentamiento o el enfriamiento de la masa fundida de polímero, tal que se ha descrito anteriormente.

60 La separación entre las aberturas de entrada, medida de punto medio a punto medio, y con ello la separación de las corrientes parciales en la entrada al recipiente separador, asciende a 5 a 50 mm, preferentemente a 10 a 40 mm y de manera especialmente preferente a 15 a 25 mm.

65 El tiempo de permanencia de la masa fundida de policarbonato en el recipiente separador debe ser, por un lado, lo suficientemente grande como para permitir una desgasificación suficiente. Sin embargo, por otro lado no debe ser demasiado grande para no perjudicar la calidad de producto del policarbonato. El tiempo de permanencia en el recipiente separador en el paso c) es de cómo máximo 10 minutos, de manera especialmente preferente de 5 minutos como máximo.

ES 2 302 198 T3

En otra forma de realización del procedimiento según la invención el tiempo de permanencia puede venir influenciado por los elementos conductores. Los elementos conductores tienen la función de prolongar el tiempo de permanencia y al mismo tiempo aumentar la superficie de la masa fundida de policarbonato.

5 Los elementos conductores pueden consistir p. ej. en chapas perforadas, chapas perfiladas, alambres, telas metálicas, cadenas de eslabones, franjas de metal estrechas con secciones discretas entre otros, estando dispuestos con preferencia en esencia horizontalmente. Ejemplos de elementos conductores de este tipo se describen p. ej. en los documentos DE-A 10144233 o EP-A 1095960. Los elementos conductores están realizados de manera especialmente preferente como alambres que están dispuestos en esencia horizontalmente en el recipiente separador. La desgasi-
10 ficación de la masa fundida de policarbonato mejora con ello notablemente sin que aparezca una retrodisociación perjudicial del policarbonato.

Los alambres pueden disponerse de manera casi discrecional siempre que no se toquen entre sí y en esencia horizontalmente. En esencia horizontalmente en el sentido de la presente invención significa una desviación máxima
15 de 20° con respecto a la horizontal. En especial dos o más alambres no deben tocarse entre sí, por ejemplo cruzándose. Puede haber previstos p. ej. varios alambres en varios planos, no tocándose entre sí los alambres de un plano ni los alambres de distintos planos. Si hay previstos varios alambres en un plano, éstos pueden estar dispuestos en esencia paralelamente entre sí. Los alambres de un plano deberán presentar en especial un ángulo de como máximo 20°. Si hay previstos además varios planos de alambres, los alambres de distintos planos pueden formar entre sí cualquier
20 ángulo discrecional. Los alambres de distintos planos forman preferentemente un ángulo de como máximo 180°, de manera especialmente preferente de 30 a 150°, de manera muy especialmente preferente de 70 a 110°. Si los distintos alambres de un plano no se tienden paralelamente, el ángulo de desplazamiento de los alambres de distintos planos se establecerá basándose en las bisectrices de los ángulos.

25 Se prefieren alambres con un diámetro de 1 mm a 5 mm, de manera especialmente preferente de 2 mm a 4 mm.

La ventaja de los alambres dispuestos esencialmente horizontales que se tienden preferentemente entre paredes opuestas del recipiente separador, radica en que con una superficie de contacto mínima entre el material metálico del alambre y la masa fundida de policarbonato puede tener lugar una renovación efectiva de la superficie y con ello un
30 buen intercambio de material entre el espacio gaseoso y la masa fundida de policarbonato. En alambres dispuestos verticalmente puede formarse en casos desfavorables una aglomeración de polímero de alta viscosidad, es decir, la masa fundida de polímero se acumula sobre los alambres. Esto conduce a distribuciones desfavorables de los tiempos de permanencia o a la degradación del polímero así como al aumento del peso molecular y la regresión de componentes volátiles. Todo esto puede ser perjudicial para la calidad del producto. Se ha mostrado también en experimentos que
35 una red, un enrejado, un tricotado o similar de alambres, tal como se describe p. ej. en el documento EP-A 1 095 960, puede tender en los nudos de los alambres a una gran aglomeración de masas fundidas de policarbonato y a la degradación del polímero. Los alambres tendidos horizontalmente producen además una buena distribución de las hebras de espuma y con ello una superficie aumentada efectivamente para el intercambio de materiales frente a las chapas o similares.

40 Para elementos conductores por lo demás iguales, la mayor viscosidad de la masa fundida de policarbonato conduce a una mayor aglomeración, a mayores espesores de capa y tiempos de permanencia más prolongados.

La masa fundida de policarbonato cae hacia abajo en el recipiente separador hasta un sumidero y allí es retirada por un órgano de descarga apropiado, por ejemplo una bomba de rueda dentada o una extrusora de descarga. La retirada se produce preferentemente con una bomba de rueda dentada. El fondo del recipiente separador es preferentemente cónico con la punta dirigida hacia abajo. El ángulo del cono frente a la horizontal es preferentemente de 20 a 60°C,
45 de manera especialmente preferente de 30 a 45°. En caso de rendimientos muy grandes (por ejemplo de más de 12 toneladas a la hora) puede elegirse también una realización en la que el fondo del recipiente separador conste de varios conos, cada uno de los cuales presente en su punto más profundo un órgano extractor.

