



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 305 485**

51 Int. Cl.:
C08G 64/20 (2006.01)
C08G 64/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03748775 .8**
86 Fecha de presentación : **08.10.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1558664**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.08.2005**

54 Título: **Procedimiento de preparación de una resina de policarbonato de elevado peso molecular.**

30 Prioridad: **07.11.2002 KR 10-2002-0068853**
07.11.2002 KR 10-2002-0068854

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

73 Titular/es: **LG Chem, Ltd.**
LG Twin Tower, Yoido-dong 20, Youngdungpo-ku
Seoul 150-721, KR

72 Inventor/es: **Kim, Jong-Hun;**
Woo, Boo-Gon;
Park, Eun-Duck y
Hong, Mi-Jeung

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

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 de preparación de una resina de policarbonato de elevado peso molecular.

5 **Antecedentes de la invención**a) **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento destinado a la preparación de una resina de policarbonato de elevado peso molecular, y más particularmente a un procedimiento destinado a la preparación de una resina de policarbonato de elevado peso molecular que puede producir una resina de policarbonato con una distribución de pesos moleculares estrecha y de propiedades físicas uniformes y que se puede utilizar en la inyección y extrusión, en grandes cantidades con un bajo coste en poco tiempo.

15 b) **Descripción de la técnica relacionada**

Debido a que las resinas de policarbonato tienen una excelente resistencia al calor, resistencia al impacto, resistencia mecánica, transparencia, etc., se utilizan ampliamente en la preparación de discos compactos, láminas transparentes, envoltorios de paquetería, parachoques de automóviles, películas bloqueantes del UV, etc., y por consiguiente su demanda crece rápidamente.

Los procedimientos anteriores de preparación de resinas de policarbonato se pueden dividir en polimerización interfacial utilizando un fosgeno, y polimerización en fundido y polimerización en estado sólido que no utilizan fosgeno.

La polimerización interfacial es un procedimiento realizado mediante el mezclado de una disolución acuosa de compuestos hidroxílicos aromáticos tales como el bisfenol A y fosgeno en estado gaseoso en un disolvente orgánico con el fin de permitir que ocurra la reacción de polimerización en la interfase entre la capa acuosa y la capa de disolvente orgánico.

Este procedimiento permite la producción de policarbonatos de elevado peso molecular en un modo comparativamente fácil en un procedimiento continuo, pero debido a que utiliza gases tóxicos y disolventes orgánicos clorados que son sustancias dañinas, es de un riesgo elevado y por consiguiente tiene costes de equipamiento excesivos.

La polimerización en fundido, un procedimiento en el que la polimerización tienen lugar utilizando los monómeros iniciales en estado fundido, tiene la ventaja de bajo riesgo debido a que no utiliza materiales tóxicos, pero para producir policarbonatos de elevado peso molecular destinados a la extrusión por inyección, se necesita un equipo a elevadas temperaturas y vacío, cuando se tratan reactivos de elevada viscosidad y por consiguiente se deteriora la calidad. La polimerización en estado sólido es un procedimiento en el que la polimerización procede a una temperatura inferior a la temperatura de fusión después de la cristalización de los prepolímeros de policarbonato de peso molecular inferior, no utiliza materiales tóxicos y puede evitar el deterioro de la calidad debido a que la reacción ocurre en estado sólido.

En la polimerización en estado sólido dada a conocer en la patente US nº 4.948.871 y en la patente US nº 5.214.073, un policarbonato cristalino, que se puede polimerizar en estado sólido, se preparó mediante el tratamiento térmico de un prepolímero no cristalino de policarbonato a su temperatura de cristalización durante un largo tiempo (sistema de cristalización mediante tratamiento térmico) o mediante su disolución en un disolvente y precipitándolo con un no-disolvente (procedimiento de precipitación mediante no-disolvente).

En el sistema de cristalización mediante tratamiento térmico, se necesita un largo tiempo (72 horas o más) y el grado de cristalización es comparativamente bajo, y por consiguiente es difícil preparar un policarbonato cristalino adecuado para la polimerización en estado sólido.

El sistema de cristalización por precipitación mediante no-disolvente, debido a que utiliza dos disolventes, estos disolventes deben separarse por completo después de la cristalización, y el estado de cristalización entre los procesos tempranos y los procesos finales puede ser diferente debido a la diferencia en proporción entre el disolvente y el no-disolvente durante la precipitación.

La polimerización en estado sólido dada a conocer en la patente US nº 6.031.063 y en la patente US nº 6.222.001 utilizó un sistema de cristalización que se realizó poniendo en contacto un policarbonato no cristalino en un estado de partículas con un disolvente difícil en estado gaseoso o líquido a la temperatura de cristalización durante cierto tiempo. Este sistema permite la preparación de un policarbonato cristalino adecuado para la polimerización en estado sólido en un tiempo comparativamente corto, pero tiene el problema de necesitar la particularización o pulverización antes de la cristalización.

Por lo tanto, con el fin de preparar los policarbonatos cristalinos necesarios en la polimerización en estado sólido de un modo económico, en los procedimientos de cristalización anteriores se necesitan estudios para excluir o simplificar las etapas de pulverización y secado, y además, con el fin de minimizar el tiempo necesario para la polimerización en estado sólido, es esencial desarrollar un procedimiento de cristalización capaz de preparar los policarbonatos crista-

ES 2 305 485 T3

linos más adecuados para la polimerización en estado sólido mediante el control del tamaño y la distribución de los policarbonatos cristalinos.

Las polimerizaciones en estado sólido publicadas en las patentes US nº 4.948.871, US nº 5.214.073, US nº 5.717.056 y US nº 5.905.135 comprenden las siguientes etapas:

- Etapa 1: Preparación de un prepolímero de policarbonato de bajo peso molecular mediante una reacción de intercambio de éster entre un dialquil(aril)carbonato y un compuesto hidroxiaromático;
- Etapa 2: Preparación de un policarbonato cristalino mediante la cristalización del prepolímero de policarbonato de bajo peso molecular de la etapa 1; y
- Etapa 3: Preparación de un policarbonato de elevado peso molecular mediante la polimerización en estado sólido del policarbonato cristalino de la etapa 2.

