



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 120 459**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

86 Número de solicitud europea: **93109168 .0**

86 Fecha de presentación : **08.06.1993**

87 Número de publicación de la solicitud: **0575810**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **29.12.1993**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de policarbonato.**

30 Prioridad: **22.06.1992 JP 4-162748**

45 Fecha de publicación de la mención y de la
traducción de patente europea: **01.11.1998**

45 Fecha de la publicación de la mención de la
patente europea modificada BOPI: **01.05.2007**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente
europea modificada: **01.05.2007**

73 Titular/es: **IDEMITSU KOSAN Co., Ltd.**
1-1, Marunouchi 3-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8321, JP

72 Inventor/es: **Kuze, Shigeki;**
Okumura, Ryoze y
Kunishi, Noriyuki

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 120 459 T5

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de policarbonato.

5 **Antecedentes de la invención****1. Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un policarbonato, particularmente un policarbonato que es excelente en cuanto al tono de color o transparencia, así como a la resistencia al calor y la resistencia al agua.

2. Descripción de las técnicas relacionadas

Generalmente, como procedimientos para producir un policarbonato (denominado en lo sucesivo PC), se conoce un método para hacer reaccionar directamente un compuesto dihidroxilado aromático tal como bisfenol A, con fosgeno (el Método Interfacial) y un método para transesterificar un compuesto dihidroxilado aromático tal como bisfenol A y un éster carbónico tal como carbonato de fenilo, en estado fundido (el Método de Fusión).

Sin embargo, el Método Interfacial tiene problemas porque (i) debe utilizarse fosgeno que es tóxico, (ii) porque el equipo para la producción se corroe con compuestos que contienen cloro incluyendo cloruro de hidrógeno y cloruro de sodio que se producen como subproductos y (iii) porque son difíciles de separar las impurezas, tales como hidróxido de sodio, que contaminan la resina, las cuales afecta negativamente a las propiedades físicas de los polímeros.

Aunque el Método de Fusión, por otra parte, tiene la ventaja de que es capaz de producir PC a un coste inferior que con el Método Interfacial, posee una desventaja nada despreciable en el sentido de que no está libre de colorear la resina, ya que la reacción tiene lugar usualmente durante un tiempo prolongado a una temperatura tan alta como de 280 a 310°C.

En el Método de Fusión, se han propuesto diversas mejoras para reducir la coloración. Por ejemplo, la s Publicación de Patente Japonesa Nº 39.972/1986 y la Solicitud de Patente Japonesa Expuesta a Examen Público Nº 223.036 exponen métodos para utilizar un catalizador especificado. Las Solicitudes de Patentes Japonesas Expuestas a Examen Público Nºs 151.236/1986 y 158.719/1987 y otras similares dan a conocer métodos para añadir antioxidantes en la última etapa de la reacción. Además, la Solicitud de Patente Japonesa Expuesta a Examen Público Nº 62.522/1986 y otras similares dan a conocer el uso de un extrusor de amasado de doble tornillo, purgado con un flujo de gas inerte en la última etapa de la reacción y la Solicitud de Patente Japonesas Expuesta a Examen Público Nº 153.925/1990 y otras similares dan a conocer el uso de un reactor de polimerización horizontal con agitación, que constituyen mejoras en el procedimiento. Adicionalmente, la Solicitud de Patente Japonesa Expuesta a Examen Público Nº 175.722/1990 expone un método para controlar el contenido en cloro hidrolizable en el monómero para que esté por debajo de un nivel prescrito. Realmente, sin embargo, el problema de la coloración no se ha resuelto completamente, y no se ha obtenido todavía un PC satisfactorio.

Adicionalmente, se han expuesto métodos para limitar el material del reactor a un metal específico. Convencionalmente, cuando se utiliza un reactor construido a partir de acero inoxidable, el PC resultante ha estado expuesto a ser coloreado de amarillo o pardo amarillento. A fin de mejorar esta situación, la Patente de los EE.UU. Nº 4.383.092 expone un método para utilizar tántalo, níquel o cromo como el material de construcción. Además, la Solicitud de Patente Japonesa Expuesta a Examen Público Nº 7.328/1992 expone un método para pulir reactores de acero inoxidable, y la Patente Japonesa Expuesta a Examen Público Nº 7.329/1992 expone un método para lavar con ácido reactores de acero inoxidable.

Sin embargo, estos métodos no pudieron resolver la elución de metales, y no se ha obtenido todavía un PC satisfactorio que tenga un excelente tono de color o transparencia. Es posible, en realidad, evitar la elución de metales utilizando un reactor en el que todo el sistema de reacción esté forrado con vidrio. Sin embargo, cuando el procedimiento se pone fuera de servicio y el polímero se enfría para su solidificación, el vidrio se rompe debido a la diferencia en el coeficiente de expansión. Con respecto a esto, este sistema no es suficiente sustancialmente en cuanto a resistencia mecánica, y no puede emplearse para un uso industrial.

En vista de las circunstancias anteriormente mencionadas, los presentes inventores han repetido intensos estudios para producir un PC que sea excelente en cuanto a tono de color y transparencia así como a resistencia al calor y resistencia al agua.

Como resultado de ello, se halló que el objeto anteriormente mencionado puede conseguirse controlando que la cantidad de metales residuales específicos estén por debajo de un cierto nivel, mediante un procedimiento específico para producir PC por transesterificación. La presente invención se ha llevado a su consecución sobre la base de este conocimiento.

ES 2 120 459 T5



5 en la que R^1 indica el resto resultante de eliminar dos grupos hidroxilo de los compuestos dihidroxilados alifáticos anteriormente mencionados, y R^2 indica un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene de 4 a 7 átomos de carbono,

10 los compuestos representados por la fórmula general (IV):



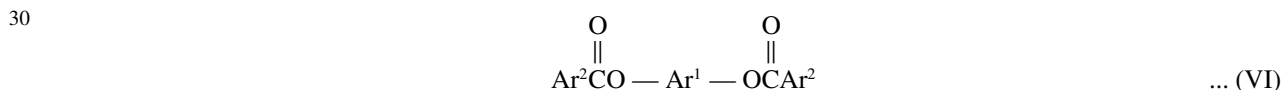
15 en la que Ar^1 indica el resto resultante de eliminar dos grupos hidroxilo a partir del compuesto dihidroxilado aromático anteriormente mencionado, y R^2 es tal como se ha definido anteriormente,

20 los compuestos representados por la fórmula general (V):



25 en la que Ar^2 indica un grupo arilo y R^1 es tal como se ha definido anteriormente,

y los compuestos representados por la fórmula general (VI):



35 en la que Ar^1 y Ar^2 son tal como se han definido anteriormente.