Los compuestos de bajo peso molecular separados en el paso c) pueden liberarse del agente expansor y llevarse a tratamiento. Los componentes volátiles separados, que en una porción considerable constan del carbonato de diarilo usado en el procedimiento, pueden realimentarse al proceso para preparar policarbonato.
55

En el procedimiento según la invención, la concentración de grupos OH fenólicos en el policarbonato obtenido en el paso a) vale preferentemente de 100 a 450 ppm.

60 El catalizador del paso a) es desactivado como mínimo en el 80% en peso, en especial es desactivado térmicamente. Con ello se reduce tanto la actividad del catalizador que se interrumpe en gran medida la continuación de la reacción en el paso (b).

Para impedir que continúe la reacción en el paso (c) se añade inhibidor a la masa fundida. Esto sucede especialmente si el catalizador del paso (a) no ha sido desactivado como mínimo en el 80% en peso. Se entiende por inhibidores compuestos que inhiben de modo decisivo la cinética de las reacciones químicas. De este modo se pueden evitar variaciones que reduzcan la calidad del polímero. Por ejemplo, es necesaria la adición de inhibidores después de la preparación de polímeros que tras finalizada la reacción de polimerización contengan todavía monómeros y productos de reacción, a fin de reducir el contenido de compuestos de bajo peso molecular mediante procedimientos térmicos.
65

ES 2 302 198 T3

Como inhibidores para el policarbonato preparado según el procedimiento de transesterificación en masa fundida son adecuados preferentemente componentes ácidos como ácidos de Lewis y Brönsted, o ésteres de ácidos fuertes. El valor del pKa de los ácidos no deberá ser superior a 5, preferentemente inferior a 3. Ejemplos de componentes ácidos adecuados son: ácido orto-fosfórico, ácido fosforoso, ácido pirofosfórico, ácido hipofosfórico, ácidos polifosfóricos, ácido bencenofosfórico, dihidrogenofosfato de sodio, ácido bórico, ácido arilborónico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido ascórbico, ácido oxálico, ácido bencenoico, ácido salicílico, ácido fórmico, ácido acético, ácido adipínico, ácido cítrico, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido dodecilbencenosulfónico y todos los otros ácidos bencenosulfónicos sustituidos con fenilo, ácido nítrico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido estearínico y otros ácidos grasos, cloruros de ácido como éster fenílico del ácido clorofórmico, cloruro del ácido estearínico, acetoxi-BP-A, cloruro de benzoílo así como ésteres, semiésteres y ésteres puenteados de los ácidos anteriormente indicados como por ejemplo ésteres del ácido toluenosulfónico, ésteres del ácido fosfórico, ésteres del ácido fosforoso, ésteres del ácido fosfónico, sulfato de dimetilo, ésteres del ácido bórico, ésteres del ácido arilborónico y otros componentes generadores de ácido bajo la influencia del agua tales como tri-iso-octilfosfina, Ultranox 640 y BDP (difosfato de bisfenol oligómero).

Interesan a este respecto preferentemente ácido ortofosfórico, ácido fosforoso, ácido pirofosfórico, ácido hipofosfórico, ácidos polifosfóricos, ácido bencenofosfórico, dihidrogenofosfato de sodio, ácido bórico, ácido arilborónico, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido fórmico, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido dodecilbencenosulfónico y todos los otros ácidos bencenosulfónicos sustituidos con fenilo, cloruros de ácido como éster fenílico del ácido clorofórmico, cloruro del ácido estearínico, acetoxi-BP-A, cloruro de benzoílo así como ésteres, semiésteres y ésteres puenteados de los ácidos anteriormente indicados como por ejemplo ésteres del ácido toluenosulfónico, ésteres del ácido fosfórico, ésteres del ácido fosforoso, ésteres del ácido fosfónico, ésteres del ácido bórico, ésteres del ácido arilborónico y otros componentes generadores de ácido bajo la influencia del agua tales como tri-iso-octilfosfina, Ultranox 640 y BDP.

Interesan de manera especialmente preferente ácido ortofosfórico, ácido pirofosfórico, ácidos polifosfóricos, ácido bencenofosfórico, ácido bórico, ácido arilborónico, ácido benzoico, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido dodecilbencenosulfónico y todos los otros ácidos bencenosulfónicos sustituidos con fenilo así como ésteres, semiésteres y ésteres puenteados de los ácidos anteriormente indicados como por ejemplo ésteres del ácido toluenosulfónico, ésteres del ácido fosfórico, ésteres del ácido fosforoso, ésteres del ácido fosfónico y otros componentes generadores de ácido bajo la influencia del agua tales como tri-iso-octilfosfina, Ultranox 640 y BDP. Se usan de manera muy especialmente preferente ácido ortofosfórico, ácido pirofosfórico, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido dodecilbencenosulfónico y todos los otros ácidos bencenosulfónicos sustituidos con fenilo así como ésteres, semiésteres y ésteres puenteados de los ácidos anteriormente indicados como por ejemplo ésteres del ácido toluenosulfónico y ésteres del ácido fosfórico.

