



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 265 949**

51 Int. Cl.:
C08G 64/40 (2006.01)
C08G 64/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00943385 .5**
86 Fecha de presentación : **05.07.2000**
87 Número de publicación de la solicitud: **1224236**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **24.07.2002**

54 Título: **Procedimiento para cristalizar un prepolímero de policarbonato.**

30 Prioridad: **10.08.1999 US 371450**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2007

73 Titular/es: **GENERAL ELECTRIC COMPANY**
1 River Road
Schenectady, New York 12345, US

72 Inventor/es: **Day, James y**
Hait, Sukhendu Bikash

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 265 949 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 cristalizar un prepolímero de policarbonato.

5 Antecedentes de la invención

En la polimerización en estado sólido, o "SSP", se produce un polímero de alto peso molecular preparando primeramente un prepolímero cristalizado de peso molecular relativamente bajo que seguidamente se convierte en estado sólido en un material de más alto peso molecular. Un procedimiento de polimerización en estado sólido es posible gracias a la capacidad del material de peso molecular de partida y del producto de alto peso molecular para soportar temperaturas por encima de la temperatura de transición sin que funda el polímero. La temperatura a la que se realiza el proceso debe ser suficiente para efectuar el crecimiento de la cadena y el consiguiente aumento del M_w (peso molecular ponderal).

La polimerización en estado sólido (SSP) de policarbonatos es describe, por ejemplo, en las patentes U.S. n.º 4.948.871, n.º 5.204.377 y n.º 5.214.073. Típicamente, la SSP implica tres etapas: una primera etapa de formación de un prepolímero, típicamente por polimerización en estado fundido (esto es, transesterificación) de un compuesto dihidroxiaromático, tal como bisfenol A, con un carbonato de diarilo, tal como carbonato de difenilo; una segunda etapa de cristalización del prepolímero; y una tercera etapa de ajuste del peso molecular del prepolímero cristalizado por calentamiento a una temperatura entre su temperatura de transición vítrea y su temperatura de fusión. La segunda etapa, o etapa de cristalización, como se describe en estas patentes, es por tratamiento con disolvente o tratamiento térmico.

Hay necesidad de un procedimiento mejorado para cristalizar el prepolímero policarbonato.

Hay necesidad además de un prepolímero en una forma que se pueda procesar con facilidad para producir un policarbonato que tenga propiedades mejoradas.

Hay también necesidad de un procedimiento en el que se pueda aumentar efectivamente la velocidad de polimerización en estado sólido.

Hay asimismo necesidad de un procedimiento de SSP que se pueda realizar en tiempos de procesamiento más cortos.

Adicionalmente, hay necesidad de un procedimiento de SSP que se pueda realizar en menos etapas.

Breve resumen de la invención

En un primer aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de cristalización de un prepolímero de policarbonato aromático que tiene un peso molecular de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 20.000 y que tiene de aproximadamente 5 a aproximadamente 95% en moles de grupos terminales carbonato de arilo, en relación al total de grupos terminales, procedimiento que comprende:

(a) poner en contacto el prepolímero con un agente de cristalización que comprende un alcohol o varios alcoholes en condiciones efectivas para cristalizar el prepolímero.

Opcionalmente, el agente de cristalización puede comprender un aditivo. Preferiblemente, el agente de cristalización comprende como mínimo 95% en peso del alcohol o los alcoholes.

En una realización de este aspecto de la invención, la invención se refiere a un procedimiento para cristalizar un prepolímero de policarbonato aromático que tiene un peso molecular de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 20.000 y que tiene de aproximadamente 5 a aproximadamente 95% en moles de grupos terminales carbonato de arilo, en relación al total de grupos terminales, procedimiento que comprende:

(a) poner en contacto el prepolímero con un agente que comprende un alcohol secundario, en el que el alcohol secundario se aplica al prepolímero en la fase vapor.

En otra realización, este aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para aumentar la velocidad de polimerización durante la preparación de un policarbonato aromático a partir de un prepolímero, procedimiento que comprende:

(a) poner en contacto el prepolímero con un agente de cristalización que comprende un alcohol y un aditivo, aditivo que comprende una sustancia efectiva para aumentar la velocidad de polimerización en estado sólido.

En otra realización, este aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para controlar la cristalización térmica de un prepolímero que tiene un peso molecular de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 20.000 y que tiene de aproximadamente 5 a aproximadamente 95% en moles de grupos terminales carbonato de arilo, en relación al total de grupos terminales, procedimiento que comprende la etapa de:

ES 2 265 949 T3

(a) aplicar al prepolímero un agente de cristalización que comprende un alcohol o varios alcoholes.

Opcionalmente, el agente de cristalización puede comprender un aditivo. Preferiblemente, el agente de cristalización comprende como mínimo aproximadamente 95% del alcohol o los alcoholes.

En un segundo aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de pélets celulares de un prepolímero que comprende un agente de soplado, procedimiento que comprende las etapas de:

(a) extruir el prepolímero a través de una boquilla, boquilla que se mantiene en condiciones tales que el agente de soplado permanece en la fase condensada en el prepolímero antes de salir de la boquilla, y

(b) después de salir el prepolímero a través de una boquilla de extrusión, enfriar el prepolímero sustancialmente al mismo tiempo poniendo en contacto el prepolímero con un agente de enfriamiento y cortar el prepolímero; manteniéndose las condiciones fuera de la boquilla de manera que el agente de soplado se vaporiza en el prepolímero para formar poros.

En una realización, el segundo aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para preparar pélets celulares que comprenden un prepolímero de policarbonato aromático que tiene un peso molecular de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 20.000 y que tiene de aproximadamente 5 a aproximadamente 95% en moles de grupos terminales carbonato de arilo, en relación al total de grupos terminales, prepolímero de policarbonato aromático que comprende además un agente de soplado, procedimiento que comprende.

(a) extruir el prepolímero de policarbonato aromático a través de una boquilla, boquilla que se mantiene en condiciones tales que el agente de soplado permanece en la fase condensada en el prepolímero antes de salir de la boquilla, y

(b) después de salir el prepolímero a través de una boquilla de extrusión, enfriar el prepolímero sustancialmente al mismo tiempo poniendo en contacto el prepolímero con un agente de enfriamiento y cortar el prepolímero; manteniéndose las condiciones fuera de la boquilla de manera que el agente de soplado se vaporiza en el prepolímero para formar poros.

En otra realización de este segundo aspecto de la invención, los pélets celulares se cristalizan por contacto efectivo con un agente que comprende un alcohol y se someten además a un procedimiento de polimerización en estado sólido.

Se presentarán ventajas adicionales de la invención en la descripción que sigue. Las ventajas de la invención se realizarán y alcanzarán por medio de elementos y combinaciones según se consideran en las reivindicaciones anexas. Ha de tenerse en cuenta que tanto la anterior descripción general como la descripción detallada siguientes son sólo a modo de ejemplo y no son restrictivas de la invención, como se reivindica.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un gráfico de un trazado de la presión de saturación de vapor de fenol puro y de carbonato de difenilo puro frente a la temperatura. El fenol y los carbonatos de difenilo son subproductos de la síntesis de policarbonatos aromáticos.

Descripción detallada de la invención

La presente invención puede entenderse más fácilmente por referencia a la siguiente descripción detallada de las realizaciones preferentes de la invención y los ejemplos contenidos en ella.

Antes de considerar y describir el presente procedimiento y el aparato, ha de tenerse en cuenta que esta invención no está limitada a procedimientos sistémicos específicos o a formulaciones particulares que, como tales, obviamente pueden variar. También ha de tenerse en cuenta que la terminología usada tiene la finalidad de describir sólo realizaciones particulares y no tiene finalidad limitativa.

En esta memoria y en las reivindicaciones que siguen, se hará referencia a varios términos que se definirán para que tengan los significados siguientes.

Las formas singulares “un”, “uno” y “el” incluyen los plurales correspondientes a no ser que el contexto dicte claramente lo contrario.

“Opcional” u “opcionalmente” significan que el hecho o la circunstancia que siguen puede presentarse o no presentarse, y que la descripción incluye casos en los que se presentan tales hechos o circunstancias y casos en los que no se presentan.

“No disolvente” se define aquí como una sustancia que tiene una solubilidad del prepolímero inferior a aproximadamente 10%.

ES 2 265 949 T3

“Disolvente” se define aquí como una sustancia que penetra en el prepolímero.

“Pélet celular” se define aquí como un pélet que contiene huecos internos.

5 “Esencialmente puro” se define aquí como que tiene 99% en peso o más del material a que se hace referencia.

“Pélet aglomerado” se define aquí como un pélet formado a partir de material en partículas que ha sido densificado.

10 En un primer aspecto, la presente invención concierne a un procedimiento de cristalización de un prepolímero de policarbonato efectuando contacto entre el prepolímero y un agente que comprende un alcohol. Opcionalmente, el agente de cristalización puede comprender además un aditivo. El prepolímero de policarbonato puede polimerizarse más por SSP.

15 En un segundo aspecto, la invención concierne a la preparación de pélets celulares a partir de un prepolímero por un procedimiento de peletización. En una realización, el prepolímero puede ser un policarbonato. Opcionalmente, los pélets celulares se pueden tratar por contacto de los pélets celulares con un agente que comprende un alcohol. El prepolímero puede polimerizarse más por SSP.

20 Más en particular, el segundo aspecto de la invención incluye un procedimiento en el que un acopio de alimentación del polímero, que comprende un agente de soplado, se procesa en condiciones tales que se forma un pélet celular. En una realización, el agente de soplado está presente en el acopio de alimentación como subproducto de la preparación del acopio de alimentación. En otra realización, el agente de soplado se puede introducir en el acopio de alimentación.

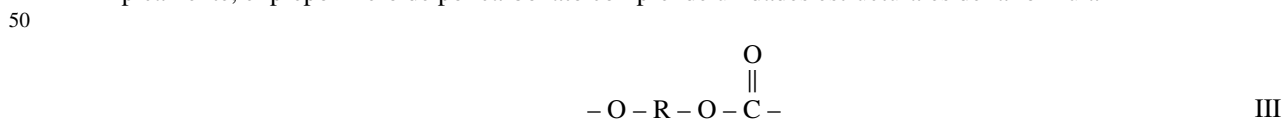
25 Aunque el procedimiento de producción de pélets celulares no está limitado a prepolímeros policarbonato, el procedimiento es adecuado para preparar pélets celulares de prepolímero de policarbonato, que se pueden cristalizar y someter a un posterior aumento del peso molecular por SSP. Opcionalmente, la cristalización de los pélets celulares se puede efectuar por tratamiento con el agente de cristalización que comprende un alcohol según se ha descrito en el primer aspecto de la invención.

30 I. Cristalización de un prepolímero de policarbonato

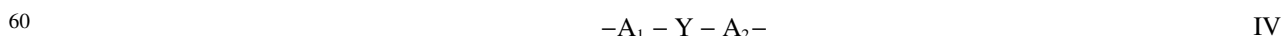
Como se ha mencionado, en un primer aspecto, la invención concierne a un procedimiento de cristalización de un prepolímero policarbonato, que comprende efectuar el contacto del prepolímero de policarbonato con un agente que comprende un alcohol. Este agente se denomina aquí “agente que cristaliza” o un “agente de cristalización”.
35 Opcionalmente, el agente puede comprender un aditivo o unos aditivos. El prepolímero de policarbonato que se trata con el agente de cristalización puede estar en cualquier forma adecuada para ser procesado, que puede ser, aunque no únicamente, como la de polvo, pélet o un pélet aglomerado, o la de pélet celular.