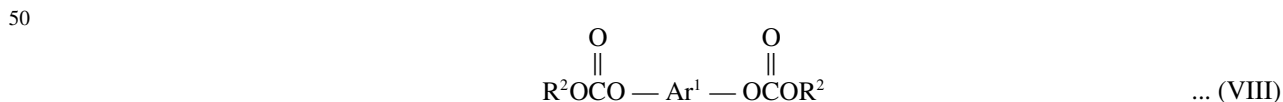
Son ejemplos de los carbonatos de compuestos dihidroxilados aromáticos o compuestos dihidroxilados alifáticos que se han de utilizar como Componente (A),

40 los representados por la fórmula general (VII):



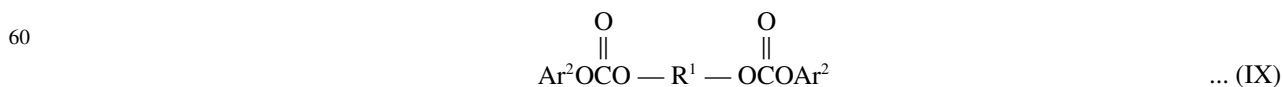
45 en la que R^1 y R^2 son tal como se han definido anteriormente,

los representados por la fórmula general (VIII):



55 en la que R^2 y Ar^1 son tal como se han definido anteriormente,

los representados por la fórmula general (IX):



en la que R^1 y Ar^2 son tal como se han definido anteriormente,

65 y los representados por la fórmula general (X):

ES 2 120 459 T5



5 en la que Ar¹ y Ar² son tal como se han definido anteriormente.

Como compuesto dihidroxilado que se ha de utilizar como Componente (A) en la presente invención, se seleccionan apropiadamente para su uso compuestos como los anteriormente mencionados, entre los cuales se utiliza con preferencia bisfenol A. Cuando se utiliza bisfenol A, puede utilizarse también un aducto de fenol o una mezcla del aducto y fenol. Mediante el uso de estos aductos, puede obtenerse con eficiencia un bisfenol A de alta pureza.

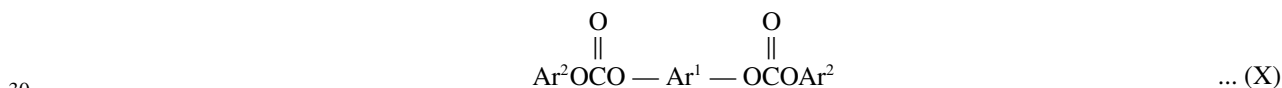
Por otra parte, entre los diésteres carbónicos que se han de utilizar como Componente (B) en la presente invención se incluyen diversos diésteres, y por ejemplo, al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en carbonatos de diarilo, carbonatos de dialquilo y carbonatos de alquilarilo.

Los carbonatos de diarilo como Componente (B) son compuestos representados por la fórmula general (XI):



en la que Ar² es tal como se ha definido anteriormente,

25 y compuestos representados por la fórmula general (X):



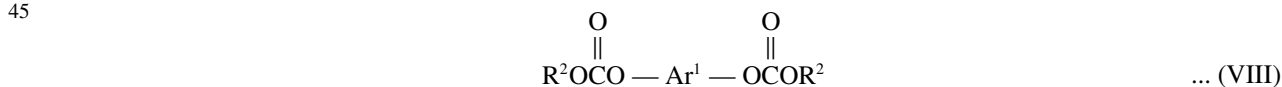
en la que Ar¹ y Ar² son tal como se han definido anteriormente.

Los carbonatos de diarilo en ese caso son compuesto representados por la fórmula general (XII):



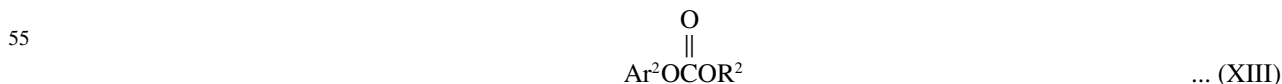
en la que R² es tal como se ha definido anteriormente,

y los compuestos representados por la fórmula general (VIII):



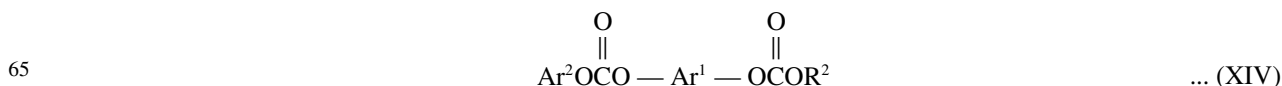
50 en la que R² y Ar¹ son tal como se han definido anteriormente.

Los carbonatos de alquilarilo en ese caso son los representados por la fórmula general (XIII):



en la que R² y Ar² son tal como se han definido anteriormente,

y los representados por la fórmula general (XIV):



en la que R², Ar¹ y Ar² son tal como se han definido anteriormente.

ES 2 120 459 T5

Son ejemplos específicos de estos carbonatos de diarilo, carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo, carbonato de bis(clorofenilo), carbonato de m-cresilo, carbonato de dinaftilo, carbonato de bis(difenilo) y carbonato de bisfenol A-bisfenilo.

5 Son ejemplos específicos de los carbonatos de dialquilo, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dibutilo, carbonato de dicitclohexilo y carbonato de bisfenol A-bismetilo.