La dosificación del inhibidor puede producirse en forma sólida, líquida o gaseosa. En un modo del procedimiento preferido, el componente ácido como inhibidor se mezcla homogéneamente de manera continua en la corriente de producto, que debe liberarse por ejemplo de monómeros, en el proceso de preparación directamente después de alcanzarse el peso molecular final pretendido, para comenzar inmediatamente después con la evaporación de los monómeros residuales. En un modo del procedimiento especialmente preferente se procede a un aditamento para mejorar propiedades individuales del producto después de la dosificación de ácido y de la evaporación y no se reúne con el paso de la evaporación porque a menudo se usan aditivos que son volátiles al vacío, que es indispensable para la evaporación, y que entonces son difíciles de ajustar en las concentraciones necesarias en el polímero. Ya que las cantidades a dosificar son muy pequeñas, se usan preferentemente soluciones de los componentes ácidos. Son disolventes adecuados aquellos que no perturban el proceso, que son químicamente inertes y que se evaporan con rapidez. Ejemplos de disolventes adecuados son agua o metanol.

La tabla siguiente muestra a modo de ejemplo las concentraciones de componentes volátiles de distintas muestras de policarbonatos preparados por el procedimiento de transesterificación de la masa fundida según el paso (a). Aquí fenol es el compuesto monohidroxiarilo, carbonato de difenilo (DPC) el carbonato de diarilo y BPA (bisfenol A) el compuesto de dihidroxiarilo.

viscosidad relativa	ppm de grupos terminales OH	ppm de fenol	ppm de DPC	ppm de BPA
1,2	330	65	570	5
1,2	500	95	520	12
1,295	300	35	190	4
1,295	400	45	170	8

Los policarbonatos termoplásticos obtenibles por el procedimiento según la invención son igualmente objeto de la presente invención. Tienen contenidos residuales inferiores a 100 ppm de diésteres de ácido carbónico, inferiores a 50 ppm de compuestos de hidroxiarilo e inferiores a 10 ppm de compuestos de dihidroxiarilo, un contenido extremadamente bajo de cationes y aniones de cómo máximo 60 ppb en cada caso, preferentemente como máximo 40 ppb y de

ES 2 302 198 T3

manera especialmente preferente como máximo 20 ppb (calculado como catión Na), estando presentes como cationes los de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, que como impurezas proceden de las materias primas usadas y de las sales fosfonio y amonio. Otros iones tales como los iones Fe, Ni, Cr, Zn, Sn, Mo, Al y sus homólogos, pueden estar contenidos en las materias primas o proceder por arrastre o corrosión de los materiales de la instalación usada.

5 El contenido de estos iones es en la suma como máximo 2 ppm, preferentemente como máximo 1 ppm y de manera especialmente preferente como máximo 0,5 ppm.

Para conseguir las cantidades mínimas de contaminantes en el policarbonato se usan materias primas lo más puras posibles. Las materias primas puras de este tipo pueden obtenerse p. ej. sólo después de procedimientos de purificación tales como recristalización, destilación, reprecipitación con lavados y similares.

10

Como aniones están presentes aquellos de ácidos inorgánicos y de ácidos orgánicos en cantidades equivalentes (p. ej. cloruro, sulfato, carbonato, fosfato, fosfito, oxalato y otros).

15 Los policarbonatos se caracterizan porque no contienen cantidades detectables de productos de disociación o desintegración incorporados con grupos terminales reactivos que se forman durante el proceso de transesterificación. Los productos de disociación o desintegración de este tipo son por ejemplo monohidroxiarilos de isopropenilo o sus dímeros.

20 Los pesos moleculares ponderados medios obtenidos ascienden a 15.000 a 40.000 g/mol, preferentemente 18.000 a 36.000 g/mol, de manera especialmente preferente 18.000 a 34.000 g/mol, habiéndose determinado el peso molecular ponderado medio mediante la viscosidad relativa. Por el procedimiento según la invención pueden obtener en especial policarbonatos con una viscosidad relativa de 1,18 a 1,22.

25 El contenido de grupos terminales OH de los policarbonatos obtenibles según la invención es de 100 a 450 ppm, preferentemente de 150 a 400 ppm, de manera especialmente preferente de 200 a 350 ppm.

Los policarbonatos obtenidos por el procedimiento según la invención pueden dotarse de los aditivos habituales (p. ej. adyuvantes y materiales de refuerzo) para modificar propiedades. La adición de aditivos y sustancias adicionales sirve para prolongar la duración de uso (p. ej. estabilizadores de la hidrólisis o de la desintegración), mejorar la estabilidad de los colores (p. ej. termoestabilizadores y estabilizadores de UV), simplificar el tratamiento (p. ej. desmoldeadores, agentes de fluencia), mejorar las propiedades de uso (p. ej. agentes antiestáticos), mejorar la protección contra el fuego, influir sobre la impresión óptica (p. ej. colorantes orgánicos, pigmentos) o adaptar las propiedades del polímero a determinados esfuerzos (modificadores de la tenacidad a la percusión, minerales finamente distribuidos, colorantes, polvo de cuarzo, fibras de vidrio y de carbono).