Sin embargo, estos procedimientos también son problemáticos debido a que el peso molecular logrado alcanza como máximo 38.800 g/mol después de más de 8 horas de polimerización en estado sólido, debido a la gran diferencia en proporción molar entre los grupos arilcarbonato y los grupos hidroxiaromáticos debido a los subproductos de la reacción y los diarilcarbonatos no reaccionados que coexisten junto con el prepolímero no cristalino de bajo peso molecular.

Además, debido a que se supone que dicha diferencia de proporción molar se debe incrementar en proporción al incremento de peso molecular del prepolímero, con el fin de aumentar las propiedades del policarbonato, tiene un efecto negativo sobre el incremento en el peso molecular en la polimerización en estado sólido por la misma razón que anteriormente aunque pueda ser ventajoso para las propiedades. Además, con el fin de realizar la polimerización en estado sólido, los policarbonatos no cristalinos se deben convertir en policarbonatos cristalinos y, para ello, en el procedimiento de preparación anterior se utiliza un procedimiento de cristalización diferente antes de la polimerización en estado sólido. Como ejemplo de cristalización en el procedimiento anterior, se puede incluir un procedimiento de tratamiento de un prepolímero de policarbonato no cristalino con calor a su temperatura de cristalización durante un tiempo largo y un procedimiento de preparación de un policarbonato cristalino que se pueda polimerizar en estado sólido mediante la precipitación de un policarbonato no cristalino con un no-disolvente después de disolverlo en un disolvente.

En el sistema de cristalización mediante tratamiento térmico, se necesita un tiempo largo (72 horas o más) y el grado de cristalización es comparativamente bajo y por consiguiente es difícil preparar un policarbonato cristalino adecuado para la polimerización en estado sólido.

En el sistema de cristalización mediante precipitación con un no-disolvente, debido a que se utilizan dos clases de disolventes, después de la cristalización estos disolventes deben separarse por completo y el estado de cristalización entre los procedimientos iniciales y finales puede ser diferente debido a la diferencia en la proporción de disolvente y no-disolvente durante la precipitación.

Por consiguiente, con el fin de preparar policarbonatos de elevado peso molecular mediante polimerización en estado sólido, es necesario reducir sustancialmente el tiempo de reacción maximizando la velocidad de incremento en el peso molecular durante la polimerización en estado sólido y para simplificar el procedimiento general de fabricación mediante la mejora de la etapa principal de procesamiento que se divide en cristalización y polimerización en estado sólido, así como las etapas adicionales del proceso tales como una etapa diferente de pulverización, una etapa de secado, etc. Es esencial que las propiedades de los policarbonatos de elevado peso molecular que se deben producir mediante la polimerización en estado sólido sean uniformes mediante un control eficiente de la distribución, tamaño y cristalinidad de los policarbonatos utilizados en la polimerización en estado sólido.

Sumario de la invención

La presente invención se ha realizado con el fin de resolver los problemas mencionados anteriormente y un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento destinado a la preparación de una resina de policarbonatos de elevado peso molecular que se polimeriza en estado sólido sin una pulverización separada y de este modo tiene una distribución de peso molecular estrecha y por consiguiente tiene propiedades físicas uniformes y se puede utilizar para inyectar y extruir, en una gran cantidad en un corto tiempo.

Además, otro objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento destinado a la preparación de una resina de policarbonato de elevado peso molecular mediante polimerización en estado sólido del policarbonato cristalino preparado mediante el procedimiento anterior.

Todavía otro objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento de preparación de una resina de policarbonato de elevado peso molecular capaz de preparar eficazmente una cantidad de resina de policarbonato de elevado peso molecular en un corto tiempo mediante la realización simultánea de la cristalización y polimerización en estado sólido de un policarbonato no cristalino, que se prepara mediante policondensación en fundido, en un reactor de polimerización en estado sólido sin un procedimiento de cristalización separado, así como también, siendo capaz

de maximizar la velocidad de incremento de peso molecular de la resina de policarbonato durante la polimerización en estado sólido mediante la optimización de la proporción molar entre los grupos terminales reactivos de la resina de policarbonato no cristalino mediante la eliminación de reactivos no reaccionados y productos secundarios de bajo peso molecular durante la etapa de policondensación en fundido en la que la reacción de intercambio de éster y la polimerización por condensación a corto tiempo tienen lugar continuamente.

Con el fin de alcanzar estos objetivos, la presente invención proporciona un procedimiento de cristalización de un policarbonato no cristalino que se caracteriza por utilizar un procedimiento de cristalización por pulverización que comprende (a) disolver un policarbonato no cristalino con un peso molecular promedio en peso comprendido entre 1.500 y 30.000 g/mol en un disolvente; (b) transferir la disolución de policarbonato a una cámara de secado y a continuación pulverizarla utilizando una tobera en la cámara de secado; y (c) poner en contacto la disolución pulverizada con un gas a temperatura elevada con el fin de evaporar el disolvente obteniendo así un policarbonato cristalino.

Además, la presente invención proporciona un procedimiento de preparación de una resina de policarbonato de elevado peso molecular que comprende (a) preparar un policarbonato cristalino mediante el procedimiento anterior; y (b) realizar una polimerización en estado sólido del policarbonato cristalino preparado en (a) con el fin de preparar una resina de policarbonato de elevado peso molecular con un peso molecular promedio en peso comprendido entre 35.000 y 200.000 g/mol.