10 Son ejemplos específicos de carbonatos de alquilarilo, carbonato de metilfenilo, carbonato de etilfenilo, carbonato de butilfenilo, carbonato de ciclohexilfenilo y carbonato de bisfenol A-metilfenilo. Entre ellos, se prefiere particularmente el carbonato de difenilo.

Como diéster carbónico utilizado como Componente (B) en la presente invención, se seleccionan apropiadamente para su uso los compuestos anteriormente mencionados. Entre ellos, se utiliza con preferencia el carbonato de difenilo.

15 El policarbonato se obtiene por transesterificación de los Componentes (A) y (B) anteriormente mencionados, mediante el uso de un reactor construido a partir de un material metálico que contiene al menos un metal seleccionado entre el grupo que consiste en Fe, Cr, Mo, Ni y Cu. Como metal residual contenido en el policarbonato resultante, la cantidad total de (i) Fe, Cr y Mo es de 10 ppm o menos, y (ii) la cantidad de Ni y Cu es de 50 ppm o menos, y de esta manera el carbonato es excelente en cuanto a tono de color o transparencia.

20 Para producir el policarbonato por transesterificación de los Componentes (A) y (B) anteriormente mencionados, dicha transesterificación se lleva a cabo mediante el uso de un reactor construido a partir de un material metálico que contiene al menos un metal seleccionado entre el grupo que consiste en Fe, Cr, Mo, Ni y Cu, y el contenido en agua en dicho reactor se controla para que sea de 100 ppm o menos.

25 En teoría, con la condición de que no exista nada de agua en el sistema de reacción, difícilmente se eluye el metal del reactor. Realmente, sin embargo, se halló que está contenida una cantidad muy pequeña de agua en los monómeros (Componentes (A) y (B)), lo cual ocasiona la elución de metales del reactor. Después de diversos estudios, se halló que puede evitarse sustancialmente la elución de metales controlando el contenido en agua en el sistema de reacción a los valores anteriormente mencionados o inferiores.

30 A fin de controlar la cantidad de agua en el sistema de reacción a los valores anteriormente mencionados o inferiores, pueden aplicarse diversos métodos; el método de burbujear nitrógeno a través del monómero en estado fundido para reducir el contenido en agua en el monómero a 100 ppm o menos, y alimentar posteriormente el monómero dentro del reactor; el método de hacer pasar el monómero en estado fundido a través de un agente deshidratante tal como un tamiz molecular para reducir el contenido en agua a 100 ppm o menos, y alimentar posteriormente el monómero dentro del reactor; y el método de disolver el monómero en un disolvente azeotrópico con agua (tal como benceno), eliminar el disolvente para reducir el contenido en agua en el monómero a 100 ppm o menos, y alimentar posteriormente el monómero dentro del reactor.

40 Controlando la cantidad de agua en el sistema de reacción al valor anteriormente mencionado o inferior, puede evitarse la elución del metal y la coloración del PC resultante.

45 Sin embargo, incluso si se controla la cantidad de agua en el sistema de reacción al valor anteriormente mencionado o inferior, el efecto se reduce o se pierde si existe una gran cantidad de oxígeno en el sistema de reacción. De acuerdo con ello, a fin de controlar la cantidad de agua al valor anteriormente mencionado o inferior, y para que se presente el efecto suficientemente, la cantidad de oxígeno en el reactor deberá ser de 10 ppm o menos, con preferencia 5 ppm o menos.

50 Usualmente, puede controlarse la cantidad de oxígeno en el reactor al valor anteriormente mencionado o inferior, repitiendo la operación de despresurización-represurización utilizando un gas inerte tal como nitrógeno. Sin embargo, a medida que se desarrolla la reacción, cuando el sistema de reacción llega a estar bajo una presión reducida, se ocasiona con frecuencia la infiltración de un poco de aire. De acuerdo con ello, es deseable controlar la cantidad de oxígeno en el sistema de reacción mediante el uso de un medidor de oxígeno, hacer fluir sobre las piezas de unión del reactor nitrógeno u otro gas similar durante la reacción y hacer una comprobación de infiltraciones suficientemente antes de la reacción.

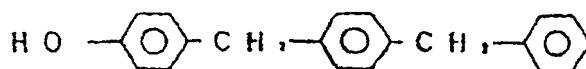
60 En el procedimiento de la presente invención, se lleva a cabo una transesterificación de (A) el compuesto dihidroxilado y (B) el diéster carbónico mientras que se controlan la cantidad de agua y la cantidad de oxígeno en el reactor a las condiciones anteriormente mencionadas, con lo cual se puede obtener el policarbonato deseado.

A este respecto, la transesterificación del Componente (A) y el Componente (B) se desarrolla con preferencia bajo las siguientes condiciones.

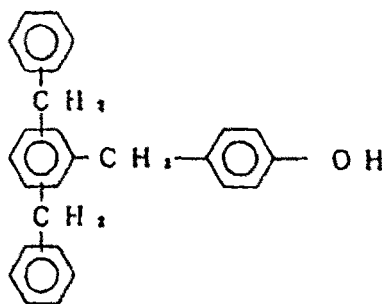
65 En la presente invención, aunque sin estar limitados particularmente, pueden utilizarse agentes de bloqueo terminales como los que se presentan a continuación. Son ejemplos específicos de estos agentes de bloqueo terminales, o-n-butilfenol, m-n-butilfenol, p-n-butilfenol, o-isobutilfenol, m-isobutilfenol, p-isobutilfenol, o-t-butilfenol, m-t-butilfenol, p-t-butilfenol, o-n-pentilfenol, m-n-pentilfenol, p-n-pentilfenol, o-n-hexilfenol, m-n-hexilfenol, p-n-hexilfenol,