30
35

Los carbonatos de diarilo apropiados para la reacción con los compuestos de dihidroxiarilo son aquellos de fórmula



45 donde R, R' representan independientemente entre sí H, alquilo C₁-C₃₄ eventualmente ramificado/cicloalquilo, alquilarilo C₇-C₃₄ o arilo C₆-C₃₄ y ambos lados pueden ser distintos. R puede significar también -COO-R''', donde R''' puede ser H, alquilo C₁-C₃₄ eventualmente ramificado/cicloalquilo, alquilarilo C₇-C₃₄ o arilo C₆-C₃₄.

Carbonatos de diarilo de este tipo son por ejemplo: carbonato de difenilo, carbonato de metilfenil-fenilo y dicarbonato de metilfenilo, también como mezcla, pudiendo ser discrecional la posición del grupo metilo en los anillos fenilo así como carbonato de dimetilfenil-fenilo y dicarbonato de dimetilfenilo, también como mezcla, pudiendo ser discrecional la posición del grupo metilo en los anillos fenilo, carbonato de 4-etilfenil-fenilo, dicarbonato de 4-etilfenil-fenilo, carbonato de 4-n-propilfenil-fenilo, dicarbonato de 4-n-propilfenil-fenilo, carbonato de 4-iso-propilfenil-fenilo, dicarbonato de 4-iso-propilfenil-fenilo, carbonato de 4-n-butilfenil-fenilo, dicarbonato de 4-n-butilfenil-fenilo, carbonato de 4-iso-butilfenil-fenilo, dicarbonato de 4-iso-butilfenil-fenilo, carbonato de 4-*tert*-butilfenil-fenilo, dicarbonato de 4-*tert*-butilfenil-fenilo, carbonato de 4-n-pentilfenil-fenilo, dicarbonato de 4-n-pentilfenil-fenilo, carbonato de 4-n-hexilfenil-fenilo, dicarbonato de 4-n-hexilfenil-fenilo, carbonato de 4-iso-octilfenil-fenilo, dicarbonato de 4-iso-octilfenil-fenilo, carbonato de 4n-nonilfenil-fenilo, dicarbonato de 4n-nonilfenil-fenilo, carbonato de 4-ciclohexilfenil-fenilo, dicarbonato de 4-ciclohexilfenil-fenilo, carbonato de 4-(1-metil-1-feniletil)-fenil-fenilo, dicarbonato de 4-(1-metil-1-feniletil)-fenil-fenilo, carbonato de bifenil-4-il-fenilo, dicarbonato de bifenil-4-il-fenilo, carbonato de 4-(1-naftil)-fenil-fenilo, carbonato de 4-(2-naftil)-fenil-fenilo, dicarbonato de 4-(1-naftil)-fenil-fenilo, dicarbonato de 4-(2-naftil)-fenil-fenilo, carbonato de 4-fenoxifenil-fenilo, dicarbonato de 4-fenoxifenilo, carbonato de 3-pentadecilfenil-fenilo, dicarbonato de 3-pentadecilfenil-fenilo, carbonato de 4-tritilfenil-fenilo, dicarbonato de 4-tritilfenil-fenilo, carbonato de metilsalicilato-fenilo, dicarbonato de metilsalicilato-fenilo, carbonato de etilsalicilato-fenilo, dicarbonato de etilsalicilato, carbonato de n-propilsalicilato-fenilo, dicarbonato de n-propilsalicilato, carbonato de iso-propilsalicilatofenilo, dicarbonato de iso-propilsalicilato, carbonato de n-butilsalicilato-fenilo, dicarbonato de n-butilsalicilato, carbonato de iso-butilsalicilato-fenilo, dicarbonato de iso-butilsalicilato, carbonato de *tert*-butilsalicilato-fenilo, dicarbonato de *tert*-butilsalicilato, dicarbonato de fenilsalicilato y dicarbonato de bencilsalicilato.

50
55
60
65

ES 2 302 198 T3

Compuestos de diarilo preferidos son: carbonato de difenilo, carbonato de 4-*tert*-butilfenil-fenilo, dicarbonato de 4-*tert*-butilfenil-fenilo, carbonato de difenil-4-il-fenilo, dicarbonato de difenil-4-ilo, carbonato de 4-(1-metil-1-feniletil)-fenil-fenilo y dicarbonato de 4-(1-metil-1-feniletil)-fenilo.

5 Se prefiere especialmente carbonato de difenilo.

Los carbonatos de diarilo pueden usarse también con contenidos residuales de los compuestos de monohidroxiarilo a partir de los cuales se preparan. Los contenidos pueden ser de hasta el 20%, preferentemente el 10%, de manera especialmente preferente hasta el 5% y de manera muy especialmente preferente de hasta el 2%.

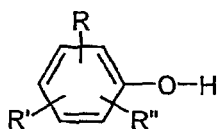
10

Referido al compuesto de dihidroxiarilo se usan los carbonatos de diarilo con 1,02 a 1,30 moles, preferentemente con 1,04 a 1,25 moles, de manera especialmente preferente con 1,06 a 1,22 moles, de manera muy especialmente preferente con 1,06 a 1,20 moles por mol de compuesto de dihidroxiarilo. También pueden usarse mezclas de los carbonatos de diarilo antes mencionados.