40 En una realización de la presente invención, se proporciona un procedimiento para cristalizar un prepolímero de policarbonato aromático que tiene un peso molecular de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 20.000 y que tiene de aproximadamente 5 a aproximadamente 95% en moles de grupos terminales carbonato de arilo en relación al total de grupos terminales. En general, el procedimiento incluye la etapa de poner en contacto el prepolímero con un agente de cristalización que comprende un alcohol para formar un prepolímero cristalizado. Opcionalmente, el prepolímero puede obtenerse primeramente por contacto de un compuesto dihidroxidiarilo con un carbonato de diarilo para que se forme un prepolímero policarbonato que tiene un peso molecular de aproximadamente 1.000 a
45 aproximadamente 20.000 y que tiene de aproximadamente 5 a aproximadamente 95% en moles de grupos terminales carbonato de arilo en relación al total de grupos terminales.

Típicamente, el prepolímero de policarbonato comprende unidades estructurales de la fórmula III



55 en la que como mínimo aproximadamente 60% del número total de grupos R es de radicales orgánicos aromáticos y el resto son radicales alifáticos, alicíclicos o aromáticos. Preferiblemente, cada R es un radical orgánico aromático y, más preferiblemente, un radical de la fórmula



65 en la que cada A₁ y cada A₂ es un radical arilo monocíclico divalente e Y es un radical puente en el que uno o dos átomos de carbono separan A₁ y A₂. Tales radicales pueden derivar de compuestos dihidroxiaromáticos de fórmulas OH-R-OH y OH-A₁-Y-A₂-OH, o sus correspondientes derivados. A₁ y A₂ representan, aunque no limitativamente, fenileno no sustituido, preferiblemente p-fenileno, o sus derivados sustituidos. El radical puente Y, lo más frecuentemente, es un grupo hidrocarburo y, preferiblemente, un grupo saturado tal como metileno, ciclohexilideno o isopropilideno. El más preferido es isopropilideno. Así, los policarbonatos más preferidos son los que comprenden restos de 2,2-bis(4-

ES 2 265 949 T3

hidroxifenil)propano, también conocido como “bisfenol A”. En una realización, el prepolímero es un homopolímero de bisfenol A. Es preferible que el prepolímero policarbonato aromático tenga una T_g de aproximadamente 100°C a aproximadamente 150°C, más preferiblemente, de aproximadamente 110°C.

5 También se puede preparar por el procedimiento de la invención un prepolímero de un (co)poliestercarbonato. El poliestercarbonato comprende restos de diácidos alifáticos o aromáticos. También se pueden utilizar en la polimerización los correspondientes derivados de diácidos alifáticos o aromáticos, tales como los correspondientes dicloruros.

10 También se pueden introducir en la reacción compuestos polifuncionales para producir, por ejemplo, un prepolímero de policarbonato ramificado.

Son bisfenoles o difenoles que se pueden usar en la preparación del prepolímero, aunque no los únicos:

15 resorcinol,
4-bromorresorcinol,
hidroquinona,
20 4,4'-dihidroxibifenilo,
1,6-dihidroxinaftaleno,
bis(4-hidroxifenil)metano,
25 bis(4-hidroxifenil)difenilmetano,
bis(4-hidroxifenil)-1-naftilmetano,
30 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano,
1,2-bis(4-hidroxifenil)etano,
1,1-bis-(4-hidroxifenil)feniletano,
35 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (“bisfenol A”)
2-(4-hidroxifenil)-2-(3-hidroxifenil)propano,
40 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano,
1,1-bis(4-hidroxifenil)isobutano,
1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano,
45 trans-2,3-bis(4-hidroxifenil)-2-buteno,
2,2-bis(4-hidroxifenil)adamantano,
50 α,α -bis(4-hidroxifenil)tolueno,
bis(4-hidroxifenil)acetonitrilo,
2,2-bis(3-metil-4-hidroxifenil)propano,
55 2,2-bis(3-etil-4-hidroxifenil)propano,
2,2-bis(3-n-propil-4-hidroxifenil)propano,
60 2,2-bis(3-s-butil-4-hidroxifenil)propano,
2,2-bis(3-t-butil-4-hidroxifenil)propano,
2,2-bis(3-ciclohexil-4-hidroxifenil)propano,
65 2,2-bis(3-alil-4-hidroxifenil)propano,
2,2-bis(3-metoxi-4-hidroxifenil)propano,

ES 2 265 949 T3

- 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano,
2,2-bis(2,3,5,6-tetrametil-4-hidroxifenil)propano,
5 2,2-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)propano,
2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano,
10 2,2-bis(2,6-dibromo-3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano,
 α,α -bis(4-hidroxifenil)tolueno,
 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil- α,α' -bis(4-hidroxifenil)p-xileno,
15 2,2-bis(4-hidroxifenil)hexafluoropropano,
1,1-dicloro-2,2-bis(4-hidroxifenil)etileno,
1,1-dibromo-2,2-bis(4-hidroxifenil)etileno,
20 1,1-dicloro-2,2-bis(5-fenoxi-4-hidroxifenil)etileno,
4,4'-dihidroxibenzofenona,
25 3,3-bis(4-hidroxifenil)-2-butanona,
1,6-bis(4-hidroxifenil)-1,6-hexadiona
etilenglicol bis(4-hidroxifenil)éter,
30 bis(4-hidroxifenil)éter,
bis(4-hidroxifenil)sulfuro,
35 bis(4-hidroxifenil)sulfóxido,
bis(4-hidroxifenil)sulfona,
bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)sulfona,
40 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno,
2,7-dihidroxipireno,
45 6,6-dihidroxi-3,3,3',3'-tetrametilespiro(bis)indano (“espirobiindano bisfenol”),
3,3-bis(4-hidroxifenil)ftaluro,
2,6-dihidroxidibenzo-p-dioxina,
50 2,6-dihidroxitiantreno,
2,6-dihidroxifenoxatiína,
55 2,7-dihidroxifenoxatiína,
2,7-dihidroxi-9,10-metilfenazina,
3,6-dihidrodibenzofurano,
60 3,6-dihidrodibenzotiofeno,
2,7-dihidroxicarbazol,
65 4,4-bis(4-hidroxifenil)heptano,
2,2-bis(4-hidroxifenil)hexano,

ES 2 265 949 T3

y otros derivados halogenados o alquilados. También es posible usar mezclas de monocloroformatos y/o bisclo-roformatos del bisfenol deseado, o mezclas de carbonato oligómeros y monocloroformiato y/o bisclo-roformiato del bisfenol deseado. El 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (o bisfenol A) es el bisfenol preferible.

5 Entre los compuestos polifuncionales adecuados usados en la polimerización de policarbonatos ramificados figu-ran, aunque no exclusivamente,

1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano,

10 4-[4-[1,1-bis(4-hidroxifenil)-etil]-dimetilbencilo],

anhídrido trimelítico,

ácido trimelítico o sus derivados cloruro de ácido.

15 Entre los ácidos dicarboxílicos o dicloruros dicarboxílicos adecuados que se pueden usar con bisfenoles en la polimerización de poliéstercarbonatos están incluidos, pero no exclusivamente,

ácido 1,10-decanodicarboxílico,

20 ácido 1,12-dodecanodicarboxílico,

ácido teretálico,

25 ácido isoftálico, dicloruro de tereftaloílo y dicloruro de isofataloílo.

Debe tenerse en cuenta que en la presente invención se puede utilizar cualquier procedimiento para hacer el pre-polímero de policarbonato, incluidos los procedimientos catalíticos y no catalíticos. Tales procedimientos incluyen, aunque no exclusivamente, el procedimiento interfacial y el de en estado fundido. Es preferible realizar la polimeri-zación preliminar en estado fundido ya que típicamente da una mezcla de oligómeros rematados y no rematados, y el procedimiento en estado fundido no requiere la introducción de disolventes clorados.

El agente de cristalización comprende un alcohol primario, más preferiblemente, un alcohol terciario, aún más preferiblemente, un alcohol secundario. En el agente de cristalización también pueden usarse mezclas de alcoholes primarios, secundarios y terciarios y cualquier combinación de ellos. En una realización de la invención, el agente de cristalización esencialmente es alcohol puro. El alcohol no es un disolvente del prepolímero de policarbonato. En particular, la solubilidad del prepolímero en los alcoholes del agente de cristalización es de menos de aproximadamente 10%, preferiblemente de menos de aproximadamente 5%.

35 Si en el agente de cristalización están presentes alcoholes primarios, el alcohol o los alcoholes primarios tienen preferiblemente un punto de ebullición de menos de aproximadamente 250°C, más preferiblemente de menos de aproximadamente 200°C, aún más preferiblemente, de menos de aproximadamente 180°C. El grupo de alcoholes primarios adecuados incluye alcoholes C₁₋₁₀, entre los que están incluidos, aunque no exclusivamente, metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, isobutanol, neopentilalcohol, y sus mezclas. Los más preferidos son metanol, 45 butanol, pentanol, y sus mezclas. En una realización de la invención se utilizan alcoholes primarios ramificados.

Si en el agente de cristalización están presentes alcoholes secundarios, el alcohol o los alcoholes secundarios tienen preferiblemente un punto de ebullición de menos de aproximadamente 250°C, más preferiblemente de menos de aproximadamente 200°C, aún más preferiblemente, de menos de aproximadamente 180°C. El grupo de alcoholes secundarios adecuados incluye alcoholes C₁₋₁₀, entre los que están incluidos, aunque no exclusivamente, 2-propanol (isopropanol), 3-pentanol, s-butanol, 2-octanol, 2-decanol, y sus mezclas. El más preferido es el isopropanol.

55 Si en el agente de cristalización están presentes alcoholes terciarios, el alcohol o los alcoholes terciarios tienen preferiblemente un punto de ebullición de menos de aproximadamente 250°C, más preferiblemente de menos de aproximadamente 200°C, aún más preferiblemente, de menos de aproximadamente 180°C. Los alcoholes terciarios adecuados incluyen alcoholes C₁₋₁₀, entre ellos el butanol.

Además de los alcoholes primarios, secundarios y terciarios, en el agente de cristalización opcionalmente se pueden usar también dioles y trioles. Son dioles adecuados, aunque no únicamente, cualesquier dioles alifáticos y cicloalifá-ticos que tienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono y sus mezclas. Entre los dioles preferidos están incluidos etilendiol, 1,3-trimetilendiol, propilendiol, tripropilendiol, 1,4-butanodiol, dietilendiol, neo-pentildiol, y sus mezclas.

65 Opcionalmente, el agente de cristalización puede comprender uno o más componentes poliol. Un poliol se define aquí como un alcohol polihidroxílico que contiene tres o más grupos hidroxilo, mientras que un diol se define aquí como un alcohol dihidroxílico. Entre los componentes poliol que se pueden usar en el agente de cristalización están incluidos, aunque no exclusivamente, glicerol, trimetilolpropanoato, pentaeritritol, 1,2,6-hexanotriol, dipentaeritritol y sus mezclas.

ES 2 265 949 T3

Preferiblemente, el agente de cristalización comprende como mínimo aproximadamente 95% en peso de alcohol, más preferiblemente como mínimo aproximadamente 99% del alcohol. El agente de cristalización puede ser un alcohol primario esencialmente puro, un alcohol terciario esencialmente puro o un alcohol secundario esencialmente puro. En una realización de la invención, el agente de cristalización es alcohol secundario esencialmente puro aplicado en fase vapor.

El agente de cristalización que se pone en contacto con el prepolímero puede estar en fase líquida o en fase vapor. Por "fase vapor" se entiende que el agente de cristalización está en una sola fase y está en forma de un vapor. Opcionalmente, el contacto del agente de cristalización que comprende el alcohol se puede efectuar asimismo en condiciones tales que en el sistema haya líquido.

El contacto del agente de cristalización que comprende alcohol con el prepolímero se puede efectuar de varios modos en diversas condiciones de procesamiento, tales que se obtiene la cristalinidad deseada del prepolímero. Preferiblemente, la cristalinidad del prepolímero después del tratamiento con el agente de cristalización está en el intervalo entre aproximadamente 5 y 70%, más preferiblemente entre aproximadamente 20 y 40% y, aún más preferiblemente, entre aproximadamente 22 y 30% del prepolímero.