ES 2 120 459 T5

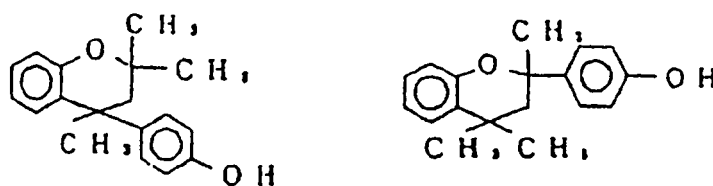
o-ciclohexil-fenol, m-ciclohexilfenol, p-ciclohexilfenol, o-fenilfenol, m-fenilfenol, p-fenilfenol, o-n-nonilfenol, m-n-nonilfenol, p-n-nonilfenol, o-cumilfenol, m-cumilfenol, p-cumilfenol, o-naftilfenol, m-naftilfenol, p-naftilfenol, 2,6-di-butilfenol, 2,5-di-t-butilfenol, 2,4-di-t-butilfenol, 3,5-di-t-butilfenol, los compuestos representados por la fórmula:



2,5-dicumilfenol o 3,5-dicumilfenol representado por la fórmula:



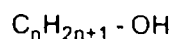
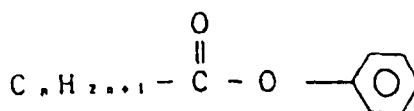
y derivados de cromán tales como fenoles monovalentes representados por la fórmula:



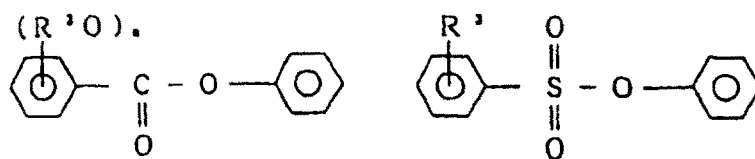
Entre estos fenoles, aunque no particularmente especificados en la presente invención, son preferibles p-t-butilfenol, p-cumilfenol y p-fenilfenol.

Como otros agentes de bloqueo terminales, se utilizan compuestos de diésteres carbónicos, según venga al caso. Son ejemplos específicos de agentes de bloqueo terminales del tipo de compuestos de diésteres carbónicos, fenilcarbonato de carbobutoxifenilo, fenilcarbonato de metilfenilbutilo, fenilcarbonato de etilfenilbutilo, difenilcarbonato de dibutilo, fenilcarbonato de bifenilo, carbonato de dibifenilo, fenilcarbonato de cumilfenilo, fenilcarbonato de dicumilo, fenilcarbonato de naftilfenilo, fenilcarbonato de dinaftilo, fenilcarbonato de carbopropoxifenilo, fenilcarbonato de carboheptoxifenilo, fenilcarbonato de carbometoxi-t-butilfenilo, fenilcarbonato de carbopropoxifenilmetilfenilo, fenilcarbonato de cromanilo y carbonato de dicromanilo.

Ejemplos adicionales son compuestos representados por la fórmula:



en la que n es un número entero de 7 a 30



en la que R³ indica un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y n es un número entero de 1 a 3.

ES 2 120 459 T5

Si la cantidad de agente de bloqueo terminal del tipo de fenoles monovalentes o compuestos de diésteres carbónicos, como los anteriormente mencionados, se encuentra en el margen de 0,05% en moles a 10% en moles basado en 1 mol de compuesto dihidroxilado como Componente (A), los terminales del grupo hidroxilo del policarbonato resultante están sellados. De acuerdo con ello, puede obtenerse un policarbonato lo suficientemente excelente en cuanto a resistencia al calor y resistencia al agua.

La cantidad global de los fenoles monovalentes o compuestos de diésteres carbónicos anteriormente mencionados, puede añadirse al sistema de reacción con anticipación, o una parte de ellos puede añadirse al sistema de reacción con anticipación y el resto puede añadirse a medida que se desarrolla la reacción.

Adicionalmente, en algunos casos, después de que se ha desarrollado parcialmente la policondensación de (A) el compuesto dihidroxilado y (B) el diéster carbónico, puede añadirse la cantidad total del agente de bloqueo terminal.

Adicionalmente, en la presente invención, aunque no está particularmente restringido, puede añadirse como agentes de ramificación, floroglucina, ácido trimelítico, 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano, 1-[α -metil- α -(4'-hidroxifenil)etil]-4-[α' , α' -bis(4''-hidroxifenil)etil]benceno, α , α' , α'' -tris(4-hidroxifenil)-1,3,5-triisopropilbenceno, isatinbis-(o-cresol) y otros similares.

En la presente invención, no se requieren particularmente catalizadores, pero pueden utilizarse catalizadores convencionales para activar la transesterificación. Son ejemplos específicos de estos catalizadores, sustancias simples, óxidos, hidróxidos, compuestos de amida, alcoholatos y fenolatos de metales alcalinos o alcalinotérreos; óxidos básicos de metales tales como ZnO, PbO y Sb₂O₃; compuestos orgánicos de titanio, compuestos de manganeso solubles; acetatos de Ca, Mg, Zn, Pb, Sn, Mn, Cd y Co. Adicionalmente, pueden utilizarse también catalizadores en combinación con un compuesto básico que contiene nitrógeno y un compuesto de boro; un compuesto básico que contiene nitrógeno y un compuesto de metal alcalino (o alcalinotérreo) y un compuesto de boro.

En la presente invención, pueden utilizarse antioxidantes según sea necesario. Son ejemplos específicos de antioxidantes, antioxidantes basados en fósforo tales como fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de trisfenilo, fosfito de 2-etilhexildifenilo, fosfito de trimetilo, fosfito de trietilo, fosfito de tricresilo y fosfito de triarilo.

En el procedimiento de la presente invención, específicamente, la reacción se desarrolla de acuerdo con una transesterificación convencional. Los procesos y condiciones del procedimiento de la presente invención se muestran específicamente como sigue.

Como Componente (A), se utilizan compuestos dihidroxilados tales como compuestos dihidroxilados aromáticos, compuestos dihidroxilados alifáticos y bisésteres de compuestos dihidroxilados aromáticos, carbonatos de compuestos dihidroxilados aromáticos, bisésteres de compuestos dihidroxilados alifáticos y carbonatos de compuestos dihidroxilados alifáticos tales como los anteriormente mencionados. Como compuesto (B), se utilizan diésteres carbónicos tales como carbonatos de diarilo, carbonatos de dialquilo y carbonatos de alquilarilo. Los Componentes (A) y (B) deberán mezclarse en un relación tal, que la cantidad de diéster carbónico sea de 1 a 1,5 veces (moles) la del compuesto dihidroxilado. En algunos casos, la cantidad de diéster carbónico es con preferencia de 1,02 a 1,20 veces (moles) la del compuesto dihidroxilado, es decir, un pequeño exceso sobre la cantidad estequiométrica.