15

Para influenciar o modificar los grupos terminales se puede usar adicionalmente un compuesto de monohidroxiarilo que no se usó para la preparación del carbonato de diarilo usado. Se representa mediante la siguiente fórmula general:

20



25 en donde R, R' y R'' están definidos en los carbonatos de diarilo pero en este caso específico R no puede ser H, pero sí R' y R'' pueden ser H.

Los compuestos de monohidroxiarilo de este tipo son por ejemplo: 1-, 2- o 3-metilfenol, 2,4-dimetilfenol, 4-etilfenol, 4-n-propilfenol, 4-isopropilfenol, 4-n-butilfenol, 4-iso-butilfenol, 4-*tert*-butilfenol, 4-n-pentilfenol, 4-n-hexilfenol, 4-iso-octilfenol, 4-n-nonilfenol, 3-pentadecilfenol, 4-ciclohexilfenol, 4-(1-metil-1-feniletil)-fenol, 4-fenilfenol, 4-fenoxifenol, 4-(1-naftil)-fenol, 4-(2-naftil)-fenol, 4-tritilfenol, salicilato de metilo, salicilato de etilo, salicilato de n-propilo, salicilato de isopropilo, salicilato de n-butilo, salicilato de iso-butilo, salicilato de *tert*-butilo, salicilato de fenilo y salicilato de bencilo.

35 Se prefieren: 4-*tert*-butilfenil, 4-iso-octilfenol y 3-pentadecilfenol.

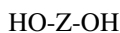
Hay que seleccionar un compuesto de monohidroxiarilo cuyo punto de ebullición se encuentre por encima del del compuesto de monohidroxiarilo que se usó para la preparación del carbonato de diarilo usado. El compuesto de monohidroxiarilo puede añadirse en cualquier momento del curso de la reacción. Se añade preferentemente al comienzo de la reacción o en cualquier momento discrecional del curso del procedimiento. La porción del compuesto de monohidroxiarilo libre puede ser del 0,2 al 20% en moles, preferentemente del 0,4 al 10% en moles, referido al compuesto de dihidroxiarilo.

40

Los grupos terminales pueden modificarse también usando conjuntamente un carbonato de diarilo cuyo compuesto de monohidroxiarilo básico tenía un punto de ebullición más alto que el compuesto de monohidroxiarilo básico del carbonato de diarilo usado principalmente. Se añade preferentemente al comienzo de la reacción o también en cualquier momento discrecional en el curso del procedimiento. La porción del carbonato de diarilo con el compuesto de monohidroxiarilo básico de punto de ebullición más alto en el total de la cantidad de carbonato de diarilo usado puede ser del 1 al 40% en moles, preferentemente de 1 al 20% en moles y de manera especialmente preferente del 1 al 10% en moles.

50

Para la preparación de policarbonatos son compuestos de dihidroxiarilo adecuados aquellos de fórmula



55 en la que Z es un resto aromático con 6 a 30 átomos de C que puede contener uno o más núcleos aromáticos, que puede estar sustituido y que puede contener restos alifáticos o cicloalifáticos o alquilarilos o heteroátomos como elementos puente.

Ejemplos de compuestos de dihidroxiarilo son: dihidroxibencenos, dihidroxidifenilos, bis-(hidrofenil)-alcanos, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos, bis-(hidroxifenil)-arilos, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfuros, bis-(hidroxifenil)-sulfonas, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, 1,1'-bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos, así como sus compuestos alquilados en el núcleo y halogenados en el núcleo.

60

Otros compuestos de dihidroxiarilo adecuados son conocidos del estado actual de la técnica.

65

Compuestos de dihidroxiarilo preferidos son por ejemplo: resorcina, 4,4'-dihidroxidifenilo, bis-(4-hidroxifenil)-metano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, bis-(4-hidroxifenil)-difenilmetano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-1-feniletano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-1-(1-naftil)-etano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-1-(2-naftil)-etano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-

ES 2 302 198 T3

propano, 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenilpropano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-hexafluoropropano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-4-metilciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis-[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]-benceno, 1,1'-bis-(4-hidroxifenil)-3-diisopropilbenceno, 1,1'-bis-(4-hidroxifenil)-4-diisopropilbenceno, 1,3-bis[2-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-propil]-benceno, bis-(4-hidroxifenil)-éter, bis-(4-hidroxifenil)-sulfato, bis-(4-hidroxifenil)-sulfona, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfona y 2,2',3,3'-tetrahidro-3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi-[1*H*-inden]-5-5'-diol.

Compuestos de dihidroxiarilo especialmente preferidos son por ejemplo: resorcina, 4,4'-dihidroxi-difenilo, bis-(4-hidroxifenil)-difenilmetano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-1-feniletano, bis-(4-hidroxifenil)-1-(1-naftil)-etano, bis-(4-hidroxifenil)-1-(2-naftil)-etano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1'-bis-(4-hidroxifenil)-3-diisopropilbenceno y 1,1'-bis-(4-hidroxifenil)-4-diisopropilbenceno.

De manera muy especial se prefieren: 4,4'-dihidroxi-difenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

Pueden usarse tanto un compuesto de dihidroxiarilo con formación de homopolicarbonatos como también varios compuestos de dihidroxiarilo con formación de copolicarbonatos.

En lugar de los compuestos de dihidroxiarilo monómeros se pueden usar también como compuestos de partida oligocarbonatos de bajo peso molecular detenidos mayoritariamente con grupos terminales OH.