Aunque no se requiere un revestimiento uniforme del agente de cristalización sobre la superficie del prepolímero, es deseable que el contacto se efectúe de manera que el agente de cristalización se distribuya sobre la superficie de esencialmente la totalidad del prepolímero. Preferiblemente, el agente de cristalización estará presente sobre el prepolímero en una cantidad efectiva para lograr la cristalinidad deseada. El agente de cristalización preferiblemente se aplica al prepolímero en una cantidad de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 30% en peso, más preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 10% en peso, en relación al peso del prepolímero.

El contacto del agente de cristalización con el prepolímero se puede efectuar de cualquier manera para lograr la cristalinidad deseada. Como se ha mencionado, el agente de cristalización puede estar en fase vapor o en fase líquida, o en ambas.

Si el agente de cristalización se aplica en forma líquida, el contacto se puede realizar poniendo o sumergiendo el prepolímero en un baño líquido del agente de cristalización, o proyectando el agente de cristalización sobre el prepolímero, o agitando, volteando o revolviendo una mezcla del prepolímero y el agente de cristalización.

Si el agente de cristalización está en fase vapor, el contacto se puede efectuar por cualquier procedimiento que ponga el vapor en contacto con el prepolímero. El prepolímero puede estar en cualquier forma adecuada para ser procesado, por ejemplo, como pélets, pélets celulares, pélets aglomerados o como polvo, etc. Por ejemplo, el contacto se puede efectuar poniendo el prepolímero en un recipiente en el que está el agente de cristalización en forma de vapor, o poniendo el prepolímero en un recipiente apto para ser sometido a presión en el que el agente de cristalización está en forma líquida y calentando posteriormente el recipiente para vaporizar el agente de cristalización.

En una realización en la que el contacto del agente de cristalización con el prepolímero se realiza en fase vapor, el prepolímero se introduce en un recipiente que se puede someter a presión y se pone en suspensión sobre un tamiz. El agente de cristalización que comprende un alcohol se introduce en el recipiente y se calienta al punto de ebullición del alcohol durante un período de tiempo suficiente para producir la cristalinidad deseada del prepolímero. En una realización alternativa, se puede calentar también el vapor e introducirlo luego en un recipiente que se puede someter a presión.

En otra realización de la invención, se ponen pélets en un recipiente evacuado que se puede calentar. El recipiente se calienta a una temperatura tal que el alcohol se evapora inmediatamente después de introducir el agente de cristalización en el recipiente evacuado. En esta realización es preferible que el alcohol esté completamente en la fase vapor.

Es preferible efectuar el contacto del agente de cristalización que comprende el alcohol a una temperatura de como mínimo 75°C, temperatura definida por la relación:

$$T_c \geq T_b - z$$

en la que T_c es la temperatura de contacto, T_b es el punto de ebullición del agente de cristalización (ambos en grados centígrados) y z es una constante cuyo valor es 60°C.

Si se aplica en fase vapor, el contacto del agente de cristalización que comprende el alcohol preferiblemente se efectúa a temperaturas entre el punto de ebullición del agente de cristalización y 150°C. Preferiblemente las temperaturas de contacto están en el intervalo entre aproximadamente 140°C y 150°C, más preferiblemente a aproximadamente 145°C. La presión puede ser una cualquiera siempre que el prepolímero esté en contacto con el agente de cristalización.

Puesto que la T_g de prepolímero de policarbonato preferiblemente está en el intervalo de aproximadamente 100°C a aproximadamente 150°C, más preferiblemente a aproximadamente 110°C, puede ser necesario subir la temperatura

ES 2 265 949 T3

desde menos de la T_g del prepolímero hasta las temperaturas de contacto preferidas si, por ejemplo, la T_g del prepolímero es inferior a las temperaturas de contacto preferidas. Esto permite que el prepolímero desarrolle un nivel de cristalinidad que impedirá la aglomeración a las temperaturas de contacto. Esta velocidad de calentamiento puede variar dependiendo de la composición particular de policarbonato; típicamente, las velocidades de calentamiento adecuadas para este fin están en el entorno de aproximadamente $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

El tiempo de contacto requerido con el agente de cristalización que comprende el alcohol variará de acuerdo con la composición del agente de cristalización y las condiciones de contacto, tales como la cantidad de agente de cristalización disponible y la temperatura. Generalmente, para alcanzar el nivel de cristalinidad deseado, son suficientes tiempos de aproximadamente 15 a aproximadamente 60 min. El nivel de cristalinidad deseado es el nivel de cristalinidad necesario para que se puede realizar la SSP sin que funda el prepolímero en partículas.

La elección de si usar el contacto en fase líquida o en fase vapor del agente de cristalización depende de varios factores. Un factor es que el prepolímero comprende oligómeros de bajo peso molecular, denominados aquí "inferiores". Los oligómeros inferiores tienen un peso molecular de menos de aproximadamente 1500. Si el agente de cristalización se aplica en fase líquida, los oligómeros inferiores tienden a segregarse del prepolímero, con lo que se crea un material que se debe reciclar o eliminar del proceso. Si el agente de cristalización se aplica en fase vapor, los oligómeros inferiores tienden a permanecer en el prepolímero. Sin embargo, es ventajoso segregar los oligómeros inferiores del prepolímero puesto que el peso molecular del prepolímero cristalizado aumenta a una velocidad más rápida en la posterior SSP.

Preferiblemente, el prepolímero de policarbonato tratado con el agente de cristalización que comprende como mínimo 95 en peso de un alcohol según se ha descrito aquí, es especialmente ventajoso para uso como material de alimentación para la polimerización en estado sólido con el fin de producir policarbonatos de alto peso molecular. Consecuentemente, el presente procedimiento puede ser especialmente ventajoso como parte de un procedimiento global para hacer un policarbonato de alto peso molecular, por ejemplo, por polimerización en estado sólido.

Adición de aditivos al agente de cristalización

Opcionalmente, el agente de cristalización que comprende el alcohol puede comprender un aditivo. Un aditivo es un componente del agente de cristalización, además del alcohol. Entre los aditivos adecuados están incluidos, aunque no únicamente, coadyuvantes del proceso de polimerización tales como plastificantes, desmoldeadores, cetonas, o sus mezclas. Otros aditivos pueden incluir los diluyentes u otros agentes de mezcla, entre ellos, por ejemplo, agua y carbonatos de dialquilo.

Entre los plastificantes adecuados que se pueden incluir como aditivos en el agente de cristalización están incluidos, aunque no únicamente, tetraetilenglicol dimetil éter, ftalato de dioctilo, ftalato de dibutilo, estearato de n-butilo, di(caprilato-caprato) de trietilenglicol, trioleato de glicerilo, di (sebacato de 2-etilhexilo) y mezclas de ellos. Típicamente, los plastificantes reducen la T_g del prepolímero.

Como aditivos del agente de cristalización se pueden incluir desmoldeadores adecuados, entre ellos, aunque no únicamente, monoestearato de glicerilo, tetraestearato de pentaeritritol, y sus mezclas.

Las cetonas que se pueden incluir como aditivos en el agente de cristalización incluyen, aunque no únicamente, metil etil cetona, acetona, 4-metil-pentanona, ciclohexanona e isobutil metil cetona. La cetona más preferida es la acetona.

El aditivo o los aditivos tienen preferiblemente puntos de ebullición tales que están en fase vapor cuando el alcohol está en fase vapor. Típicamente, el aditivo o los aditivos, si están presentes, comprenden de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5% en peso del agente de cristalización, y el alcohol comprende de aproximadamente 95 a aproximadamente 99,5% en peso del agente de cristalización.

La cantidad particular de un aditivo dado o de varios aditivos depende de la naturaleza del aditivo y sus efectos sobre el procesamiento del policarbonato. Preferiblemente, los plastificantes y desmoldeadores se deben aplicar en una cantidad de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 3% en peso del prepolímero, más preferiblemente de aproximadamente 300 ppm a aproximadamente 1% del prepolímero y preferiblemente no comprenden más de aproximadamente 2% en peso del agente de cristalización.

A diferencia, si se usa una cetona como aditivo en el agente de cristalización, la cetona puede comprender un porcentaje ponderal mayor del agente de cristalización que, por ejemplo, los plastificantes y el desmoldeador, sin introducir efectos perjudiciales en el procesamiento. Una cetona puede comprender, por ejemplo, aproximadamente 20% en peso del agente de cristalización, más preferiblemente aproximadamente 10% en peso del agente de cristalización, aún más preferiblemente, de aproximadamente 1% a aproximadamente 5% del agente de cristalización. Alternativamente, un compuesto que contiene carbonilo, tal como carbonato de dimetilo, puede sustituir todo o parte de la cetona y usarse en las mismas proporciones.

El policarbonato que ha sido tratado y cristalizado se puede usar en la misma planta, almacenar para posterior uso, o se puede envasar para el transporte, todo ello en cantidades comerciales. Dependiendo del uso del policarbonato y el

ES 2 265 949 T3

equipo disponible, el operario experto puede determinar la forma más deseable para el prepolímero cristalizado, esto es, pélets, polvo o pélets aglomerados.

SSP de prepolímero de policarbonato tratado con agente de cristalización

Opcionalmente, el polímero que ha sido cristalizado por contacto con el agente de cristalización puede convertirse en un polímero de alto peso molecular por polimerización en estado sólido. El polímero cristalizado se mantiene en fase sólida manteniendo la temperatura de procesamiento por debajo de la temperatura de fusión y por encima de la temperatura de transición vítrea del prepolímero para que resulte un polímero de alto peso molecular. Se descubrieron varios efectos inesperados y ventajosos en el prepolímero de policarbonato tratado con un agente de cristalización que preferiblemente contiene como mínimo 95% en peso de un alcohol.

En una realización preferente, se forma un policarbonato aromático que tiene un peso molecular numérico medio en el intervalo de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 50.000, más preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 15.000 a aproximadamente 40.000.

La temperatura y el tiempo de reacción varían con el tipo y la forma del prepolímero cristalizado, la presencia o ausencia de un catalizador o coadyuvante de procesamiento en el prepolímero, el nivel de cristalinidad del prepolímero y la morfología del prepolímero.

Es necesario, sin embargo, mantener la temperatura de procesamiento por encima de la temperatura de transición vítrea del prepolímero cristalizado mientras que se mantiene el prepolímero cristalizado en estado de fase sólida a lo largo del proceso de polimerización en estado sólido. Es preferible efectuar la reacción de SSP manteniendo la temperatura del sistema de reacción inferior a la T_m , pero tan próxima a la T_m como sea posible según:

$$T_m - 10 < T_p < T_m,$$

siendo T_m la temperatura de fusión del prepolímero en °C y T_p la temperatura de reacción en °C.

Como ejemplo no limitativo, generalmente, una temperatura adecuada para policarbonato de bisfenol A está en el intervalo de aproximadamente 180° a aproximadamente 260°C, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 220°C a aproximadamente 245°C.

La temperatura de procesamiento debe ser de entre T_g y la T_m del policarbonato aromático; para policarbonatos aromáticos por lo general esta temperatura está en el intervalo de aproximadamente 180°C a aproximadamente 260°C, más preferiblemente de aproximadamente 220°C a aproximadamente 245°C.

Inesperadamente se encontró que el uso de un agente de cristalización que comprende un alcohol secundario en la fase líquida o vapor produjo efectos deseables en la posterior polimerización del prepolímero en estado sólido. En particular, el uso de un agente de cristalización que comprende un alcohol secundario da por resultado menos cristalización térmica en una SSP que el uso de alcoholes primarios o terciarios.