La temperatura de reacción en el procedimiento no está particularmente especificada, pero es usualmente de 160 a 330°C, con preferencia de 180°C a 300°C, con mayor preferencia se eleva gradualmente a una temperatura de 180°C a 300°C a medida que se desarrolla la reacción. Dicha reacción se desarrolla lentamente por debajo de 100°C, y a una temperatura que supera 330°C, se causa indeseablemente un deterioro térmico del polímero.

La presión de reacción se selecciona dependiendo de la temperatura de reacción de acuerdo con la presión de vapor del monómero que se va a utilizar. Dicha presión no está particularmente limitada, con la condición de que la reacción se lleve a cabo de manera eficiente. Usualmente, en la etapa inicial de la reacción, la reacción se desarrolla a presión atmosférica o bajo una presión elevada, es decir, es de 0,101 MPa a 5,066 MPa ([1 a 50 atmósferas (750 a 38.000 mm Hg)] y se reduce en la última etapa de la reacción, con preferencia a una presión finalmente de 0,01 a 100 mm Hg). La reacción se continúa hasta que se obtiene el peso molecular deseado, y el tiempo de reacción es usualmente de 0,2 a 10 horas.

La reacción que se ha mencionado anteriormente se lleva a cabo en ausencia de disolventes inertes, pero si es necesario, puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente inerte en una cantidad de 1 a 150% en peso basado en la cantidad de PC que se haya de obtener.

Los disolventes inertes que se han de utilizar en ese caso son, por ejemplo, compuestos aromáticos tales como éter difenílico, éter difenílico halogenado, benzofenona, poli(éter fenílico), diclorobenceno y metilnaftaleno; clorofluorohidrocarburos; alcanos tales como etano y propano; cicloalcanos tales como ciclodexano, tricyclo-(5,2,10)-decano, ciclooctano y ciclodecano; alquenos tales como eteno y propeno y hexafluoruro de azufre.

En la presente invención, a medida que se desarrolla la reacción, se producen también y se separan del reactor, fenoles o alcoholes derivados de los diésteres carbónicos utilizados, o ésteres de los mismos, y disolventes inertes.

ES 2 120 459 T5

Estos productos pueden reciclarse después de separarlos y purificarlos, por lo tanto es preferible prever equipos para recogerlos.

La reacción en la presente invención puede llevarse a cabo de manera discontinua o continua, y en cualquier equipo. Cuando la producción se lleva a cabo en un sistema continuo, se prefiere utilizar al menos dos reactores, y definir las condiciones de reacción que se han mencionado anteriormente.

La estructura del reactor que se ha de utilizar en la presente invención no está particularmente limitada, y está hecha de un material que contiene los metales que se han mencionado anteriormente, y puede emplearse un reactor que tenga una función de agitación usual. Sin embargo, puesto que la viscosidad aumenta en la última etapa de la reacción, se prefiere un reactor que tenga una función de agitación del tipo de alta viscosidad. Adicionalmente, el reactor no está limitado al tipo de depósito, sino que puede ser también un tipo de extrusor.

El PC obtenido de la manera anteriormente mencionada puede granularse directamente o puede moldearse mediante el uso de un extrusor u otro aparato similar.

Con el PC obtenido por la presente invención, pueden mezclarse aditivos convencionales tales como plastificantes, pigmentos, agentes lubricantes, agentes de desprendimiento, estabilizadores y materiales de carga inorgánicos.

Adicionalmente, estos PC pueden mezclarse con polímeros tales como poliéster, polisulfonato, poliamida y poli(óxido de fenileno).

Tal como se ha descrito anteriormente, de acuerdo con la presente invención, puede obtenerse un policarbonato excelente en cuanto al tono de color (transparencia), por transesterificación de (A) un compuesto dihidroxilado y (B) un diéster carbónico, y dicho policarbonato puede producirse con eficiencia mediante el uso de un reactor construido a partir de un material metálico que contiene al menos un metal seleccionado entre el grupo que consiste en Fe, Cr, Mo, Ni y Cu, y controlando el contenido en agua y oxígeno en el sistema reactor a una cantidad especificada o inferior.

Por consiguiente, el procedimiento de la presente invención puede utilizarse efectiva y extensamente para producir un policarbonato de alta calidad y ventajosamente a una escala industrial.

Adicionalmente, la presente invención se describirá con mayor detalle con ejemplos de referencia, ejemplos y ejemplos comparativos. Sin embargo, la presente invención no está restringida a los siguientes ejemplos.

Ejemplo de Referencia 1

Preparación de Carbonato de Difenilo A

Se introdujeron en un reactor con agitación del tipo de depósito de 100 l (l = litro) de capacidad (construido a partir de acero SUS 316), 51,4 kg (240 mol) de carbonato de difenilo que tenía un contenido en agua de 480 ppm, y el aire en el reactor se reemplazó con nitrógeno repitiendo una operación de despresurización-represurización con nitrógeno. Posteriormente, el carbonato de difenilo se fundió a 100°C, y se sometió a un burbujeo con nitrógeno durante 2 horas mientras que se agitaba a 200 rpm. El contenido en agua del carbonato de difenilo fue de 60 ppm.

Ejemplo de Referencia 2

Preparación de Carbonato de Difenilo B

Se introdujeron en un reactor con agitación del tipo de depósito de 100 l de capacidad (construido a partir de SUS 316), 51,4 kg (240 mol) de carbonato de difenilo que tenía un contenido en agua de 480 ppm, y el aire en el reactor se reemplazó con nitrógeno repitiendo una operación de despresurización-represurización con nitrógeno. Posteriormente, el carbonato de difenilo se fundió a 100°C y se hizo pasar a través de una columna rellena con un tamiz molecular 4A bajo presión de nitrógeno. El contenido en agua del carbonato de difenilo fue de 20 ppm.