Los compuestos de dihidroxiarilo pueden usarse también con contenidos residuales de los compuestos de monohidroxiarilo a partir de los cuales se prepararon o los oligocarbonatos de bajo peso molecular con contenidos residuales de los compuestos de monohidroxiarilo que se disociaron en la preparación de los oligómeros. Los contenidos pueden ser de hasta el 20%, preferentemente el 10%, de manera especialmente preferente hasta el 5% y de manera muy especialmente preferente hasta el 2%.

Los policarbonatos pueden ramificarse de manera selectiva. Ramificadores apropiados son los compuestos con tres y más grupos funcionales, preferentemente con tres o más grupos hidroxilo, conocidos para la preparación de policarbonatos.

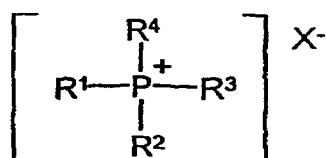
Algunos de los compuestos utilizables con tres o más grupos hidroxilo fenólicos son por ejemplo: floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hepteno-2, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis-(4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol y tetra-(4-hidroxifenil)-metano.

Algunos de los otros compuestos trifuncionales son: ácido 2,4-dihidroxi-benzoico, ácido trimesínico, cloruro de cianuro y 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

Los ramificadores se usan en cantidades del 0,02 al 3,6% en moles, referido al compuesto de dihidroxiarilo.

Ramificadores preferidos son 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-dihidroindol y 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano.

Como catalizadores en el procedimiento de transesterificación de la masa fundida para preparar policarbonatos se usan los catalizadores básicos conocidos en la literatura como por ejemplo hidróxidos y óxidos alcalinos y alcalino-térreos, pero también sales de amonio y fosfonio, designados de ahora en adelante sales onio. En la síntesis se usan preferentemente sales onio, de manera especialmente preferente sales fosfonio. Las sales fosfonio en el sentido de la invención son aquella de fórmula general



en la que R^{1-4} pueden ser alquilos C_1-C_{10} , arilos C_6-C_{14} , arilalquilos C_7-C_{15} o cicloalquilos C_5-C_6 iguales o distintos, preferentemente metilo o arilos C_6-C_{14} , de manera especialmente preferente metilo o fenilo, y X^- puede ser un anión hidróxido, sulfato, sulfato de hidrógeno, carbonato de hidrógeno, carbonado o un halogenuro, preferentemente cloruro o un alquilato o arilato de fórmula -OR, en la que R puede ser un arilo C_6-C_{14} , arilalquilo C_7-C_{15} o cicloalquilo C_5-C_6 , preferentemente fenilo.

Catalizadores preferidos son cloruro de tetrafenilfosfonio, hidróxido de tetrafenilfosfonio y fenolato de tetrafenilfosfonio, de manera especialmente preferida es fenolato de tetrafenilfosfonio.

ES 2 302 198 T3

Se usan preferentemente en cantidades de 10^{-8} a 10^{-3} moles, referido a un mol de compuesto de dihidroxiarilo, de manera especialmente preferente en cantidades de 10^{-7} a 10^{-4} moles.

Otros catalizadores pueden usarse solos o adicionalmente a la sal onio como cocatalizador para aumentar la velocidad de la policondensación.

Pertencen a ellos las sales de acción alcalina de metales alcalinos y metales alcalinotérreos tales como hidróxidos, alcóxidos y arilóxidos de litio, sodio y potasio, preferentemente hidróxidos, alcóxidos o arilóxidos de sodio. Los más preferidos con el hidróxido de sodio y el fenolato de sodio, así como la sal disódica del 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano.

Las cantidades de las sales de acción alcalina de metales alcalinos o metales alcalinotérreos solas o como cocatalizador pueden estar en el intervalo de 1 a 500 ppb, preferentemente de 5 a 300 ppb y lo más preferentemente de 5 a 200 ppb, calculado en cada caso como sodio y referido al policarbonato que debe formarse.

Las sales de acción alcalina de metales alcalinos o metales alcalinotérreos puede usarse ya en la preparación de los oligocarbonatos, es decir al comienzo de la síntesis, o bien no mezclarse hasta antes de la policondensación para reprimir las reacción secundarias no deseadas. Existe también la posibilidad de añadir cantidades complementarias de catalizadores onio del mismo tipo o de uno distinto antes de la policondensación.

La adición de los catalizadores se realiza en solución para evitar las concentraciones excesivas perjudiciales en la dosificación. Los disolventes son compuestos inherentes al sistema y el procedimiento como por ejemplo compuestos dihidroxiarilo, carbonatos de diarilo o compuestos de monohidroxiarilo. Se prefieren especialmente los compuestos de monohidroxiarilo porque al experto le es familiar que los compuestos de dihidroxiarilo y los carbonatos de diarilo pueden modificarse fácilmente y descomponerse a temperaturas ligeramente elevadas, en especial bajo la acción de catalizadores. Con ello sufren las cualidades del policarbonato. En los procedimientos de transesterificación de importancia industrial para la preparación de policarbonato el compuesto preferente es fenol. Por ese motivo el fenol resulta necesariamente apropiado porque el catalizador usado, fenolato de tetrafenilfosfonio, se aísla con fenol en la preparación como cristal mixto.