Además, la presente invención proporciona un procedimiento de preparación de una resina de policarbonato de elevado peso molecular, caracterizado porque comprende (a) realizar una policondensación en fundido de un dialquil (aril)carbonato y un compuesto aromático hidroxílico en presencia de un catalizador con el fin de preparar un policarbonato no cristalino con peso molecular promedio en peso comprendido entre 1.500 y 30.000 g/mol; (b) disolver el policarbonato no cristalino en un disolvente para preparar una disolución de policarbonato no cristalino; y (c) transferir la disolución de policarbonato no cristalino a un reactor de polimerización en estado sólido y a continuación realizar una polimerización en estado sólido intensiva, en la que la cristalización y la polimerización en estado sólido se realizan simultáneamente, con el fin de preparar una resina de policarbonato de elevado peso molecular de peso molecular promedio en peso comprendido entre 35.000 y 200.000 g/mol.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra un reactor para la cristalización de policarbonatos.

La Figura 2 ilustra un aparato para la polimerización intensiva en estado sólido de policarbonatos.

La Figura 3 es una gráfica que muestra el incremento en el peso molecular de los policarbonatos preparados según los procedimientos del Ejemplo 3 y el Ejemplo Comparativo 3.

Descripción de los números de referencia principales utilizados en los dibujos

1. Baño de disolución
2. Tubería de transferencia para disolución de policarbonato
3. Cámara de secado
4. Tubería de inyección para gas comprimido (cuando se utiliza una tobera neumática)
5. Tobera de pulverización
6. Tubería de inyección para gas a temperatura elevada
7. Cámara de aglomeración para policarbonato cristalino
8. Ciclón de aglomeración para policarbonato no cristalino
101. Baño de disolución
102. Disolución de policarbonato
103. Gas comprimido (cuando se utiliza una tobera neumática)
104. Tobera de pulverización
105. Reactor de polimerización intensiva en fase sólida

- 106. Partículas finas de policarbonato
- 107. Dirección de flujo de la disolución pulverizada y partícula
- 5 108. Dirección de flujo del nitrógeno a temperatura elevada
- 109. Producto secundario
- 110. Nitrógeno de reflujo
- 10 111. Disolvente de reflujo
- 112. Policarbonato de elevado peso molecular

15 Descripción detallada de las formas de realización preferidas

A continuación se describe la presente invención con mayor detalle.

20 Los inventores han descubierto, durante el curso de estudios del incremento de la eficacia del procedimiento de polimerización en estado sólido y el incremento de la eficacia económica del procedimiento de cristalización mediante la simplificación de la cristalización de los policarbonatos no cristalinos para la polimerización en estado sólido, que un policarbonato cristalino adecuado para la polimerización en estado sólido se puede preparar fácilmente median-
 25 te la cristalización de un policarbonato no cristalino de peso molecular promedio en peso comprendido entre 1.500 y 30.000 g/mol utilizando un procedimiento de cristalización por pulverización y que mediante la optimización del procedimiento, se puede preparar mediante polimerización en estado sólido en un tiempo corto una resina de poli-
 carbonato de elevado peso molecular con un peso molecular promedio en peso comprendido entre 35.000 y 200.000 g/mol. La presente invención se basa en el descubrimiento anterior.

30 La cristalización de un policarbonato no cristalino de la presente invención se caracteriza por comprender una serie de reacciones, como sigue:

35 Primero, un policarbonato no cristalino de peso molecular promedio en peso comprendido entre 1.500 y 30.000 g/mol se disuelve en un disolvente [etapa (a)]. El policarbonato no cristalino se selecciona preferentemente de entre los preparados mediante polimerización interfacial, por reacción de intercambio de éster entre un dialquil(aril)carbonato y un compuesto aromático hidroxílico o mediante una reacción de intercambio de éster y una reacción de condensación.

40 Además, el policarbonato no cristalino es preferentemente un policarbonato lineal, un policarbonato ramificado que comprende monómeros multifuncionales en una cantidad comprendida entre 0,1 y 5% en peso del total de monómero (forma de policarbonato ramificado o policarbonato entrelazado), o una mezcla de los mismos.

45 El disolvente utilizado en la preparación de la disolución de policarbonato no cristalino es preferentemente clo-
 ruro de metileno, cloroformo, tetrahidrofurano, metacresol, ciclohexano, dioxano, dimetilfomaldehído, piridina o una mezcla de los mismos.

50 Además, la concentración de la disolución de policarbonato está preferentemente comprendida entre el 5,0 y el 50,0% en peso y más preferentemente entre el 10,0 y el 30,0% en peso. Si la concentración de la disolución de policarbonato es inferior al 5,0% en peso, el policarbonato preparado no se puede utilizar para preparar una resina de policarbonato de elevado peso molecular y si excede el 50,0% en peso, la viscosidad de la disolución de policarbonato es elevada y por consiguiente la eyección de la pulverización no puede proceder con suavidad.

55 A continuación, la disolución de policarbonato preparada en la etapa (a) se transfiere a una cámara de secado y se rocía a través de una tobera [etapa (b)]. Preferentemente se puede utilizar tanto un procedimiento de pulverización utilizando una tobera de presión como un procedimiento de inyección de gas a presión elevada por separado en una tobera neumática.

La tobera utilizada en la etapa (b) es preferentemente una tobera a presión o una tobera neumática.

60 En el caso de utilizar una tobera a presión, la presión de pulverización está comprendida preferentemente entre 2,0 y 51,0 kgf/cm². Si la presión es inferior a 2,0 kgf/cm², la entrada de la tobera se bloquea fácilmente cuando se rocía la disolución de policarbonato y si la presión de pulverización excede los 51,0 kgf/cm² la cantidad de disolución de policarbonato que se rocía es superior a la cantidad que se puede evaporar en la siguiente etapa [etapa (c)], de modo que el contenido de disolvente que queda sin evaporar es excesivo y por consiguiente no es preferible.

65 En el caso de utilizar una tobera neumática, la velocidad de inyección del gas comprimido está preferentemente comprendida entre 200 y 800 l/hora, y más particularmente entre 300 y 800 l/hora. Si la velocidad de inyección de gas comprimido es inferior a 200 l/hora, el contenido de disolvente que no se evapora aumenta dentro de las partículas de

ES 2 305 485 T3

policarbonato producidas, y si la velocidad de inyección de gas comprimido excede los 800 l/hora, la mayoría de las partículas cristalinas que se producen se convierten en un polvo fino con un diámetro inferior a 80 μm y el grado de cristalización se hace inferior al 5%.