Ejemplo de Referencia 3

Preparación de Bisfenol A

Se introdujeron en un reactor con agitación del tipo de depósito de 100 l de capacidad (construido a partir de SUS 316), 45,6 kg (200 mol) de bisfenol A que tenía un contenido en agua de 720 ppm, y el aire del reactor se reemplazó con nitrógeno repitiendo una operación de despresurización-represurización con nitrógeno. Posteriormente, se llevó a cabo una aplicación de vacío durante 4 horas mientras que se agitaba a 100 rpm a una temperatura de 120°C. El contenido en agua del bisfenol A fue de 150 ppm.

ES 2 120 459 T5

Ejemplo de Referencia 4

Preparación de Aducto A de Bisfenol A y Fenol

5 Se introdujo en un reactor con agitación del tipo de depósito de 100 l de capacidad (construido a partir de SUS 316), un aducto de bisfenol A que tenía un contenido en agua de 750 ppm y fenol (relación molar de 1:1,58), y el aire en el reactor se reemplazó con nitrógeno repitiendo una operación de despresurización-represurización con nitrógeno. Posteriormente, dicha mezcla se calentó a 102°C para fundirla, se hizo pasar a través de una columna rellena con un tamiz molecular 4A bajo presión de nitrógeno y el contenido en agua en el aducto se ajustó a 40 ppm.

Ejemplo de Referencia 5

Preparación de Aducto B de Bisfenol A y Fenol

15 Se introdujo en un reactor con agitación del tipo de depósito de 100 l de capacidad (construido a partir de SUS 316), un aducto de bisfenol A y fenol (relación molar de 1:1,58) que tenía un contenido en agua de 750 ppm, y el aire en el reactor se reemplazó con nitrógeno repitiendo una operación de despresurización-represurización utilizando nitrógeno. Posteriormente, el aducto se calentó a 102°C para fundirlo, se sometió a un burbujeo con nitrógeno durante 2 horas mientras que se agitaba a 200 ppm y el contenido en agua del aducto se ajustó a 10 ppm.

Ejemplo comparativo 1

25 Después de que se hubo confirmado que el grado de vacío en un autoclave de 200 l de capacidad forrado con Ni había alcanzado 66,6 Pa [0,5 mm Hg] mediante el uso de una bomba de vacío, el sistema se mantuvo así para confirmar que el grado de vacío no se cambiaba durante una hora. Posteriormente, el aire en el sistema se reemplazó con nitrógeno repitiendo diez veces una operación de despresurización-represurización con nitrógeno mientras que el sistema se mantenía a una temperatura de 120°C. Después, se alimentaron 51,4 kg (240 mol) del carbonato de difenilo A, preparado en el Ejemplo de Referencia 1, en estado fundido utilizando una presión de nitrógeno. Posteriormente, se alimentaron 45,6 kg (200 mol) del bisfenol A preparado en el Ejemplo de Referencia 3 en estado sólido utilizando una presión de nitrógeno. La cantidad de oxígeno en el sistema fue de 5 ppm.

35 La mezcla se calentó a 180°C, se añadieron a la misma 5,0 g (0,02 mol) de $(C_4H_9)_4NBH_4$ como catalizador, y se comenzó la reacción a 60 rpm mientras que se hacía fluir una cantidad en trazas de nitrógeno. Entonces, después de que el fenol hubo cesado de separarse por destilación, se disminuyó gradualmente el grado de vacío en el sistema a 0,267 MPa [200 mm Hg] y la reacción se continuó hasta que el fenol se hubo separado por destilación. En esa etapa, el tiempo de reacción fue de 2 horas, la conversión fue del 85% y la concentración media del grupo hidroxilo en el sistema fue de $2,5 \times 10^{-3}$ mol/g.

40 Adicionalmente, la temperatura se elevó a 200°C, y después de que el fenol hubo cesado de separarse por destilación, se aumentó gradualmente el grado de vacío a 0,133 MPa [100 mm Hg] y la reacción se continuó hasta que ya no se separara más fenol por destilación. En esa etapa, el tiempo de reacción fue de 1 hora, la conversión fue del 95% y la concentración media del grupo hidroxilo en el sistema fue de $6,3 \times 10^{-4}$ mol/g.

50 Posteriormente, la temperatura se elevó a 240°C, y después de que el fenol hubo cesado ya de separarse por destilación, se aumentó gradualmente el grado de vacío a 2000 Pa [15 mm Hg] y la reacción se continuó hasta que ya no se separara más fenol por destilación. En esa etapa, el tiempo de reacción fue de 1,5 horas, la conversión fue del 99% y la concentración media del grupo hidroxilo en el sistema fue de $2,0 \times 10^{-4}$ mol/g.

55 Después de eso, la temperatura se elevó a 280°C y se aumentó gradualmente el grado de vacío finalmente a 66,6 Pa [0,5 mm Hg]. Después, el carbonato de difenilo así como el fenol se separaron por destilación. En esa etapa, el tiempo de reacción fue de 1,5 horas, la conversión fue del 100% y la concentración media del grupo hidroxilo en el sistema fue de $3,4 \times 10^{-5}$ mol/g.

60 El condensado viscoso y transparente obtenido al final se extruyó al estado de cordones mediante el uso de una bomba de engranajes hecha de cobre y se granuló mediante una granuladora. Los gránulos resultantes se moldearon por compresión y se determinó el YI de la lámina prensada (3 mm de espesor). El resultado se presenta en la Tabla 1.

Ejemplo 1

65 Se repitió el procedimiento del Ejemplo comparativo 1, excepto que se utilizó el carbonato de difenilo B preparado en el Ejemplo de Referencia 2. El resultado se presenta en la Tabla 1.

ES 2 120 459 T5

Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento del Ejemplo comparativo 1, excepto que se utilizaron 75,3 kg del Aducto A (que contenía 200 mol de bisfenol A) de bisfenol A y fenol, preparado en el Ejemplo de Referencia 4. El resultado se presenta en la Tabla 1.