Típicamente, un oligómero policarbonato cristalizará térmicamente en unos pocos minutos si se mantiene por encima de 200°C. La reacción de SSP de este oligómero, por tanto, da por resultado una competición entre la velocidad de polimerización y la velocidad de cristalización térmica. Si la velocidad de cristalización térmica es mayor, la velocidad de polimerización está limitada por la fracción altamente cristalina que inhibe la movilidad de la cadena y la difusión del fenol desde las partículas sólidas. Por tanto, es muy deseable controlar la velocidad de cristalización térmica. Durante la polimerización en estado sólido, los oligómeros de bajo peso molecular experimentan cristalización térmica además de la cristalización necesaria al comienzo del proceso.

La polimerización y la cristalización térmica son dos procesos competitivos durante la SSP. La movilidad de la cadena está impedida por la cristalización térmica y la diferencia entre la ΔH inicial y la ΔH final representa la cuantía de cristalización térmica durante la SSP. Una cristalinidad incontrolada por encima de la ΔH final de aproximadamente 45 joules/g da por resultado una caída abrupta en la reacción, y, por encima de aproximadamente 60 joules/g, la polimerización prácticamente se para. Por tanto, es importante mantener bajo control la cristalización térmica.

Se encontró que la cristalización del prepolímero con un alcohol secundario retrasa el proceso de cristalización térmica en la posterior polimerización en estado sólido. En una realización, el agente que comprende un alcohol es alcohol secundario esencialmente puro en la fase vapor. Con el fin de alcanzar el efecto deseado de una reducida cristalización térmica, se debe aplicar al prepolímero como mínimo aproximadamente 3% en peso de alcohol secundario en relación al peso de prepolímero.

En el proceso en estado sólido descrito aquí, se puede emplear un calentamiento escalonado, con un salto rápido desde un nivel de temperatura al siguiente entre los casos de mantenimiento de la temperatura a un nivel específico. Opcionalmente, se usa una cantidad grande de un gas inerte, tal como nitrógeno, para asegurar un salto rápido de una temperatura a la siguiente e impedir la cristalización térmica. Típicamente, una reacción de polimerización en

ES 2 265 949 T3

estado sólido debe realizarse en al menos cuatro etapas, ya que el salto de la temperatura es necesario para prevenir la aglomeración del policarbonato.

5 Se encontró además, inesperadamente, que el prepolímero de policarbonato tratado con un agente de cristalización que comprende un alcohol da un prepolímero que se puede procesar a temperaturas más altas durante la polimerización en estado sólido, lo que permite que el proceso se pueda efectuar en menos etapas. En particular, el prepolímero de policarbonato tratado con un agente de cristalización que preferiblemente comprende como mínimo aproximadamente 95% en peso de un alcohol se puede polimerizar a temperaturas de partida de como mínimo aproximadamente 40°C más altas que el prepolímero de policarbonato tratado con disolventes tales como acetona. El prepolímero de 10 policarbonato tratado con el agente de cristalización que comprende como mínimo aproximadamente 95% en peso de un alcohol se puede procesar en dos etapas.

En particular, el prepolímero de policarbonato se puede tratar en un proceso en dos etapas, en el que la primera etapa puede ser realizada en un punto operativo de entre aproximadamente 210°C y aproximadamente 220°C, más 15 preferiblemente a aproximadamente 220°C. Es deseable alcanzar el primer punto operativo lo más pronto posible con el fin de reducir la cristalización térmica concomitante que acompaña a las temperaturas altas. Después de un período de tiempo a esta temperatura, preferiblemente de 1 minuto a aproximadamente 2 horas, más preferiblemente de aproximadamente 1 hora, la temperatura se hace pasar a entre aproximadamente 230°C y aproximadamente 240°C, más 20 preferiblemente a aproximadamente 240°C, tan rápidamente como sea posible, y la reacción se completa a esta temperatura durante un tiempo de aproximadamente una a cuatro horas. Es preferible que el cambio a la segunda temperatura operativa se haga inmediatamente después de la primera etapa. Por "inmediatamente" se entiende que el cambio se realiza tan pronto como sea posible dependiendo de la capacidad del sistema, preferiblemente instantáneamente.

Además de las ventajas descritas aquí, inesperadamente se encontró que el policarbonato preparado a partir del 25 prepolímero tratado con un agente que comprende un alcohol secundario producía pesos moleculares más altos en una posterior polimerización en estado sólido que el prepolímero de policarbonato tratado con un alcohol terciario o primario; y que el policarbonato preparado a partir de prepolímero tratado con un agente que comprende un alcohol primario producía pesos moleculares más bajos que el de policarbonato preparado a partir de un alcohol primario. Se encontró además que, entre los alcoholes primarios, los alcoholes primarios ramificados producían pesos moleculares 30 más altos.

La velocidad de cristalización térmica del prepolímero cristalizado, en una posterior polimerización en estado sólido, se puede controlar también acelerando la polimerización en estado sólido. A medida que el prepolímero se lleva a temperaturas a las que se realiza la SSP, el prepolímero que ha sido cristalizado efectuando contacto con el agente 35 de cristalización experimentará una cristalización adicional que impide la reacción de SSP. Por tanto, es deseable aumentar la velocidad de la SSP para superar el efecto de la cristalización adicional causada por la cristalización térmica.

Antes de la introducción en el sistema de reacción de la SSP, se puede eliminar la humedad residual del prepolímero 40 de policarbonato mediante vacío o con una corriente de gas caliente. Para este fin es adecuada, por ejemplo, una corriente caliente de nitrógeno.

Entre los sistemas de reacción adecuados para el procedimiento en estado sólido están incluidos, aunque no únicamente, los de lecho fijo, lecho móvil, volteo, por lotes, en régimen continuo, y sus combinaciones, para cualquiera de 45 las etapas, incluidas las de polimerización, cristalización y SSP.

Durante el proceso de SSP, se acelera el proceso eliminando del sistema un compuesto, o compuestos, monohidroxiaromático y/o carbonato de arilo formados como subproducto. Por esta razón, opcionalmente se puede introducir un gas inerte tal como nitrógeno, argón, helio, dióxido de carbono o hidrocarburo de bajo peso molecular para eliminar 50 el compuesto monohidroxiaromático o carbonato de diarilo junto con el gas cuando sale del sistema, y/o la reacción se realiza a presión reducida. Cuando se introduce un gas en el sistema de reacción, es preferible calentar el gas a una temperatura próxima a la temperatura de reacción antes de introducirlo en el sistema.

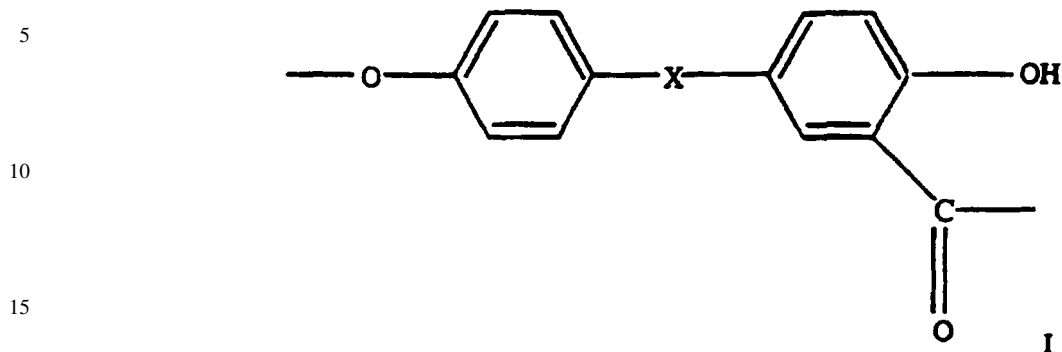
Aunque la forma del prepolímero cristalizado usada para ejecutar la reacción de SSP no está particularmente 55 restringida, se hace notar que las masas grandes reaccionan lentamente y son de difícil manejo, siendo los pélets, perlas, gránulos y polvo formas mejores para la SSP.

Las formas aceptables del prepolímero incluyen, aunque no sólo, pélets, pélets celulares, considerados en la sección II de esta memoria, perlas, pélets aglomerados, polvo y gránulos. Además, el prepolímero cristalizado opcionalmente 60 puede conformarse adecuadamente para la polimerización en estado sólido mediante, por ejemplo, extrusión y corte desde la boquilla.

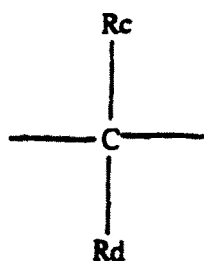
Se encontró además que el policarbonato producido por polimerización en estado sólido utilizando el procedimiento de la invención contenía menos de aproximadamente 400 ppm, en particular menos de aproximadamente 300 ppm 65 de producto de Fries en la realización en la que el prepolímero de policarbonato se prepara por el procedimiento en estado fundido. Se prefiere la formación del prepolímero por el procedimiento en estado fundido. El policarbonato producido por el procedimiento interfacial típicamente tiene un contenido de producto de Fries inferior a 5 ppm y casi siempre tiene un contenido de producto de Fries inferior a 35 ppm. El policarbonato producido por el procedimiento

ES 2 265 949 T3

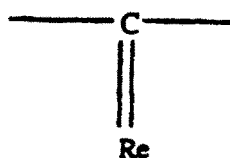
en estado fundido tiene un contenido de producto de Fries más alto. Tal como se usa aquí, el término “producto de Fries” o “fries” se refiere a unidades repetidas en policarbonato que tienen la fórmula (I):



20 en la que la variable X representa



35 o



45 Las variables R_c y R_d representan, cada uno independientemente, un átomo de hidrógeno o un grupo monovalente de hidrocarburo y pueden formar una estructura anular. La variable R_e es un grupo divalente de hidrocarburo.

50 Es muy deseable tener un contenido bajo de producto de Fries en el policarbonato, puesto que los productos de Fries reducen características de comportamiento del policarbonato tales como la ductilidad. Unos contenidos altos de producto de Fries dan por resultado una ductilidad más baja. La preparación de policarbonato por el procedimiento en estado fundido da por resultado la formación de productos de Fries. En las realizaciones en las que el prepolímero se prepara por el procedimiento en estado fundido, se encontró que el procedimiento de SSP no dio productos de Fries adicionales en el policarbonato producto. Si bien se encontró que la formación del prepolímero por el procedimiento en estado fundido producía productos de Fries en la cantidad de aproximadamente 200 a 300 ppm, el procedimiento de SSP de acuerdo con la invención no producía más productos de Fries.

Efecto de los aditivos en el agente de cristalización sobre la velocidad de la posterior SSP de policarbonato

60 Además se encontró inesperadamente que ciertos aditivos del agente de cristalización que comprende alcohol producen un aumento de la velocidad de reacción en una posterior polimerización en estado sólido del oligómero de policarbonato cristalizado. Entre estos aditivos, efectivos para aumentar la velocidad de la posterior polimerización en estado sólido del policarbonato están incluidos, aunque no únicamente, plastificantes, cetonas y desmoldeadores.

65 Son plastificantes adecuados para aumentar la velocidad de la SSP posterior, aunque no únicamente, tetraetilenglicol dimetil éter, ftalato de dioctilo, ftalato de dibutilo, estearato de n-butilo, di(caprilato-caprato) de glicol trioleato de glicerilo, di(sebacato de 2-etilhexilo) y mezclas.

ES 2 265 949 T3

Entre los desmoldeadores adecuados para aumentar la velocidad de una posterior SSP están incluidos, aunque no únicamente, monoestearato de glicerol, tetraestearato de pentaeritritol, y sus mezclas.

5 Entre las cetonas adecuadas para aumentar la velocidad de una posterior SSP están incluidas, aunque no únicamente, 4-metil-2-pentanona, isobutil metil cetona y ciclohexanona.