5 A continuación, la disolución pulverizada se pone en contacto con un gas a temperatura elevada con el fin de evaporar el disolvente, obteniendo así un policarbonato cristalino [etapa (c)].

10 El gas a temperatura elevada preferentemente se hace fluir en una dirección opuesta a la de eyección de la pulverización. Si la dirección de flujo del gas a temperatura elevada es la misma que la dirección de pulverización de policarbonato y la dirección de flujo de las partículas, la velocidad de evaporación del disolvente es elevada y por consiguiente el grado de cristalización de las partículas de policarbonato producidas decrece sustancialmente.

15 La preparación de policarbonato cristalino utilizando el procedimiento de cristalización por pulverización permite conducir simultáneamente la cristalización y el secado de un policarbonato y en consecuencia tiene las ventajas de que el procedimiento de reacción es simple y se pueden ahorrar gastos de producción.

20 El gas utilizado en la evaporación de la disolución de policarbonato es preferentemente nitrógeno, aire, dióxido de carbono, o una mezcla de los mismos. La temperatura del gas está preferentemente comprendida entre 40° y 250°C, a la que el disolvente en la disolución de policarbonato se puede evaporar suficientemente y más preferentemente comprendida entre 60° y 150°C.

25 Si la temperatura del gas a temperatura elevada es inferior a 40°C, la velocidad de evaporación del disolvente es lenta y no se evapora suficientemente y en consecuencia no se puede aplicar inmediatamente a la polimerización en fase sólida sin un procedimiento de secado adicional, y si excede los 250°C, la velocidad de evaporación del disolvente es demasiado rápida y en consecuencia el grado de cristalización es bajo, por lo que es difícil aplicarlo inmediatamente a la polimerización en estado sólido, que es el procedimiento de preparación de resina de policarbonato de elevado peso molecular de la presente invención.

30 El diámetro medio de las partículas de policarbonato cristalino que quedan después de la evaporación del disolvente está comprendido preferentemente entre 80 y 3.000 μm , y la oscilación (en el tamaño de) las partículas de policarbonato es preferentemente del 20%.

35 Si el diámetro de las partículas de policarbonato preparadas mediante el procedimiento de cristalización por pulverización es inferior a 80 μm o superior a 3.000 μm , el grado de cristalización del policarbonato es demasiado bajo y elevado y no es adecuado para la entrada de nitrógeno o las condiciones de presión reducida durante la polimerización en estado sólido.

40 Además, si la oscilación en el diámetro de las partículas del policarbonato cristalino que queda después de la evaporación del disolvente excede el 20%, las propiedades físicas del policarbonato cristalino se deterioran.

45 Las partículas de policarbonato preparadas según el procedimiento de la presente invención anteriormente descrito tienen un tamaño de partícula uniforme y una distribución uniforme de tamaños de partícula dentro de una pequeña oscilación, y en consecuencia son adecuadas para la siguiente polimerización en estado sólido, y en consecuencia, permiten la preparación de resina de policarbonato de elevado peso molecular con un bajo costo sin necesitar pulverización.

El procedimiento de preparación del policarbonato cristalino de la presente invención se describirá con más detalle en referencia a la Figura 1.

50 Se agita un policarbonato no cristalino en un baño de disolución (1) lleno de disolvente y se disuelve.

55 A continuación, se transfiere la disolución de policarbonato a una cámara de secado (3) mediante la tubería (2) y a la vez, se inyecta un gas comprimido tal como nitrógeno en la cámara de secado (3) mediante una tubería de inyección para gas comprimido (4) y a continuación la disolución de policarbonato se rocía mediante una tobera de pulverización (5). La velocidad óptima de inyección de gas comprimido en la tobera oscila según la concentración de la disolución. Si se utiliza una tobera de presión en lugar de una tobera neumática, en lugar de utilizar gas comprimido, se eleva la presión de inyección del policarbonato sobre 2,0 kgf/cm² y a continuación se rocía.

60 El gas a temperatura elevada se inyecta en la cámara de secado (3) mediante la tubería de inyección de gas a temperatura elevada (6) en una dirección opuesta a la de la pulverización de disolución de policarbonato con el fin de evaporar el disolvente en la disolución de policarbonato. El disolvente evaporado y el gas a temperatura elevada se separan en disolvente en estado líquido y gas y a continuación el disolvente se refluye en un baño de disolución (1) y el gas se calienta de nuevo y a continuación se introduce en la cámara de secado (3).

65 El policarbonato cristalino se aglomera en una cámara de aglomeración para policarbonato cristalino (7) y el policarbonato no cristalino que no se cristaliza se aglomera en un ciclón de aglomeración para policarbonato no cristalino (8).

ES 2 305 485 T3

Además, la presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de una resina de policarbonato de elevado peso molecular con un peso molecular promedio en peso comprendido entre 35.000 y 200.000 g/mol mediante la polimerización en estado sólido de policarbonato cristalino preparado con el procedimiento anterior.

La resina de policarbonato de elevado peso molecular de la presente invención preparada según el procedimiento anterior tiene preferentemente un peso molecular comprendido entre 35.000 y 200.000 g/mol. Si el peso molecular de la resina de policarbonato de elevado peso molecular es inferior a 35.000 g/mol o superior a 200.000 g/mol, no se puede utilizar preferentemente para inyección y extrusión.

Existen dos tipos de procedimientos de polimerización en estado sólido. Uno de ellos consiste en inyectar policarbonato cristalino en un reactor de polimerización en estado sólido e inyectar en él nitrógeno continuamente y el otro consiste en preparar una resina de policarbonato de elevado peso molecular con un peso molecular promedio en peso comprendido entre 35.000 y 200.000 g/mol mediante polimerización en estado sólido a la vez que se eliminan los productos de reacción secundarios a una presión reducida comprendida entre 0 y 50 mm Hg y más preferentemente entre 0 y 20 mm Hg.