Ejemplo 3

Se repitió el procedimiento del Ejemplo comparativo 1, excepto que se utilizaron 75,3 kg del Aducto B (que contenía 200 mol de bisfenol A) de bisfenol A y fenol, preparado en el Ejemplo de Referencia 5. El resultado se presenta en la Tabla 1.

Ejemplo 4

Se repitió el procedimiento del Ejemplo comparativo 1, excepto que se utilizó el carbonato de difenilo B preparado en el Ejemplo de Referencia 2 y el Aducto B preparado en el Ejemplo de Referencia 5. El resultado se presenta en la Tabla 1.

Ejemplo 5

Se repitió el procedimiento del Ejemplo comparativo 1, excepto que el carbonato de difenilo se hizo pasar a través de una columna rellena con un tamiz molecular 4A al ser alimentado. El resultado se presenta en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que el material del autoclave fue SUS 316 (70% en peso de Fe, 12% en peso de Ni, 16% en peso de Cr y 2% en peso de Mo). El resultado se presenta en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

Un autoclave de 200 l de capacidad (forrado con Ni) se mantuvo a una temperatura de 120°C, se repitió diez veces una operación de despresurización-represurización con nitrógeno, con lo cual el aire en el sistema de reacción se reemplazó con nitrógeno. Se alimentaron en estado fundido 51,4 kg (240 mol) del carbonato de difenilo preparado en el Ejemplo de Referencia 1, utilizando una presión de nitrógeno. Posteriormente, se alimentaron en estado sólido 45,6 kg (200 mol) del bisfenol A preparado en el Ejemplo de Referencia 3, utilizando una presión de nitrógeno. La cantidad de oxígeno en el sistema fue de 5 ppm.

La mezcla se calentó a 240°C, se añadieron 5,0 g (0,02 mol) de $(C_4H_9)_4NBH_4$ como catalizador y se comenzó la reacción a 60 rpm mientras que se hacía fluir una cantidad en trazas de nitrógeno. Al cabo de 2 horas de reacción, se redujo gradualmente el grado de vacío a 200 mm Hg, y se continuó la reacción durante otra hora. La conversión fue del 90% y la concentración del grupo hidroxilo en el sistema fue de $2,4 \times 10^{-3}$ mol/g.

Posteriormente, se continuó la reacción durante 1,5 horas mientras que el grado de vacío se aumentaba gradualmente a 2000 Pa [15 mm Hg]. La conversión fue del 99% y la concentración del grupo hidroxilo en el sistema fue de $3,5 \times 10^{-3}$ mol/g.

A continuación, la temperatura se elevó a 280°C y se aumentó gradualmente el grado de vacío finalmente a 66,6 Pa [0,5 mm Hg]. Después, el carbonato de difenilo así como el fenol se eliminaron por destilación. En esa etapa, el tiempo de reacción fue de 1,5 horas, la conversión fue del 100% y la concentración del grupo hidroxilo en el sistema fue de $3,4 \times 10^{-5}$ mol/g.

Por último, el condensado viscoso y transparente resultante se extruyó al estado de cordones mediante el uso de una bomba de engranajes de cobre y se granuló mediante una granuladora. Los gránulos se moldearon por compresión y se determinó el YI de la lámina prensada (3 mm de espesor). El resultado se presenta en la Tabla 1.

Ejemplo 6

Se repitió la reacción del Ejemplo 5, excepto que la etapa de reacción a 280°C se llevó a cabo durante 30 minutos utilizando un reactor de evaporación de película delgada (superficie externa: 23 m², forro de Ni). El resultado se presenta en la Tabla 1.

ES 2 120 459 T5

Ejemplo Comparativo 4

En un autoclave de 200 l de capacidad (forro de Ni), se confirmó que se había alcanzado un grado de vacío de 0,5 mm Hg mediante el uso de una bomba de vacío. A continuación, el sistema se mantuvo así para confirmar que el grado de vacío no se cambiaba durante una hora. Posteriormente, se introdujeron 51,4 kg (240 mol, contenido en agua: 480 ppm) de carbonato de difenilo sin tratar y 45,6 kg (240 mol, contenido en agua: 720 ppm) de bisfenol A sin tratar, en estado sólido. Adicionalmente, se repitió diez veces una operación de despresurización-represurización utilizando nitrógeno para reemplazar el aire en el sistema con nitrógeno. Después, la temperatura se elevó a 120°C para fundir la mezcla. El contenido en oxígeno en el sistema fue de 5 ppm. La reacción subsiguiente se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1. El resultado se presenta en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 5

Se repitió el procedimiento del Ejemplo Comparativo 4, excepto que el material del autoclave fue SUS 316. El resultado se presenta en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 6

Se repitió el procedimiento del Ejemplo Comparativo 4, excepto que el material del autoclave fue Hastelloy B-2 (69% en peso de Ni, 28% en peso de Mo). El resultado se presenta en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 7

Se repitió el procedimiento del Ejemplo Comparativo 4, excepto que el material del autoclave fue un forro de cobre. El resultado se presenta en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 8

En un autoclave de 200 l de capacidad (forro de Ni), se confirmó que se había alcanzado un grado de vacío de 66,6 Pa [0,5 mm Hg] mediante una bomba de vacío. A continuación, el sistema se mantuvo así. Al cabo de 1 hora, la presión en el sistema se restituyó a la presión ordinaria, pero se repitió el procedimiento del Ejemplo Comparativo 4 bajo la presión ordinaria. El resultado se presenta en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 9

Se repitió el mismo procedimiento del Ejemplo Comparativo 6, excepto que el material del autoclave fue SUS 316. El resultado se presenta en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 10

En un autoclave de 200 l de capacidad (forro de Ni), se confirmó que se había alcanzado un grado de vacío de 0,5 mm Hg mediante una bomba de vacío. A continuación, se mantuvo el sistema así, y se confirmó que el grado de vacío no se cambiaba durante una hora. Posteriormente, se introdujeron 51,4 kg (240 mol, contenido en agua: 480 ppm) de carbonato de difenilo sin tratar y 45,6 kg (240 mol, contenido en agua: 720 ppm) de bisfenol A sin tratar, en estado sólido. Adicionalmente, se repitió diez veces una operación de despresurización-represurización con nitrógeno para reemplazar el aire en el sistema con nitrógeno. Después, la temperatura se elevó a 120°C para fundir la mezcla. El contenido en oxígeno en el sistema fue de 5 ppm.