La invención se explicará con más detalle a continuación basándose en los dibujos adjuntos. Se muestra

Figura 1 un esquema de una primera forma de realización del recipiente separador para realizar el procedimiento según la invención

Figura 2 un esquema de una segunda forma de realización del recipiente separador.

En la Figura 1 se representa un recipiente separador 9 que en su zona superior presenta una placa 7 con aberturas de entrada 8 dispuesta horizontalmente. El recipiente separador 9 posee una salida 10 para los componentes volátiles así como una salida 13 cónica y dirigida hacia abajo en la zona inferior, que va provista de un dispositivo de descarga 11. En el interior del recipiente separador 9 hay previstos elementos conductores en forma de alambres 12. Los alambres 12 están dispuestos en esencia horizontalmente, formando varios alambres 12 un plano. Los alambres de un plano están dispuestos en esencial paralelamente entre ellos. Hay previstos varios planos de alambres 12 dispuestos paralelamente de este tipo (3 planos en la Figura 1), estando los alambres de dos planos superpuestos en esencia en ángulo recto entre ellos.

A través de una conducción de alimentación 1 se conduce la masa fundida de policarbonato al recipiente separador 9. Con ayuda de una conducción de alimentación 2, a través de un dispositivo dosificador 3 se mezcla agente expansor en la masa fundida de policarbonato. La mezcla policarbonato-agente expansor se conduce primero a través de un mezclador estático 4, después a través de un intercambiador de calor 6. A través de una válvula retenedora de presión 5 la masa fundida circula sobre la placa 7 con las aberturas de entrada 8. Con ello se divide la masa fundida en corrientes parciales. Las corrientes parciales de la masa fundida penetran en el recipiente separador 9 a través de las aberturas de entrada 8. En el fondo 13 del recipiente separador 9 se extrae a través del dispositivo de descarga 11 la masa fundida de policarbonato desgasificada.

La Figura 2 muestra, a diferencia de la forma de realización representada en la Figura 1, en la parte superior del recipiente separador 9 un intercambiador de calor 6' dispuesto verticalmente en forma de un intercambiador de calor de haz de tubos. Los tubos dirigidos hacia abajo representan las aberturas de entrada 8'.

Según la Figura 2, a través de una conducción de alimentación 1 se alimenta la masa fundida de policarbonato al recipiente separador 9. Con ayuda de la conducción de alimentación 2, a través de un dispositivo dosificador 3 se mezcla agente expansor en la masa fundida de policarbonato. La mezcla policarbonato-agente expansor se conduce primero a través de un mezclador estático 4. A través de una válvula retenedora de presión 5 la masa fundida circula entonces en las aberturas de entrada 8' de un intercambiador de calor de haz de tubos 6', con lo cual la corriente de masa fundida se divide en corrientes parciales. Las aberturas de entrada 8' desembocan en el recipiente separador 9. En el fondo 13 del recipiente separador 9 se extrae a través del dispositivo de descarga 11 la masa fundida de policarbonato desgasificada.

ES 2 302 198 T3

Ejemplos

Los siguientes ensayos se realizaron en policarbonatos de bisfenol A. El componente volátil a eliminar era carbonato de difenilo.

Los elementos conductores consistían en diez tubos dispuestos horizontalmente de 3 mm de diámetro cada uno, que estaban tendidos por debajo de la abertura de entrada separados entre sí 10 cm. Cada dos alambres dispuestos uno encima de otro estaban girados entre sí 90° en la horizontal.

La Tabla 1 resume las condiciones del procedimiento y los resultados de los ensayos. En la Tabla 1 por caudal másico por abertura se quiere decir el caudal másico de una corriente parcial. Los términos de agente de arrastre y agente expansor se han usado aquí como sinónimos. El recipiente separador se designa como separador y se abrevia como "separ.". Los elementos conductores se designan como agregados y las aberturas de entrada como boquillas. En el caso de la temperatura se trata de la temperatura a la entrada en la abertura de entrada. En la columna 8 se describe el estado del agente expansor a la entrada en la abertura de entrada.

La Tabla 2 muestra que los ejemplos nº 3, 4, 7, 10, 13 y 17 no usan agente expansor. Por lo tanto la eliminación del componente volátil carbonato de difenilo es muy insuficiente.

En los ejemplos 1 y 2 el agente expansor no está del todo disuelto a la entrada en la abertura de entrada. Esto conduce a un empeoramiento de la desgasificación frente a los ejemplos 8, 9, 11 y 12 en los que el agente expansor está disuelto a la entrada en la abertura de entrada.

Los ejemplos 14, 15, 16 así como 18, 19 y 20 muestran la ventaja especial de los elementos conductores.