El policarbonato cristalino se utiliza sin una etapa separada de pulverización y secado. La polimerización en estado sólido procede a una temperatura isoterma o elevada de modo que la temperatura de polimerización en estado sólido (T_p) pueda satisfacer la siguiente fórmula I (T_m = temperatura de fusión)

Fórmula I

$$T_m - 50 \leq T_p \leq T_m$$

La resina de policarbonato preparada mediante las etapas anteriores es de un peso molecular promedio en peso comprendido entre 35.000 y 200.000 g/mol y se puede utilizar preferentemente para inyección y extrusión.

Además, en el caso de una polimerización en estado sólido del policarbonato cristalino preparado mediante el procedimiento de cristalización anterior, el índice de polidispersión aumenta entre un 15% y 25% en comparación con el valor antes de la polimerización en estado sólido. Por otra parte, en el caso de la polimerización en estado sólido utilizando policarbonato cristalino preparado mediante la presente invención, el tamaño de partícula y el grado de cristalización fueron uniformes y el incremento del índice de polidispersión después de la polimerización en estado sólido estuvo comprendido en un 5,5% y por consiguiente disminuyó notablemente en comparación con la forma de cristalización anterior y por consiguiente se puede preparar una resina de policarbonato de elevado peso molecular con peso molecular y propiedades físicas uniformes.

Tal como se describió anteriormente, el procedimiento de cristalización de policarbonatos no cristalinos de la presente invención permite la polimerización en estado sólido sin una etapa independiente de pulverización y en consecuencia se puede producir en grandes cantidades y a bajo coste y en un corto tiempo una resina de policarbonato de elevado peso molecular con una distribución estrecha de pesos moleculares y propiedades físicas uniformes que se puede aplicar a inyección y extrusión.

La siguiente es otra forma de realización de la presente invención, un procedimiento de preparación de policarbonatos de elevado peso molecular realizando a la vez la cristalización y la polimerización en estado sólido.

Los inventores descubrieron, durante el estudio de un procedimiento capaz de incrementar considerablemente el peso molecular de los policarbonatos en un corto tiempo y de acortar notablemente el proceso de preparación, que como consecuencia de la eliminación del dialquil(aril)carbonato no reaccionado y los productos secundarios de bajo grado de polimerización inferior a 3 mediante la policondensación en fundido en la que tiene lugar una continua reacción de intercambio de éster entre un dialquil(aril)carbonato y un compuesto hidroxiaromático y una polimerización condensación, que la proporción molar de arilcarbonato a grupo terminal total se redujo a aproximadamente a entre aproximadamente el 50,0 y el 50,2%, y que en la siguiente etapa de polimerización en estado sólido, se podía producir en un corto tiempo una resina de policarbonato de peso molecular promedio en peso comprendido entre 35.000 y 200.000 g/mol.

Además, según el procedimiento de la presente invención, la cristalización y polimerización en estado sólido tienen lugar al mismo tiempo en un reactor en estado sin un procedimiento independiente de cristalización y por consiguiente el procedimiento de preparación se reduce notablemente. Además, los inventores descubrieron que las propiedades físicas del producto final de policarbonato de elevado peso molecular, tales como la cristalinidad y el peso molecular se hicieron muy uniformes al introducir el procedimiento de cristalización por pulverización mediante una tobera en la parte superior del reactor de polimerización en estado sólido. La presente invención se basa en el descubrimiento anterior.

El procedimiento de preparación de resina de policarbonato de elevado peso molecular de la presente invención está caracterizado porque comprende una serie de reacciones, como sigue:

ES 2 305 485 T3

Primero, se prepara un policarbonato no cristalino de peso molecular promedio en peso comprendido entre 1.500 y 30.000 g/mol mediante policondensación en fundido de un dialquil(aril)carbonato y un compuesto hidroxiaromático en presencia de un catalizador [etapa (a)].

5 La reacción de policondensación en fundido de la etapa (a) está caracterizada porque la reacción de intercambio de éster y la reacción de condensación tienen lugar continuamente.

En primer lugar, se mezclan el dialquil(aril)carbonato y el compuesto hidroxiaromático en una proporción comprendida entre 1:1 y 1,1:1 y a continuación se funden en una cámara de fundido que se mantiene a entre 150° y 200°C
10 bajo una atmósfera de nitrógeno, con temperatura creciente.

En la reacción de policondensación en fundido de la etapa (a), resulta preferida una proporción de mezcla de dialquil(aril)carbonato y compuesto hidroxiaromático comprendida entre 1:1 y 1,1:1. Si la proporción molar de dialquil(aril)carbonato a compuesto hidroxiaromático está fuera del intervalo molar comprendido entre 1:1 y 1,1:1, el peso
15 molecular del policarbonato que se produce es bajo o la reacción puede terminarse prematuramente.

Después del mezclado, se alimentan los materiales en un reactor con agitación cuya chaqueta térmica se mantiene a entre 180° y 250°C. Con el fin de evitar que los reactivos a temperatura elevada se pongan en contacto con el oxígeno, se sustituye el aire del reactor por nitrógeno.
20

Después de la inyección de los materiales de reacción, se inicia la reacción mediante la inyección de un catalizador para la reacción de intercambio de éster. Una vez iniciada la reacción a presión atmosférica o a una presión superior, bajo una atmósfera de nitrógeno, los productos secundarios tales como el fenol, que se producen durante la reacción se eliminan mediante evaporación a una presión reducida comprendida entre 1 y 100 mm Hg.
25

Debido a que el dialquil(aril)carbonato, que es el material de reacción, se puede evaporar con los productos secundarios de la reacción que se evaporan, se condensa en una columna de reflujo unida al reactor y se reenvía al reactor y solamente los productos secundarios que no se licuan en la columna de reflujo se condensan en un condensador y se eliminan descargándolos al exterior del reactor.
30