La mezcla se calentó a 240°C y se hizo reaccionar durante 4 horas a 80 rpm mientras que se hacía fluir una cantidad en trazas de nitrógeno. La conversión fue del 40% y la concentración del grupo hidroxilo en el sistema fue de $3,5 \times 10^{-3}$ mol/g.

Después, se aumentó el grado de vacío a 1 mm Hg durante 1 hora, y la reacción se llevó a cabo durante 2 horas. La conversión fue del 80% y la concentración del grupo hidroxilo en el sistema fue de $2,1 \times 10^{-3}$ mol/g. Adicionalmente, la temperatura se elevó a 280°C y se continuó la reacción durante 3 horas. La conversión fue del 90% y la concentración del grupo hidroxilo en el sistema fue de $9,2 \times 10^{-4}$ mol/g.

Por último, la temperatura se elevó a 300°C y se hizo reaccionar la mezcla durante 1 hora en un reactor de evaporación de película delgada (superficie externa: 23 m², forro de Ni). La conversión fue del 100% y la concentración del grupo hidroxilo en el sistema fue de $3,2 \times 10^{-4}$ mol/g. La reacción se llevó a cabo a continuación de la misma manera que en el Ejemplo 1. El resultado se presenta en la Tabla 1.

ES 2 120 459 T5

TABLA 1

5	N°	Contenido	Contenido
		en agua ^{*1}	en Oxígeno ^{*2}
		(ppm)	(ppm)
10	Ejemplo comparativo 1	102	5
	Ejemplo 1	81	5
	Ejemplo 2	48	3
15	Ejemplo 3	30	4
	Ejemplo 4	14	3
	Ejemplo 5	74	3
20	Ejemplo comparativo 2	102	5
	Ejemplo comparativo 3	102	3
25	Ejemplo 6	74	3
	Ejemplo Comparativo 4	590	5
30	Ejemplo Comparativo 5	590	5
	Ejemplo Comparativo 6	590	5
35	Ejemplo Comparativo 7	590	5
	Ejemplo Comparativo 8	590	50
40	Ejemplo Comparativo 9	590	50
45	Ejemplo Comparativo 10	590	5

50

55

60

65

ES 2 120 459 T5

TABLA 1 (continuación)

N°	Cantidad de Metal Residual (ppm) ^{*3}							Mv	YI ^{*4}
	Fe	Cr	Mo	Total	Ni	Cu	Total		
Ejemplo comparativo 1	—	—	—	—	6	5	11	21.000	3,0
Ejemplo 1	—	—	—	—	4	5	9	21.000	2,8
Ejemplo 2	—	—	—	—	3	5	8	20.000	2,4
Ejemplo 3	—	—	—	—	2	2	4	23.000	2,2
Ejemplo 4	—	—	—	—	1	2	3	22.000	1,9
Ejemplo 5	—	—	—	—	1	1	2	22.000	1,8
Ejemplo comparativo 2	4	1	1	6	1	5	6	20.000	4,3
Ejemplo comparativo 3	—	—	—	—	12	4	16	20.000	3,2
Ejemplo 6	—	—	—	—	30	4	34	25.000	6,5
Ejemplo Comparativo 4	—	—	—	—	44	13	57	19.800	10,5
Ejemplo Comparativo 5	12	2	1	15	2	11	13	20.500	16,2
Ejemplo Comparativo 6	—	—	13	13	31	11	42	18.000	37,0
Ejemplo Comparativo 7	—	—	—	—	—	63	63	19.000	25,0
Ejemplo Comparativo 8	—	—	—	—	44	18	63	18.800	30,0
Ejemplo Comparativo 9	20	4	2	26	4	18	28	17.000	35,0
Ejemplo Comparativo 10	—	—	—	—	250	10	260	15.000	78,0

Las notas en las tablas son como sigue.

*1: Contenido en agua del monómero inicialmente introducido

*2: Valor superior del contenido en oxígeno antes de la reacción y cuando se represurizó mediante un gas nitrógeno de alta pureza después de que la reacción fuese completa (determinado con un ANALIZADOR PORTÁTIL DE TRAZAS DE OXÍGENO, fabricado por la entidad TELEDYNE ANALYTICAL INSTRUMENTS CO).

*3: Determinado de acuerdo con el método de absorción atómica, utilizando un analizador de absorción atómica (Z-8100, fabricado por la entidad HITACHI)

*4: Determinado de acuerdo con el método JIS K7103-77, mediante un Medidor de Color SM-3, fabricado por la entidad SUGA TESTER CO., LTD.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un policarbonato, que comprende transesterificar (A) un compuesto dihidroxilado y (B) un diéster carbónico en un reactor construido a partir de un material metálico que contiene al menos un metal seleccionado entre el grupo que consiste en Fe, Cr, Mo, Ni y Cu, la cantidad de agua en el reactor se controla para que sea de 100 ppm o menos, en el que la cantidad de metales residuales en el policarbonato obtenido es (i) de 10 ppm o menos en total de Fe, Cr y Mo, y (ii) de 50 ppm o menos en total de Ni y Cu.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que (A) el compuesto dihidroxilado es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos dihidroxilados aromáticos, compuestos dihidroxilados alifáticos, bisésteres de compuestos dihidroxilados aromáticos, bisésteres de compuestos dihidroxilados alifáticos, carbonatos de compuestos dihidroxilados aromáticos y carbonatos de compuestos dihidroxilados alifáticos.

3. El procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que (B) el diéster carbónico es al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en carbonatos de diarilo, carbonatos de dialquilo y carbonatos de alquilarilo.

4. El procedimiento según la reivindicación 1 a 3, en el que la cantidad de oxígeno en el reactor es de 5 ppm o menos.