Nº	Caudal másico por abertura	Agente expansor	Cantidad agente de arrastre	Temperatura	Presión separ.	Presión entrada	Agente expansor entrada	Longitud boquilla	Diámetro boquilla/tubo	Intercambiador de calor	Viscosidad relativa	Agregados	Contenido residual DPC	
													Ent.	Sal.
	kg/h			°C	rPa	MPa		mm	mm				ppm	ppm
1	5	N2	0,1%	292	2	062	no dis.	1150	10	si	1,196	no	600	194
2	5	N2	0,1%	290	2	0,64	no dis.	1150	10	si	1,196	no	600	178
3	5	-	0,0%	290	2	0,55	-	1150	10	si	1,196	no	600	337
4	2	-	0,0%	290	1	3,53	-	100	3	no	1,203	no	400	285
5	2	N2	0,1%	290	1	3,42	dis.	100	3	no	1,205	no	400	155
6	2	N2	0,2%	290	1	3,81	dis.	100	3	no	1,208	no	400	100
7	1	-	0,0%	290	0,6	1,51	-	300	4	si	1,2	no	500	295
8	1	N2	0,1%	290	1	1,48	dis.	300	4	si	1,2	no	500	125
9	1	N2	0,2%	290	1,1	1,61	dis.	300	4	si	1,2	no	500	128
10	1	-	0,0%	270	0,7	3,05	-	300	4	si	1,2	no	500	300
11	1	N2	0,1%	270	1	2,77	dis.	300	4	si	1,2	no	500	145
12	1	N2	0,2%	270	1,2	2,77	dis.	300	4	si	1,2	no	500	130
13	5	-	0,0%	290	1	2,78	-	50	3,5	no	1,2	si	550	175
14	5	N2	0,1%	290	1,1	2,26	dis.	50	3,5	no	1,2	si	550	115
15	5	N2	0,2%	290	0,8	2,31	dis.	50	3,5	no	1,2	si	550	50
16	5	N2	0,3%	290	1	2,3	dis.	50	3,5	no	1,2	si	550	55
17	3	-	0,0%	270	0,8	1,52	-	50	3,5	no	1,2	si	550	125
18	3	N2	0,1%	270	0,8	1,37	dis.	50	3,5	no	1,2	si	550	30
19	3	N2	0,2%	270	0,8	1,45	dis.	50	3,5	no	1,2	si	550	30
20	3	N2	0,3%	270	0,7	1,41	dis.	50	3,5	no	1,2	si	550	35

dis. = disuelto

ent. = entrada

sal. = salida

ES 2 302 198 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la preparación de policarbonato según el procedimiento de transesterificación como mínimo con los siguientes pasos:

(a) Hacer reaccionar como mínimo un compuesto aromático de dihidroxiarilo y un carbonato de diarilo en masa fundida como mínimo en presencia de un catalizador

10 (b) Mezcla con un agente expansor de la masa fundida obtenida en el paso (a)

(c) Desgasificación de la masa fundida de (b) introduciendo la masa fundida en un recipiente separador a través de aberturas de entrada.

15 **caracterizado** porque la desgasificación según el paso (c) se realiza con espumado, dividiéndose la masa fundida a través de las aberturas de entrada en corrientes parciales de 0,1 a 20 kg/h, la temperatura al entrar en las aberturas de entrada es de 250 a 340°C y la presión en los recipientes separadores 0,01 a 2 kPa y

20 porque el catalizador del paso (a) es desactivado al menos en el 80% en peso o se añade un inhibidor a la masa fundida.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el agente expansor al entrar en las aberturas de entrada según el paso (c) está totalmente disuelto.

25 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque el agente expansor es agua, dióxido de carbono o nitrógeno.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la concentración de grupos OH fenólicos en el policarbonato obtenido en el paso (a) asciende a 100 a 450 ppm.

30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el tiempo de permanencia en el recipiente separador según el paso (c) vale como máximo de 10 minutos.

35 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque la masa fundida se calienta antes de la entrada en las aberturas de entrada según el paso (c) a una temperatura de 250 a 340°C.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque en el recipiente separador hay previstos elementos conductores dispuestos en esencia horizontalmente.

40

45

50

55

60

65

Fig.1

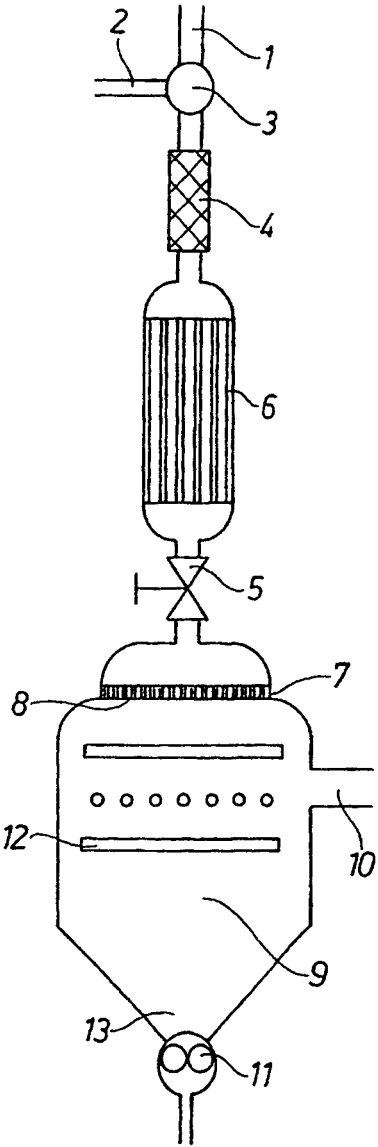


Fig.2