Si el agente de cristalización comprende alcoholes primarios o terciarios, es preferible incluir en el agente de cristalización un aditivo efectivo para aumentar la velocidad de polimerización en estado sólido. Típicamente, el aditivo o los aditivos efectivos para aumentar la velocidad de una posterior SSP, si están presentes, comprenden de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5% en peso del agente de cristalización, y el alcohol comprende de aproximadamente 95 a aproximadamente 99,5% en peso del agente de cristalización.

Si está presente en el agente de cristalización como aditivo efectivo para aumentar la velocidad de polimerización en estado sólido, el plastificante y/o desmoldeador que aumenta la velocidad de una posterior SSP preferiblemente debe incluirse en el agente de cristalización en cantidades de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 3% en peso del polímero, más preferiblemente de aproximadamente 300 ppm a aproximadamente 1% en peso del prepolímero. El plastificante o el desmoldeador debe comprender no más de aproximadamente 2% en peso del agente de cristalización.

A diferencia, si se usa una cetona como aditivo efectivo del agente de cristalización que comprende alcohol para aumentar la velocidad de polimerización en estado sólido, la cetona puede comprender un porcentaje en peso más alto del agente de cristalización que, por ejemplo, los plastificantes o el desmoldeador sin introducir efectos perjudiciales en el proceso. Una cetona puede comprender, por ejemplo, aproximadamente 20% en peso del agente de cristalización, más preferiblemente, aproximadamente 10% en peso del agente de cristalización, aún más preferiblemente, de aproximadamente 1% a aproximadamente 5% del agente de cristalización.

Se encontró además que otros compuestos que comprende carbonilo, tales como carbonatos de dialquilo, actúan de la misma manera que las cetonas en cuanto a aumentar la velocidad de polimerización en estado sólido y se pueden usar en las mismas proporciones descritas referentes a cetonas. Entre los carbonatos de dialquilo adecuados para esta finalidad está incluido, aunque no únicamente, el carbonato de dimetilo.

30 II. Peletización del polímero

Como se ha mencionado, en un segundo aspecto la invención se refiere a un procedimiento para preparar pélets celulares a partir de un prepolímero que comprende un agente de soplado, procedimiento que comprende:

35 (a) extruir el prepolímero a través de una boquilla que tiene una salida, mantenida la boquilla en condiciones tales que el agente de soplado permanece en fase condensada en el prepolímero antes de salir de la boquilla, y

40 (b) después de salir el prepolímero a través de la boquilla, enfriar sustancialmente de forma simultánea el prepolímero poniendo el prepolímero en contacto con un agente de enfriamiento y cortando el prepolímero; manteniéndose las condiciones de salida de la boquilla de manera que el agente de soplado se vaporiza en el polímero para formar poros.

45 La invención se refiere además a pélets celulares preparados por este procedimiento y a artículos preparados a partir de los pélets celulares.

“Agente de enfriamiento”, tal como se usa aquí, se refiere a un medio que funciona como material para eliminar calor del prepolímero tratado de manera que el prepolímero se puede transformar al estado sólido a una velocidad más rápida o más efectiva. El agente de enfriamiento puede ser cualquier fluido o sustancia que puede absorber o conducir calor. Por ejemplo, el agente de enfriamiento puede ser agua pura o un fluido que comprende agua en circulación continua para absorber calor por convección. Se pueden utilizar otros agentes de enfriamiento después de la salida de la boquilla. Entre los otros agentes de enfriamiento están incluidos, aunque no únicamente, agentes de cristalización que comprenden un alcohol y una mezcla de agua y un agente que efectúa la cristalización del prepolímero de policarbonato.

55 “Sustancialmente de forma simultánea”, como se usa con referencia a las etapas de corte y enfriamiento, significa que, aunque típicamente el corte del prepolímero se realiza antes de enfriar el prepolímero, el intervalo de tiempo entre el corte y el enfriamiento es muy corto, típicamente de una fracción de segundo.

60 La peletización es una operación común a la manufactura de muchos materiales termoplásticos sintéticos. La peletización se puede usar para reducir polímeros a una forma adecuada para su almacenamiento o transporte.

Los pélets formados de acuerdo con el procedimiento de esta invención son particularmente adecuados para uso en la polimerización en estado sólido (SSP). Como se ha discutido, se requiere la cristalización parcial de policarbonato amorfo antes de poder realizar la SSP. Una envoltura parcialmente cristalina asegura que el prepolímero pueda soportar una temperatura más alta que T_g sin fundirse con otro polímero. En la SSP, el prepolímero puede tener una variedad de formas, incluidas, pero no únicamente, las de polvo, pélets aglomerados y pélets.

ES 2 265 949 T3

El uso de pélets es común en SSP puesto que los pélets se manipulan y preparan para procesamiento fácilmente. Los pélets se deslizan fácilmente a los aparatos de medida y distribución y el tamaño de las cargas de pélets se puede controlar fácilmente con tolerancias pequeñas. Además, a diferencia de los polvos, los pélets son menos proclives a la formación de polvo fino y, por tanto, es limitada una inadvertida exposición a ellos. Proporcionan así una forma muy conveniente para envasado, almacenamiento y uso de polímeros termoplásticos.

El procedimiento descrito en este aspecto de la invención puede aplicarse a todos los prepolímeros. Es particularmente útil cuando se requieren una cristalización posterior y una superficie específica grande. Los prepolímeros son polímeros u oligómeros que constituyen material de alimentación para producir un polímero de un peso molecular más alto. El peso molecular del prepolímero puede variar dependiendo del polímero particular que se procesa.

El prepolímero de policarbonato, por ejemplo, preferiblemente tiene un peso molecular numérico medio en el intervalo de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 20.000, y se puede procesar para producir policarbonatos que tienen pesos moleculares numéricos medios mayores que 20.000. A diferencia, los prepolímeros poliéster típicamente tienen pesos moleculares numéricos medios más altos. El término polímeros, según se usa aquí, incluye homopolímeros, copolímeros terpolímeros y otras combinaciones y formas de materiales polímeros, incluidos polímeros de naturaleza elastómera.

Preferiblemente, el prepolímero es un polímero que tiene propiedades adecuadas para posterior SSP. Entre los polímeros adecuados para posterior SSP de acuerdo con este aspecto de la invención están incluidos, aunque no limitativamente, poliésteres, poliamidas y policarbonatos. Entre los ejemplos particulares adecuados para el procedimiento de la invención están incluidos, aunque no únicamente adipamida de polihexametileno (nylon 66), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) y policarbonato de bisfenol A.

La corteza cristalina de los pélets proporciona una región de alta porosidad favorable para la SSP; sin embargo, la superficie específica del pélet típicamente aumenta de aproximadamente 0,004 a aproximadamente 0,37 m²/g, debido a una red de grietas originadas por la densificación local producida por el proceso de cristalización. Si bien el procedimiento es adecuado para obtener polímeros que tienen un peso molecular numérico medio en el intervalo de aproximadamente 15.000 a aproximadamente 30.000, sigue habiendo necesidad de polímeros que tengan un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 30.000 a aproximadamente 80.000.

En una realización de la invención, se utiliza el procedimiento de peletización bajo agua para preparar pélets celulares que, opcionalmente, se pueden procesar por SSP. Los aparatos para peletización bajo agua son sistemas de peletización comúnmente usados y los suministran varios fabricantes, tales como GALA Industries, de Eagle Rock, Virginia.

En un sistema de peletización bajo agua, se extruye polímero fundido a través de los orificios de la boquilla a una caja que se inunda de agua suministrada desde un sistema de circulación de agua cuya temperatura generalmente se controla. Unos medios de corte, tales como cuchillos, que giran en la proximidad de la cara, cortan las varillas emergentes de polímero fundido para formar pélets que se enfrían en el agua. Luego se eliminan de la caja el pélet y el agua para las posteriores etapas de proceso, tales como deshidratación y secado. Preferiblemente, la temperatura del agua está en el intervalo de aproximadamente 80°C a aproximadamente 100°C, preferiblemente a aproximadamente 90°C.

Aunque la peletización bajo agua es un medio preferido para preparar pélets celulares de acuerdo con este aspecto de la invención, se pueden utilizar otros sistemas para producir pélets que tienen la morfología deseada.

En la presente invención, la corriente de alimentación de prepolímero que se somete al proceso de peletización comprende un agente de soplado que tiene suficiente presión de vapor para que se vaporice dentro del material fundido calentado después de salir de la cabecera de la boquilla de la máquina de extrusión. Después de salir de la boquilla, la vaporización del agente de soplado de la corriente de alimentación produce poros o "celdas" en el prepolímero. Después de salir de la cabecera de la boquilla, el material fundido caliente se corta con unos cuchillos rotatorios y es enfriado por un agente de enfriamiento, tal como agua. El súbito enfriamiento solidifica inmediatamente el prepolímero y atrapa las burbujas dentro de los pélets, produciéndose así pélets celulares.

Los pélets celulares producidos por este procedimiento son particularmente adecuados para uso en los procedimientos de SSP. Cuando los pélets de prepolímero de policarbonato se cristalizan posteriormente, dan una superficie específica y una estructura interna de los poros que dan por resultado velocidades de reacción más rápidas durante la posterior SSP del prepolímero. Las grietas y huecos de los pélets celulares permiten que se realice una cristalinidad en el núcleo de los pélets, a diferencia de que la cristalinidad se produzca sólo en la corteza, por lo que resulta una estructura interna para aumentar la integridad del pélet.

Se ensayaron los pélets celulares preparados de prepolímero de policarbonato, concluyendo que las superficies específicas eran de hasta aproximadamente un 60% más altas que las de pélets de prepolímero de policarbonato preparado por los procedimientos que dan pélets no celulares o pélets "estándar".

Los pélets celulares producidos de acuerdo con el procedimiento de la invención tiene una superficie específica incrementada de hasta aproximadamente 0,7 m²/g. Esta superficie específica incrementada promueve una reacción

ES 2 265 949 T3

más rápida durante la polimerización en fase sólida. Sin estar condicionados por cualquier teoría, los autores de la invención creen que la superficie específica incrementada permite pasos de difusión acrecidos para los productos de SSP. Para los policarbonatos, por ejemplo, la mayor superficie específica permitiría pasos de difusión acrecidos para la evolución de fenol.

5

En la realización en la que se forman pélets celulares, el prepolímero fundido debe contener un “agente de soplado”. El agente de soplado puede ser un subproducto de la formación del prepolímero y se puede introducir en el material de alimentación de prepolímero.

10

En una realización, el prepolímero comprende un prepolímero de policarbonato aromático que tiene un peso molecular de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 20.000 y que tiene de aproximadamente 5 a aproximadamente 95% de grupos terminales carbonato de arilo. Durante la preparación del material de alimentación de prepolímero, se producen fenol y carbonato de difenilo como subproductos. El fenol es adecuado como agente de soplado.

15

Además de usar coproductos presentes en el prepolímero de policarbonato como agentes de soplado, al material fundido se pueden añadir una variedad de agentes de soplado para crear burbujas o huecos. Por ejemplo, la introducción en el material fundido de gases fácilmente compresibles, tales como hidrocarburos fluorados, o de gases simples inertes tales como nitrógeno, durante el proceso de peletización a niveles porcentuales comparables con los descritos para el fenol, daría el mismo resultado.

20

El agente de soplado, esté presente como subproducto o se haya añadido al acopio de alimentación, puede estar presente en el acopio de alimentación en cantidades variables. Son intervalos adecuados los de aproximadamente 100 ppm a aproximadamente 5% en peso en relación al peso del prepolímero, más preferiblemente de aproximadamente 0,25 a aproximadamente 1% en peso en relación al peso del prepolímero.