Los productos de la reacción anterior se transfieren al siguiente reactor, un reactor de condensación, en el que el dialquil(aril)carbonato no reaccionado y los productos de reacción secundarios de bajo grado de polimerización inferior a 3 y los nuevos productos secundarios tales como el fenol que se generan de nuevo durante la reacción se eliminan mediante la temperatura elevada, las condiciones de presión reducida o se eliminan en un corto tiempo mediante la inyección de nitrógeno a presión ambiental, para así preparar un policarbonato no cristalino de peso molecular algo incrementado en comparación los productos iniciales.
35

La temperatura de reacción está preferentemente comprendida entre 180° y 400°C y más preferentemente entre 200° y 350°C. El dialquil(aril)carbonato que permanece sin reaccionar, los productos de reacción secundarios de grado de polimerización inferior a 3 y el fenol, que es un producto secundario recientemente generado, se pueden eliminar a las anteriores temperaturas elevadas y presión reducida comprendida entre 0 y 50 mm Hg y más preferentemente a una presión reducida comprendida entre 0 y 20 mm Hg, o se pueden eliminar mediante la inyección de nitrógeno en lugar de utilizar presión reducida.
40

La cantidad de nitrógeno que se debe inyectar está comprendida preferentemente entre 0,1 Nm³/kg-h o más. Si la cantidad de nitrógeno que se inyecta es inferior a 0,1 Nm³/kg-h, se dificulta la eliminación de los productos de reacción secundarios.
45

En el procedimiento anterior, además del producto secundario fenol recientemente generado, los productos secundarios de grado de polimerización inferior a 3 y el dialquil(aril)carbonato que no participa en la reacción debido a su temperatura de ebullición relativamente baja se descargan al exterior del reactor mediante evaporación junto con el fenol. Dicho fenómeno tiene un efecto sobre la aceleración del incremento del peso molecular del policarbonato en la polimerización en estado sólido en comparación con los procedimientos anteriores (patente US n°. 4.948.871 y US n°. 5.214.073).
50

En los procedimientos convencionales, el diarilcarbonato que se utiliza en exceso en la etapa inicial de reacción y los productos secundarios de grado de polimerización inferior a 3 no se eliminan antes de la polimerización en estado sólido, en contraste con la presente invención, y la diferencia en proporción molar entre un grupo hidroxiaromático y arilcarbonato en el extremo del prepolímero generado incrementa según el incremento en peso molecular del prepolímero y en consecuencia, lleva un largo tiempo preparar un policarbonato de elevado peso molecular en la siguiente polimerización en estado sólido.
55

Es decir, a medida que el peso molecular del prepolímero aumenta, el arilpolicarbonato del grupo terminal se encuentra presente en una cantidad progresivamente excesiva, tal como indica la siguiente fórmula 2, y en consecuencia esto tiene un efecto adverso en el incremento del peso molecular.
60

ES 2 305 485 T3

Fórmula 2

Cuando $2.000 \leq M_w \leq 5.000$, $50 < X \leq 100$

Cuando $5.000 \leq M_w \leq 20.000$, $0,002 M_w + 40 \leq X \leq 100$

(en la que M_w es el peso molecular del prepolímero y X es la proporción molar de arilcarbonato contenido en el grupo terminal total).

La etapa (a) de reacción de policondensación en fundido se realiza preferentemente en un reactor en el que se encuentran continuamente conectados un reactor con agitación provisto de una columna de reflujo y un condensador y un reactor de condensación ordinario tal como un reactor de disco giratorio, un reactor de jaula rotatorio o un reactor de película fina.

Como dialquil(aril)carbonato se puede utilizar preferentemente difenil-carbonato, bis-clorofenil-carbonato, m-cre-sil-carbonato, dinaftil-carbonato, dimetil-carbnato, dicitclohexil-carbonato o una mezcla de los mismos.

También, como el compuesto hidroxiaromático, bis(4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis(4-hidrox-3,5-dibromofenil)-propano, 1,4-dihidrox-3-metil-benceno, bis(4-hidroxifenil)sulfuro o una mezcla de los mismos se puede utilizar preferentemente.

También, como catalizador, resulta preferido un catalizador de metal alcalino, un catalizador a base de nitrógeno, un catalizador ácido, etc. Más particularmente, como catalizadores de metal alcalino, resultan preferidos el hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de litio, carbonato sódico, carbonato potásico, carbonato de litio; como catalizadores a base de nitrógeno son preferibles el hidróxido de tetrametilamonio $[(CH_3)_4NOH]$, hidróxido de tetrabutilamonio $[(C_4H_9)_4NOH]$; y como catalizadores ácidos son preferibles el ácido bórico, ácido fosfórico, etc.

A continuación, el policarbonato no cristalino se disuelve en un disolvente con el fin de preparar una disolución de policarbonato no cristalino [etapa (b)].

Tal como se muestra en la Figura 3, el fundido o el policarbonato no cristalino en estado sólido de peso molecular promedio en peso comprendido entre 1.500 y 30.000 g/mol preparado en la etapa (a) anterior se disuelve con agitación en un baño de disolución lleno de un disolvente.

Como el disolvente se puede utilizar cloruro de metileno, cloroformo, tetrahidrofurano, metacresol, ciclohexano, dioxano, dimetilformaldehido, piridina y la temperatura del baño de disolvente es la temperatura ambiente y en consecuencia no se calienta o enfría con el fin de controlar la temperatura. El disolvente que se evapora en el baño de disolvente se condensa en una columna de reflujo unida a éste y se refluje en el baño de disolución. La concentración de la disolución de policarbonato disuelto está preferentemente comprendida entre el 5,0 y el 50,0% en peso y más preferentemente entre el 10,0 y el 30,0% en peso.

A continuación, la disolución de policarbonato no cristalino se transfiere a un reactor de polimerización en estado sólido y de acuerdo con un procedimiento intensivo de polimerización en estado sólido para realizar la cristalización y la polimerización simultáneamente, se prepara un policarbonato de elevado peso molecular con un peso molecular promedio en peso comprendido entre 35.000 y 200.000 g/mol en la etapa (c).