25

El agente de soplado o las especies volátiles deben permanecer en la fase condensada o disueltos en el prepolímero en las condiciones de la cabecera de la boquilla antes de su descarga en la zona de la segunda presión. Si la presión en la cabecera de la boquilla disminuye por debajo de la presión de vapor del agente de soplado, los vapores se escapan del prepolímero fundido antes de tener contacto con el agente de enfriamiento. Con el fin de obtener pélets celulares, es importante atrapar una porción suficiente de las burbujas de vapor en los pélets para conseguir la estructura celular deseada. En la Fig. 1, se representa la presión de saturación de fenol puro y carbonato de difenilo puro en función de la temperatura para ilustrar un intervalo adecuado de condiciones de extrusión. Es importante atrapar una porción suficiente de burbujas de vapor dentro de los pélets para obtener la deseada estructura celular. Diagramas similares para otros agentes de soplado del prepolímero permiten la determinación de condiciones adecuadas para la producción de pélets celulares.

35

El tamaño y la morfología de los pélets dependen de las condiciones de extrusión. En una realización, el fenol presente en el prepolímero de policarbonato actúa como agente de soplado. En esta realización, preferiblemente, la extrusión se realiza a temperaturas de la carga de alimentación de aproximadamente 190°C a aproximadamente 225°C más preferiblemente de aproximadamente 220°C a aproximadamente 225°C, aún más preferiblemente, a aproximadamente 223°C, y a presiones entre la atmosférica y aproximadamente 7,0 kg/cm².

40

Es preferible mantener un caudal constante del prepolímero en la máquina de extrusión y en condiciones tales que no se produzca la espumación del agente de soplado. Si las condiciones del sistema no se mantienen apropiadamente, el resultado puede ser unos pelets huecos o espumados, inadecuados para manipulación. Los pélets huecos o espumados son frágiles debido a su baja densidad.

45

En una realización, el prepolímero se suministra a una máquina de extrusión en forma de un sólido tal como polvo, pélet celular o pélet aglomerado. La máquina de extrusión se hace que pase rápidamente de una primera temperatura y a presión atmosférica a una primera presión en la cabecera de la boquilla. Después de salir de la cabecera de la boquilla, el material fundido entra en una zona a una segunda presión, en la que se vaporiza el agente de soplado para producir pélets celulares. Después de entrar en la zona de la segunda presión, el prepolímero fundido se enfría simultáneamente y se corta para producir los pélets celulares. Alternativamente, el prepolímero se puede suministrar directamente al peletizador en forma de material fundido.

55

Las presiones primera y segunda pueden variar, pero la segunda presión se debe mantener más baja que la primera presión. Es deseable mantener una diferencia de presión de al menos 7,0 kg/cm² entre la primera presión y la segunda. En una realización, la segunda presión se mantiene a presión ambiente y la primera presión se mantiene a aproximadamente 7,0 kg/cm². Alternativamente, a la segunda presión se puede mantener a presiones diferentes a la ambiente; sin embargo, la diferencia entre las presiones primera y segunda preferiblemente debe ser, como mínimo, de 7,0 kg/cm².

60

El tamaño de los pélets formados depende de las condiciones de procesamiento, incluido el caudal del prepolímero y la velocidad de corte. Es deseable obtener pélets de un tamaño uniforme, que tienen una relación de aspecto baja. Si los pélets son demasiado largos, puede empeorar la capacidad de fluir.

65

En general es deseable obtener pélets celulares que tienen una forma en general esférica. La longitud de los pélets preferiblemente está en el intervalo de aproximadamente 2 mm a aproximadamente 8 mm, más preferiblemente de aproximadamente 2 mm a aproximadamente 4 mm, aún más preferiblemente, de 3 mm. Preferiblemente, la anchura

ES 2 265 949 T3

de los pélets es de aproximadamente 2 a aproximadamente 3 mm, más preferiblemente de aproximadamente 2,5 mm. El caudal del prepolímero fundido y la velocidad de corte del medio de corte pueden sincronizarse para producir pélets de las dimensiones deseadas.

5 En una realización alternativa, se puede formar un pélet de prepolímero de policarbonato que no tiene celdas. Estos pélets se denominan aquí pélets “estándar”. Los pélets estándar se producen de la misma manera que los pélets celulares, excepto que la extrusión se realiza a temperaturas inferiores a aproximadamente 190°C. Estos pélets estándar, que no tienen celdas, son adecuados para la preparación de materiales de bajo peso molecular, como puede ser para uso en discos ópticos. Tales materiales tienen un peso molecular numérico medio del intervalo de aproximadamente
10 25.000 a aproximadamente 35.000. Preferiblemente, las dimensiones de los pélets estándar son las mismas que las descritas para pélets celulares.

Los pélets estándar o pélets celulares se pueden usar en la misma planta después de haberlos hecho, almacenar para posterior uso o envasar para transporte, todo ello en cantidades comerciales. Si se desea, los pélets estándar o pélets celulares se pueden cristalizar de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección I y usar en la misma planta después de haberlos hecho, almacenar para posterior uso o envasar para transporte, todo ello en cantidades comerciales.

20 *SSP de prepolímero preparado por el procedimiento de peletización*

Como se ha mencionado, es deseable usar pélets celulares en procedimientos de SSP. Para policarbonatos, por ejemplo, la superficie específica incrementada conduce directamente a una eliminación más rápida del fenol, con lo que aumenta la velocidad de SSP. Alternativamente, se pueden usar los pélets estándar para preparar materiales que tienen peso molecular más bajo, como puede ser para aplicaciones de discos ópticos.

25 En una realización, los pélets celulares procedentes del procedimiento de peletización bajo agua se pueden deshidratar e introducir en un reactor en el que se pueda realizar la SSP. Antes o después de introducirlos en el reactor, los pélets celulares se cristalizan a un nivel suficiente para que la SSP pueda realizarse efectivamente.

30 Si el prepolímero es un prepolímero de policarbonato, por ejemplo, el prepolímero se somete a una etapa de cristalización. En una realización preferente, los pélets celulares preparados de un prepolímero de policarbonato, como se ha descrito en la sección I, se cristalizan de acuerdo con el procedimiento descrito en la sección I de esta memoria.

35 Alternativamente, para cristalizar el prepolímero de policarbonato se pueden usar otros disolventes o ingredientes no disolventes adecuados. Son ejemplos no limitativos de disolventes útiles en la presente invención para cristalizar el prepolímero amorfo, hidrocarburos alifáticos halogenados tales como cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, cloroetano, dicloroetano, tricloroetano, tricloroetileno, tetracloroetano, y sus mezclas; hidrocarburos aromáticos halogenados tales como clorobenceno y diclorobenceno; éteres tales como tetrahidrofurano y dioxano; ésteres tales como acetato de metilo y acetato de etilo; cetonas tales como acetona y metil etil cetona, e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno. Entre los disolventes preferidos están incluidos éteres tales como tetrahidrofurano y dioxano, ésteres tales como acetato de metilo y acetato de etilo, y cetonas tales como acetona y metil etil cetona. El disolvente más preferido es acetona. Opcionalmente se puede añadir agua como diluyente al disolvente.

45 El proceso de SSP se puede llevar a cabo en varias condiciones de procesamiento de manera que se obtenga un polímero del peso molecular deseado. Si el prepolímero es policarbonato tratado con el agente de cristalización descrito en la sección I de la memoria, el proceso se puede realizar en dos etapas con las ventajas descritas en la anterior sección I.

50 Esta invención se ha descrito detalladamente con referencia particular a realizaciones preferentes de ella, pero se comprenderá que se pueden efectuar variaciones y modificaciones dentro del espíritu y el ámbito de la invención.

55 **Ejemplos**

Los ejemplos siguientes se presentan para proporcionar a los expertos corrientes en la técnica una consideración y descripción completas de cómo se hacen y evalúan las composiciones de las materias y los procedimientos reivindicados, y no tienen la finalidad de limitar el ámbito de lo que los autores de la invención consideran que es su invención. Se han hecho esfuerzos para asegurar la precisión en cuanto a números (por ejemplo, cantidades, temperaturas, etc.), pero debería tenerse en cuenta la posibilidad de algunos errores y desviaciones. A no ser que se indique lo contrario, las partes son en peso, la temperatura es en °C o es la temperatura ambiente. En los procedimientos descritos, a no ser que se indique lo contrario, la presión es la atmosférica o próxima a ella.

65 Los materiales y procedimientos de ensayo usados para los resultados que se presentan aquí son los siguientes:

Los pesos moleculares se dan como peso molecular ponderal medio (M_w) a no ser que se indique lo contrario, y se determinaron por cromatografía de penetración en gel en relación a poliestireno.

ES 2 265 949 T3

Los pesos moleculares numéricos medios (M_n) se determinaron por cromatografía de penetración en gel.

Los valores de T_g se determinaron por calorimetría diferencial de barrido.

5 Los valores de T_m se determinaron por calorimetría diferencial de barrido.

En las tablas siguientes, las etapas del proceso se deben leer como sigue:

220/1 + 230/4 se interpretará como 1 hora a 220°C seguida de 4 horas a 230°C.

10

Ejemplo 1

Se produjeron muestras de pélets celulares usando un peletizador bajo agua GALA. La temperatura del material fundido era de 222,8°C. Los pélets se cristalizaron usando vapor de alcohol a la temperatura de 150°C con vapor de isopropanol puro durante 1 hora. Los pélets celulares se produjeron en las condiciones siguientes. La temperatura de la boquilla y el dispositivo de extrusión era de 223°C y la velocidad de alimentación del material fundido y la velocidad de corte estaban sincronizadas para producir pélets que tenían una longitud de 3 mm y un diámetro de 3 mm. Los pélets se designaron pélets Gala n°. 15. Los pélets Gala n°. 15 eran pélets celulares. El agente de enfriamiento era agua y la temperatura del agua era de 90°C. La presión era de 7,02 kg/m².

20

Los pélets estándar se produjeron en las condiciones siguientes. Las condiciones eran las mismas dadas antes para los pélets Gala n°. 15, excepto que la temperatura del dispositivo de extrusión era de 190°C. La tabla siguiente presenta las propiedades de pélets celulares y pélets estándar.

25

TABLA 1

Tanda	Pélet	Agente	Temp. °C/tiempo h	T_g	T_m	$M_w \times 1000$	$M_n \times 1000$	M_w/M_n	
30	1	Celular	MeOH	230/4	141	273	36	15	2,4
	2	Estándar	MeOH	230/4	139	263	25	11	2,3
	3	Celular	MeOH	230/10	142	295	28	12	2,3
	4	Estándar	MeOH	230/10	133	284	21	9	2,3
35	5	Celular	3-pentanol	210/1+230/1+240/6	142	282	41	17	1,4
	6	Estándar	3-pentanol	210/1+230/1+240/6	137	270	29	11	2,3

Ejemplo 2

40

Este ejemplo demuestra que efectuando la cristalización con un agente de cristalización que comprende un alcohol y un desmoldeador como aditivo se aumenta la velocidad de polimerización en estado sólido y se obtienen propiedades de desmoldeo en el procesamiento corriente abajo.

45

(A). Se cargaron 5,6 g de 3-pentanol y 1% en peso del polímero de tetraestearato de pentaeritritol (PETS) en un recipiente que se puede someter a presión, y se pusieron en suspensión sobre un tamiz 12 g de pélets GALA n°. 15. El recipiente se calentó a la temperatura de 150°C durante 1 h, a una presión de saturación de 3-pentanol de aproximadamente 1,2 atmósferas, y luego se enfrió a temperatura ambiente. Los pélets cristalinos resultantes se sometieron a polimerización en estado sólido de acuerdo con el procedimiento dado en la Tabla 2.

50

TABLA 2

Etapas	Temp./tiempo (°C/h)	T_g (°C)	T_m (°C)	M_w	M_n	
55	1	Muestra inicial	116	212	15400	5400
	2	200/0,5+220/0,5+230/1	148	254	49150	21450
	3	200/0,5+220/0,5+230/1+240/1	149,5	256	60400	26100
60	4	200/0,5+220/0,5+230/1+240/1,5	151	256	67900	27100

65

(B) Se cargaron en un recipiente que se puede someter a presión 5,6 g de 3-pentanol y 1% en peso del prepolímero de monoestearato de glicerol (GMS). Se pusieron en suspensión sobre un tamiz 12 g de pélets amorfos. El recipiente se calentó a 150°C durante 1 hora a la presión de saturación de 3-pentanol, de aproximadamente 1,2 atmósferas, y luego se enfrió a temperatura ambiente. Los pélets cristalinos resultantes se sometieron a polimerización en estado sólido de acuerdo con el protocolo dado en la Tabla 3.

ES 2 265 949 T3

TABLA 3

Etapa	Temp./tiempo (°C/h)	T_g (°C)	T_m (°C)	M_w	M_n
1	Muestra inicial	120	224	19600	6000
2	200/0,5+220/0,5+230/1	149	255	49100	21300
3	200/0,5+220/0,5+230/1+240/1	149	256	59500	24400
4	200/0,5+220/0,5+230/1+240/1,5	152	260	64700	26500

Ejemplo Comparativo (C)

(C) Se cargaron 8 g de 3-pentanol puro en un recipiente que se puede someter a presión y se pusieron en suspensión 12 g de pélets amorfos sobre un tamiz. El recipiente se calentó a 150°C durante 1 hora a la presión de saturación de 3-pentanol, de aproximadamente 1,2 atmósferas, y luego se enfrió a temperatura ambiente. Los pélets cristalinos resultantes se sometieron a polimerización en estado sólido de acuerdo con el protocolo dado en la Tabla 4.

TABLA 4

Etapa	Temp./tiempo (°C/h)	T_g (°C)	T_m (°C)	M_w	M_n
1	Muestra inicial	111	222		
2	200/0,5+220/0,5+230/1	143	255	40800	16900
3	200/0,5+220/0,5+230/1+240/1	147	259	47600	19600
4	200/0,5+220/0,5+230/1+240/3	149	263	55000	23700

Ejemplo 3

Este ejemplo demuestra que el alcohol, esto es, primario, secundario o terciario, en el agente de cristalización tiene efecto sobre el peso molecular final del polímero.

El prepolímero usado para este estudio estaba en forma de pélets de aproximadamente 3 mm x 9 mm. Estos pélets se expusieron a diferentes vapores de alcohol a 150°C, a la presión de saturación del agente de cristalización, durante 1 hora para que cristalizaran. Se usaron para este estudio alcoholes primarios, secundarios y terciarios. Los pélets cristalinos se sometieron a SSP en el intervalo de temperaturas de 200 a 240°C bajo una corriente de nitrógeno. En todos los casos, la cristalización y la SSP se efectuaron en condiciones idénticas.

Se cargó alcohol (10 g) en un aparato de cristalización constituido por un recipiente que se puede someter a presión y se pusieron en suspensión sobre un tamiz pélets amorfos (11,5 g). El recipiente se calentó a 150°C durante 1 hora a la presión de saturación del agente de cristalización y luego se enfrió a temperatura ambiente. Los pélets cristalinos resultantes se sometieron a polimerización en estado sólido de acuerdo con el protocolo dado en la Tabla 1.

Alcohol usado para este estudio

Alcohol primario: metanol, isobutanol, 1-pentanol
 Alcohol secundario: 2-propanol, 3-pentanol
 Alcohol terciario: t-butanol

De estos resultados, presentados en la Tabla 5, se deduce que los PC cristalizados de un alcohol secundario producen los pesos moleculares más altos, mientras que los alcoholes primarios producen los pesos moleculares más bajos. Nuevamente, cuando en el alcohol primario había ramificación, se obtuvieron mejores resultados en comparación con alcoholes primarios lineales. En la siguiente tabla se dan los datos experimentales y resultados.

ES 2 265 949 T3

TABLA 5

Temperatura	Metanol		3-pentanol		2-propanol		t-butanol	
°C	T _g (°C)	M _w	T _g (°C)	M _w	T _g (°C)	M _w	T _g (°C)	M _w
Muestra inicial	109	9540	109	9540	109	9540	109	9540
Después de cristaliz.	105	6530	114	11200	121	16200	114	17270
200/0,5+230/0,5+230/1	128	18473	148	47700	148	53400	146	42400
200/0,5+230/0,5+230/1+240/1	133	23448	149	59870	151	63700	148	48450
200/0,5+230/0,5+230/1+240/2	137	25508	151	64576	151	69950	149	55950

Temperatura	Isobutanol		1-pentanol	
°C	T _g (°C)	M _w	T _g (°C)	M _w
Muestra inicial	109	9540	109	9540
Después de cristaliz.	114	13713	9995	
200/0,5+230/0,5+230/1	145	42882	135	27550
200/0,5+230/0,5+230/1+240/1	148	44050	139	32570
200/0,5+230/0,5+230/1+240/2	148	48500	139	32350

Ejemplo 4

Este ejemplo demuestra que es deseable controlar la cristalinidad del prepolímero con el fin de asegurar una SSP eficiente, y que los alcoholes secundarios ayudan a minimizar el proceso de cristalización térmica. Para controlar la cristalinidad térmica (dada como ΔH final en la Tabla 6) durante la SSP se pueden usar diferentes tipos de alcoholes así como aditivos para alcoholes. En particular, la adición de aditivos que aumentan la velocidad en los agentes de cristalización que comprenden alcoholes primarios y terciarios, ayuda a minimizar los efectos de la cristalización térmica.

En esta serie de ejemplos se cargaron 10 g del alcohol y 1% en peso de los aditivos en un recipiente que se podía someter a presión con 11,5 g de pélets amorfos en suspensión en un cestillo tamiz. Se pusieron en contacto con el alcohol en fase vapor pélets Gala n°.15. El recipiente se calentó a 150°C durante 1 h y a la presión de saturación del alcohol, luego se enfrió a temperatura ambiente. Los pélets cristalinos resultantes se sometieron a polimerización en estado sólido de acuerdo con el protocolo de la Tabla 6.

TABLA 6

Tanda	Sistema	Temp./tiempo de reacción °C/h	T _m inicial °C	T _m final °C	ΔH inicial J/g	ΔH final J/g	M _w	M _n
1	Metanol	200/0,5+230/0,5+230/1+240/2	225	291	39	68	25500	9408
2	Hexanol	220/3+230/2+240/8	224	299	22	61	48000	18800
3	3-pentanol	220/3+230/2+240/8	222	284	25	44	56000	23100
4	3-pentanol	200/0,5+220/0,5+230/1+240/3		263		31	55000	23750
5	Metanol+1% TEGDME	200/0,5+220/0,5+230/1+240/1,5	225	280	34	62	31750	11700
6	3-pentanol+1% EGDME	200/0,5+220/0,5+230/1+240/2	224	255	28	18	69700	24700
7	3-pentanol+1% PETS	200/0,5+220/0,5+230/1+240/2	212	256	32	14	67900	27100
8	3-pentanol + 1%GMS	200/0,5+220/0,5+230/1+240/2	224	260	25	22	64700	27300

ES 2 265 949 T3

Ejemplo 5

Este ejemplo demuestra que la aplicación del agente de cristalización que comprende un plastificante aumenta la velocidad de polimerización en estado sólido de un prepolímero posteriormente polimerizado.

(A). Se cargaron en un recipiente que se podía someter a presión 32 g de 3-pentanol y 1% en peso, en relación al 3-pentanol, de glicol dimetil éter (TEGDME) y se pusieron en suspensión sobre un tamiz 12 g de pélets GALA n°. 15. El recipiente se calentó a 150°C durante 1 hora a la presión de saturación del alcohol (aproximadamente 1,2 atm) y luego se enfrió a temperatura ambiente. Los pélets cristalinos resultantes se sometieron a polimerización en estado sólido según el protocolo presentado en la Tabla 7.

TABLA 7

Tanda	Temperatura/tiempo °C/h	T _g	T _m	M _w	M _n
1	Inicial				
2	200/0,5+220/0,5+230/1	147	248	51300	19650
3	200/0,5+220/0,5+230/1+240/1	152	260	66000	24100
4	200/0,5+220/0,5+230/1+240/1,5			69700	24700

(B). Se cargaron 8 g de 3-pentanol y 1500 ppm, en relación al 3-pentanol, de tetraetilenglicol dimetil éter (TEGDME) en un aparato de cristalización constituido por un recipiente apto para ser sometido a presión y se pusieron 12 g de pélets GALA n°. 15 sobre el tamiz. El recipiente se calentó a 150°C durante 1 hora a la presión de saturación del alcohol y se enfrió a temperatura ambiente. Los pélets resultantes se sometieron a SSP de acuerdo con el protocolo dado en la Tabla 8.

TABLA 8

Tanda	Temperatura/tiempo °C/h	T _g	T _m	M _w	M _n
1	Inicial	122	219		
2	200/0,5+220/0,5+230/1	148	255	45400	20800
3	200/0,5+220/0,5+230/1+240/1	150	258	54000	23800
4	200/0,5+220/0,5+230/1+240/2	150	257	61300	28500

(C). Se cargaron 8 g de 3-pentanol y 1500 ppm, en relación al 3-pentanol, de tetraetilenglicol dimetil éter (TEGDME) en un aparato de cristalización constituido por un recipiente apto para ser sometido a presión y se pusieron 12 g de pélets GALA n°. 15 sobre el tamiz. El recipiente se calentó a 150°C durante 1 hora a la presión de saturación del alcohol y se enfrió a temperatura ambiente. Los pélets resultantes se sometieron a SSP de acuerdo con el protocolo dado en la Tabla 9.

TABLA 9

Tanda	Temperatura/tiempo °C/h	T _g	T _m	M _w	M _n
1	Inicial				
2	200/0,5+220/0,5+230/1	146	258	45760	20900
3	200/0,5+220/0,5+230/1+240/1	149	260	53450	24670
4	200/0,5+220/0,5+230/1+240/2	150	262	57280	26230

Ejemplo Comparativo (D)

(Sin aditivos)

(D). Se cargaron 8 g de 3-pentanol y 1500 ppm, en relación al 3-pentanol, de tetraetilenglicol dimetil éter (TEGDME) en un aparato de cristalización constituido por un recipiente apto para ser sometido a presión y se pusieron 12 g de pélets GALA n°. 15 sobre el tamiz. El recipiente se calentó a 150°C durante 1 hora a la presión de saturación del alcohol y se enfrió a temperatura ambiente. Los pélets resultantes se sometieron a SSP de acuerdo con el protocolo dado en la Tabla 10.

ES 2 265 949 T3

TABLA 10

Tanda	Temperatura/tiempo °C/h	T _g	T _m	M _w	M _n
1	Inicial	111	222		
2	200/0,5+220/0,5+230/1	143	256	40800	16900
3	200/0,5+220/0,5+230/1+240/1	147	259	47600	19600
4	200/0,5+220/0,5+230/1+240/3	149	263	55000	23700

Ejemplo 6

Este ejemplo demuestra que la aplicación del agente de cristalización que comprende una cetona aumenta la velocidad de polimerización en estado sólido del prepolímero que posteriormente se polimeriza.

(A). Se cargaron 8 g de 3-pentanol en un aparato de cristalización constituido por un recipiente apto para ser sometido a presión y se pusieron 12 g de pélets GALA n°. 15 sobre el tamiz. En este caso se añadió 2% de 4-metil-2-pentanona a 98% de 3-pentanol. El recipiente se calentó a 150°C durante 1 hora a la presión de saturación del alcohol (aproximadamente 1,2 atmósferas) y se enfrió a temperatura ambiente. El pélet resultante se sometió a SSP de acuerdo con el protocolo dado en la Tabla 11.