Tal como se indica en la Figura 2, la disolución de policarbonato en el baño de disolución (101) se transfiere a la parte superior de un reactor de polimerización en estado sólido (105), en el que se rocía mediante la tobera de pulverización (104) en la parte de pulverización y secado, el disolvente se evapora mediante nitrógeno a temperatura elevada que fluye en dirección opuestas y el policarbonato cristalino en forma de partículas se recoge en la cámara de polimerización en la parte inferior del reactor, donde la polimerización en estado sólido continúa.

Como forma de tobera utilizada en la parte superior del reactor de polimerización en estado sólido, se prefiere una tobera de presión y una tobera neumática. Con el fin de ajustar el tamaño y la cristalinidad de las partículas de policarbonato cristalino recogidas en la cámara de polimerización, para la polimerización en estado sólido, en el caso de una tobera neumática, se optimizan la velocidad de flujo del nitrógeno comprimido, la temperatura de la cámara de secado y la velocidad de inyección de la disolución de policarbonato en la tobera.

La velocidad de flujo del nitrógeno comprimido está comprendida preferentemente entre 200 y 800 l/hora, y más preferentemente entre 300 y 600 l/hora. Si la velocidad de flujo del nitrógeno comprimido es superior a los 800 l/hora, la mayoría de las partículas cristalinas que se secan se convierten en un polvo fino con un diámetro inferior a $80 \mu m$ y se recogen en un ciclón y el grado de cristalización es inferior al 5%. Además, si la velocidad del nitrógeno comprimido es inferior a 200 l/hora, el contenido en disolvente que no se evapora en las partículas cristalinas producidas aumenta considerablemente.

ES 2 305 485 T3

La tobera de presión permite controlar el tamaño de las partículas y el grado de cristalización mediante el control de la presión de la disolución. La temperatura de la pulverización y de la cámara de secado se pueden controlar mediante el ajuste de la longitud del equipo de control térmico a través del cual pasa el nitrógeno a temperatura elevada y está preferentemente comprendida entre 40° y 250°C y más preferentemente entre 60° y 150°C. Si la temperatura está fuera de este intervalo de temperaturas, la velocidad de evaporación del disolvente no es adecuada y en consecuencia el grado de cristalización es demasiado bajo o se eleva el contenido en disolvente y como consecuencia es difícil aplicarlo inmediatamente a la polimerización en estado sólido.

La velocidad óptima de inyección de la disolución de policarbonato en la tobera depende de la concentración de la disolución. En consecuencia, el tamaño de las partículas de policarbonato cristalino que se recoge en la cámara de polimerización está preferentemente comprendido entre 80 y 3.000 μm y la oscilación en el tamaño de partícula está preferentemente en el 20%. Las partículas de policarbonato de diámetro inferior a 80 μm no solamente poseen un grado de cristalización bajo, sino que además no son adecuadas para las condiciones de admisión de nitrógeno en la cámara de polimerización y en consecuencia, se reciclan en el baño de disolución después de haber sido recogidas en el ciclón.

Además, resulta preferido que el índice de polidispersión de la resina de policarbonato de elevado peso molecular producida en la etapa (c) anterior sea inferior a 2,5 y que su velocidad de incremento esté dentro del 10% en comparación con el valor antes de la polimerización en estado sólido.

En contraste con los procedimientos convencionales descritos anteriormente, en la presente invención, el dialquil(aril)carbonato que se admite en cantidades algo excesivas durante la reacción inicial y que permanece después de terminar la reacción y los productos secundarios con un grado de polimerización inferior a 3, se eliminan antes de la polimerización en estado sólido. En consecuencia, el grado de polimerización se puede describir mediante la fórmula 3:

Fórmula 3

$$X_n = \{1 + r\} \text{ sobre } \{1 + r - 2rp\}$$

(en la que X_n es el grado de polimerización; r es la proporción molar de un grupo hidroxilo de un compuesto aromático en relación a un grupo dialquil(aril)carbonato en la disolución de policarbonato no cristalino y p es la extensión de la reacción de polimerización).

Si la extensión de la reacción, p , tiene un valor de 1,0, la fórmula anterior 3 se puede representar mediante la fórmula 4, en la que el grado de polimerización se puede maximizar en un corto período de tiempo r para obtener un valor próximo a 1,0.

Fórmula 4

$$X_n = \{1 + r\} \text{ sobre } \{1 - r\}$$

(en la que X_n es el grado de polimerización, r es la proporción molar de un grupo hidroxilo de compuesto aromático en relación a un grupo dialquil(aril)carbonato en la disolución de policarbonato no cristalino).

En la presente invención, el valor de r se controla específicamente dentro del ámbito de la fórmula 5 siguiente mediante el procedimiento de policondensación en fundido y así, se logra en un corto tiempo el máximo grado de polimerización en la polimerización en estado sólido.

Fórmula 5

$$0.99.1 \leq r \leq 1.000$$

(r es la proporción molar de un grupo hidroxilo de compuesto aromático en relación a un grupo dialquil(aril)carbonato en la disolución de policarbonato no cristalino).

Por ejemplo, el tiempo convencional de la polimerización en estado sólido necesario con el fin de preparar policarbonatos de elevado peso molecular con un peso molecular de 40.000 es de 8 horas o más, mientras que el tiempo de la polimerización estado sólido de la presente invención es de 1,5 horas y en consecuencia, la presente invención tiene el efecto de reducir el tiempo por un factor de 5.

Las partículas de policarbonato que se recogen en la cámara de polimerización se convierten en un policarbonato cristalino de elevado peso molecular de peso molecular promedio en peso comprendido entre 35.000 y 200.000 g/mol mediante la polimerización en estado sólido en un período de tiempo corto.