TABLA 11

Tanda	Temperatura/tiempo °C/h	T _g	T _m	M _w	M _n	M _w /M _n
1	Inicial	116	224			
2	200/0,5+220/0,5+230/1	147	276	48000	21100	2,27
3	200/0,5+220/0,5+230/1+240/2	149	269	60000	24350	2,46
4	200/0,5+220/0,5+230/1+240/3	150	282	61000	26000	2,35
5	200/0,5+220/0,5+230/1+240/4	153	273	65600	24500	2,57
6	200/0,5+220/0,5+230/1+240/6	155	268	85000	32600	2,6

(B). Ejemplo Comparativo

En este ejemplo, no se añadió una cetona. Se cargaron 8 g de 3-pentanol en un aparato de cristalización constituido por un recipiente apto para ser sometido a presión y se pusieron 12 g de pélets GALA n°. 15 sobre el tamiz. El recipiente se calentó a 150°C durante 1 hora a la presión de saturación del 3-pentanol (aproximadamente 1,2 atmósferas) y se enfrió a temperatura ambiente. Los pélets resultantes se sometieron a SSP de acuerdo con el protocolo dado en la Tabla 12.

TABLA 12

Tanda	Temperatura/tiempo °C/h	T _g	T _m	M _w	M _n	M _w /M _n
1	Inicial	111	222			
2	200/0,5+220/0,5+230/1	143	256	40800	16900	2,41
3	200/0,5+220/0,5+230/1+240/1	147	259	47600	19600	2,42
4	200/0,5+220/0,5+230/1+240/3	149	263	55000	23700	2,32
5	200/3+220/2+230/1+240/6	154	284	56000	23700	2,32

(C). En este otro ejemplo, de acuerdo con la invención, se exponen 50 g de pélets GALA n°. 15 a la acción de un agente de cristalización que comprende alcohol isopropílico (IPA) como se indica en la Tabla 13. En el experimento n°. 1, el agente de cristalización comprendía 5% en peso de acetona en relación al peso del agente de cristalización. La cristalización se efectuó durante 1 h a 150°C a la presión de saturación del alcohol. Los pélets celulares se polimerizaron a 220°C durante 1 hora y seguidamente durante 4 horas a 240°C. Durante este proceso se mantuvo un barrido de nitrógeno de 3 l/min.

ES 2 265 949 T3

TABLA 13

Experimento n°.	Disolvente, %	M _w	T _g , °C	T _m , °C	T _m inicio, °C	ΔH, J/g
5 1, oligómero de partida Producto	IPA + acetona, 95:5	14550	106	228	185	30*
		48500	147	277	240	44
10 2., oligómero de partida Producto	IPA, 100%	12600	103	232	181	29*
		42680	144	275	260	53

15 * Oligómero de partida

La invención se ha descrito detalladamente con referencia particular a realizaciones preferentes de ella, pero se comprenderá que se pueden efectuar variaciones y modificaciones dentro del espíritu y el ámbito de la invención.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 265 949 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Un procedimiento para cristalizar un prepolímero de policarbonato aromático que tiene un peso molecular de 1.000 a 20.000 y que tiene de aproximadamente 5 a aproximadamente 95% en moles de grupos terminales carbonato de arilo, en relación al total de grupos terminales, procedimiento que comprende:

(a) efectuar el contacto del prepolímero con un agente de cristalización que comprende como mínimo 95% en peso de un alcohol.

10 2. Un procedimiento para preparar un policarbonato aromático, que comprende las etapas de:

15 (a) efectuar el contacto del prepolímero con un agente de cristalización que comprende como mínimo 95% en peso de un alcohol, prepolímero que tiene un peso molecular de 1.000 a 20.000 y que tiene de 5 a 95% en moles de grupos terminales carbonato de arilo, en relación al total de grupos terminales, con lo que se forma un prepolímero cristalizado, y

(b) calentar el prepolímero cristalizado a una temperatura de reacción por encima de la temperatura de transición vítrea del prepolímero y por debajo de la temperatura de fusión del prepolímero.

20 3. Un procedimiento para preparar un policarbonato aromático, procedimiento que comprende:

(a) efectuar el contacto del prepolímero con un agente de cristalización que comprende un alcohol secundario.

25 4. Un procedimiento para cristalizar un prepolímero de policarbonato aromático que tiene un peso molecular de 1.000 a 20.000 y que tiene de 5 a 95% en moles de grupos terminales carbonato de arilo, en relación al total de grupos terminales, procedimiento que comprende:

30 (a) efectuar el contacto del prepolímero con un agente de cristalización que comprende un alcohol secundario, en el que el alcohol secundario se aplica al prepolímero en fase vapor.

5. Un procedimiento para preparar un policarbonato aromático, que comprende las etapas de:

35 (a) efectuar el contacto de un agente de cristalización que comprende un alcohol secundario en la fase vapor con un prepolímero que tiene un peso molecular de 1.000 a 20.000 y que tiene de 5 a 95% en moles de grupos terminales carbonato de arilo, en relación al total de grupos terminales, con lo que se forma un prepolímero cristalizado, y

(b) calentar el prepolímero cristalizado a una temperatura de reacción por encima de la temperatura de transición vítrea del prepolímero y por debajo de la temperatura de fusión del prepolímero.

40 6. Un procedimiento para preparar un policarbonato aromático, que comprende las etapas de:

45 (a) aplicar un agente de cristalización que comprende como mínimo 95% en peso de un alcohol primario en la fase vapor a un prepolímero que tiene un peso molecular de 1.000 a 20.000 y que tiene de 5 a 95% en moles de grupos terminales carbonato de arilo, en relación al total de grupos terminales, con lo que se forma un prepolímero cristalizado, y

(b) calentar el prepolímero cristalizado a una temperatura de reacción por encima de la temperatura de transición vítrea del prepolímero y por debajo de la temperatura de fusión del prepolímero.

50 7. Un procedimiento para cristalizar un prepolímero de policarbonato aromático que tiene un peso molecular en el intervalo de 1.000 a 20.000 y que tiene de 5 a 95% en moles de grupos terminales carbonato de arilo, en relación al total de grupos terminales, que comprende:

55 (a) efectuar el contacto del prepolímero con un agente de cristalización que comprende un alcohol secundario, en el que el alcohol secundario se aplica al prepolímero en fase vapor y en el que el alcohol secundario se selecciona entre el grupo constituido por isopropanol, 3-pentanol, s-butanol, 2-octanol, 2-decanol y una mezcla de ellos.

8. Un procedimiento para preparar un policarbonato aromático, que comprende las etapas de:

60 (a) aplicar un agente de cristalización que comprende un alcohol en fase vapor a un prepolímero que tiene un peso molecular de 1.000 a 20.000 y que tiene de 5 a 95% en moles de grupos terminales carbonato de arilo, en relación al total de grupos terminales, con lo que se forma un prepolímero cristalizado, y

65 (b) calentar el prepolímero cristalizado a una temperatura de reacción por encima de la temperatura de transición vítrea del prepolímero y por debajo de la temperatura de fusión del prepolímero,

ES 2 265 949 T3

en el que el alcohol secundario se selecciona entre el grupo constituido por 2-propanol (isopropanol), 3-pentanol, s-butanol, 2-octanol, 2-decanol y una mezcla de ellos.

5 9. Un procedimiento para cristalizar un prepolímero de policarbonato aromático que tiene un peso molecular en el intervalo de 1.000 a 20.000 y que tiene de 5 a 95% en moles de grupos terminales carbonato de arilo, en relación al total de grupos terminales, que comprende:

(a) aplicar a un prepolímero un agente que comprende un alcohol terciario, en el que el alcohol terciario se aplica al prepolímero en la fase vapor.

10

10. Un procedimiento para preparar un policarbonato aromático, que comprende las etapas de:

(a) aplicar un agente de cristalización que comprende un alcohol terciario a un prepolímero que tiene un peso molecular de 1.000 a 20.000 y que tiene de 5 a 95% en moles de grupos terminales carbonato de arilo, en relación al total de grupos terminales, con lo que se forma un prepolímero cristalizado, y

15

(b) calentar el prepolímero cristalizado a una temperatura de reacción por encima de la temperatura de transición vítrea del prepolímero y por debajo de la temperatura de fusión del prepolímero.

20

11. Un procedimiento para controlar la cristalinidad de un policarbonato durante la polimerización en estado sólido, procedimiento que comprende la etapa de

(a) aplicar un agente de cristalización que comprende como mínimo 95% en peso de un alcohol primario, un alcohol secundario, un alcohol terciario o una mezcla de ellos a un prepolímero; el agente se aplica en una cantidad efectiva para cristalizar al menos parcialmente el prepolímero, seleccionándose el agente en una cantidad y proporción necesarias para lograr la cristalinidad deseada.

25

12. Un procedimiento para controlar la cristalización térmica durante la polimerización en estado sólido de un prepolímero que tiene un peso molecular de 1.000 a 20.000 y que tiene de 5 a 95% en moles de grupos terminales carbonato de arilo, en relación al total de grupos terminales, procedimiento que comprende la etapa de:

30

(a) aplicar al prepolímero un agente de cristalización que comprende un alcohol secundario.

13. Un procedimiento para preparar un policarbonato aromático, procedimiento que comprende las etapas de:

35

(a) efectuar el contacto de un agente de cristalización que comprende como mínimo 95% en peso de un alcohol en la fase vapor con un prepolímero que tiene un peso molecular de 1.000 a 20.000 y que tiene de 5 a 95% en moles de grupos terminales carbonato de arilo, en relación al total de grupos terminales, con lo que se forma un prepolímero cristalizado, y

40

(b) calentar el prepolímero cristalizado en un proceso en dos etapas.

14. Un procedimiento para cristalizar un prepolímero de policarbonato aromático que tiene un peso molecular de 1.000 a 20.000 y que tiene de 5 a 95% en moles de grupos terminales carbonato de arilo, en relación al total de grupos terminales, procedimiento que comprende:

45

efectuar el contacto del prepolímero con el agente de cristalización que comprende isopropanol.

15. Un procedimiento para cristalizar un prepolímero de policarbonato aromático que tiene un peso molecular de 1.000 a 20.000 y que tiene de 5 a 95% en moles de grupos terminales carbonato de arilo, en relación al total de grupos terminales, procedimiento que comprende:

50

(a) efectuar el contacto del prepolímero con el agente de cristalización que esencialmente está constituido por isopropanol.

55

16. Un procedimiento para preparar un policarbonato aromático a partir de un prepolímero de policarbonato aromático que tiene un peso molecular de 1.000 a 20.000 y que tiene de 5 a 95% en moles de grupos terminales carbonato de arilo, en relación al total de grupos terminales, procedimiento que comprende:

60

(a) efectuar el contacto del prepolímero con un agente de cristalización que comprende como mínimo 95% en peso de un alcohol, en condiciones efectivas para cristalizar el prepolímero;

(b) calentar el prepolímero en una primera etapa a una primera temperatura de 210°C a 220°C, y luego,

65

(c) calentar el prepolímero en una segunda etapa a una segunda temperatura de 230°C a 240°C,

con lo que se forma un policarbonato aromático que tiene un peso molecular numérico medio de más de 20.000.

ES 2 265 949 T3

17. Un procedimiento para preparar un policarbonato aromático a partir de un prepolímero de policarbonato aromático cristalizado que tiene un peso molecular de 1.000 a 20.000 y que tiene de 5 a 95% en moles de grupos terminales carbonato de arilo, en relación al total de grupos terminales, procedimiento que comprende:

- 5 (a) efectuar el contacto del prepolímero con un agente de cristalización que comprende como mínimo 95% en peso de un alcohol, en condiciones efectivas para cristalizar el prepolímero;
- (b) calentar el prepolímero en una primera etapa a una primera temperatura de 210°C a 220°C, y luego,
- 10 (c) calentar el prepolímero en una segunda etapa a una segunda temperatura de 230°C a 240°C,
- con lo que se forma un policarbonato aromático que tiene un peso molecular numérico medio de más de 20.000.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Figura 1