ES 2 305 485 T3

Con el fin de eliminar eficazmente los productos de reacción secundarios, se inyecta continuamente nitrógeno a una temperatura elevada mediante un distribuidor en la parte inferior de la cámara de polimerización. La temperatura del nitrógeno se controla preferentemente para que sea igual a la temperatura de la cámara de polimerización. La temperatura de la cámara de polimerización se controla en condiciones isotérmicas o de elevada temperatura utilizando una chaqueta exterior al pozo, de modo que satisfaga la siguiente Fórmula 1, por la que procede la polimerización en estado sólido.

Fórmula 1

$$T_m - 50 \leq T_p \leq T_m$$

(en la que T_p es una temperatura de polimerización en estado sólido y T_m es la temperatura de fusión del policarbonato no cristalino).

La resina de policarbonato preparada mediante el procedimiento anterior se obtiene en la parte inferior de la cámara de polimerización después de un cierto tiempo de residencia dependiente del peso molecular elevado deseado. El peso molecular promedio en peso del policarbonato de elevado peso molecular producido está comprendido entre 35.000 y 200.000 g/mol y se puede utilizar para inyección y extrusión.

La presente invención no necesita un aparato de cristalización aparte, en contraste con los procedimientos convencionales de polimerización en estado sólido y tiene además las ventajas de excluir los procedimientos de pulverización (particularización) y secado necesarios en los procedimientos convencionales.

Además, el policarbonato de elevado peso molecular preparado mediante los procedimientos convencionales tiene una proporción elevada de Índice de polidispersión comprendido entre el 15 y el 25% en comparación con el valor antes de la polimerización en estado sólido, mientras que el policarbonato de elevado peso molecular preparado mediante la presente invención tiene una proporción incrementada de únicamente el 5,5% en comparación con el valor antes de la polimerización en estado sólido debido a que el procedimiento de cristalización en el reactor de polimerización en estado sólido se realiza mediante cristalización por pulverización- se redujo a $\frac{1}{4}$ en comparación con los procedimientos convencionales- y por consiguiente, se puede preparar una resina de policarbonato de elevado peso molecular de peso molecular y propiedades físicas uniformes.

Los Ejemplos y Ejemplos Comparativos siguientes se proporcionan únicamente con el fin de describir la presente invención con mayor claridad.

Ejemplo 1

Preparación de policarbonato cristalino

Después de que un policarbonato no cristalino con un peso molecular promedio en peso de 8.840 g/mol (Índice de polidispersión, PDI = 1,84), preparado mediante una reacción de intercambio de éster entre el bisfenol A y difenilcarbonato, se disolviese en un baño de disolución de 2 l utilizando cloroformo como disolvente, con el fin de preparar una disolución al 20% en peso, la disolución preparada se pulverizó en la parte superior de una cámara de secado a la vez que se inyectó en esta nitrógeno a 120°C y velocidad de 300 l/hora mediante una tobera en la parte inferior de la cámara de secado, tal como se indica en la Figura 1, con el fin de evaporar todo el disolvente y de este modo producir un policarbonato cristalino en forma de partículas secas en la parte inferior de la cámara de secado.

Tanto el disolvente evaporado como el nitrógeno a temperatura elevada del proceso anterior pasaron a través de un ciclón unido al lado de la porción superior y se separaron en un disolvente en estado líquido y nitrógeno en estado gaseoso mediante un condensador y a continuación el disolvente se recicló al baño de disolución y el nitrógeno se recicló a la cámara de secado mediante un compresor. En la cámara de secado, se pueden obtener pequeñas cantidades de partículas con un diámetro inferior a 80 μm y muy baja cristalinidad (dentro del 10%) que se recogieron en el ciclón en la parte superior y se reciclaron al baño de disolución. De acuerdo con el resultado del análisis, mediante microscopio electrónico y análisis de imagen, del policarbonato cristalino obtenido de la parte inferior de la cámara de secado, el diámetro medio fue de $300 \pm 27 \mu\text{m}$ y el tamaño de partícula fue uniforme, de modo que una pulverización a parte para la polimerización en estado sólido no fue necesaria. Además, como resultado de la determinación utilizando un calorímetro diferencial de rastreo, el grado de cristalización fue del 26,5% y el punto de fusión del 221,56°C.

Preparación de una resina de policarbonato cristalino de elevado peso molecular

El policarbonato cristalino preparado anteriormente se inyectó en el reactor de polimerización en estado sólido sin un procedimiento adicional de pulverización y secado y se realizó la reacción de polimerización en estado sólido en condiciones isotérmicas a 200°C a la vez que se inyectó nitrógeno continuamente a una velocidad de 3 l/hora x minuto. Como resultado, después de una reacción durante 15 horas, obtuvo una resina de policarbonato de elevado peso molecular con un peso molecular promedio en peso fue de 31.751 g/mol y el Índice de polidispersión fue de 1,94.

ES 2 305 485 T3

Ejemplo 2

Preparación de policarbonato cristalino

5 Se preparó un policarbonato cristalino utilizando el mismo procedimiento que se utilizó en el Ejemplo 1, excepto que el policarbonato no cristalino que se utilizó en la cristalización se preparó mediante la reacción de intercambio de éster y la reacción de condensación y el peso molecular fue de 24.000 g/mol (Índice de polidispersión, PDI = 1,92) y la velocidad de flujo de nitrógeno que se administró desde la tobera fue de 400 l/hora.

10 Como resultado, el diámetro medio de las partículas de policarbonato cristalino fue de $350 \pm 31 \mu\text{m}$, y el tamaño de partícula fue uniforme de modo que no fue necesaria una pulverización adicional. Además, según el resultado de las determinaciones realizadas utilizando un calorímetro diferencial de rastreo, el grado de cristalización fue del 37,5% y el punto de fusión fue de $225,74^\circ\text{C}$.

Preparación de resina de policarbonato cristalino de elevado peso molecular

Se preparó mediante polimerización en estado sólido del policarbonato cristalino preparado anteriormente según el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 una resina de policarbonato de elevado peso molecular cuyo peso molecular medio fue de 101.751 g/mol y el Índice de polidispersión fue de 2,01.

Ejemplo Comparativo 1

Preparación de policarbonato cristalino

25 Un policarbonato no cristalino de peso molecular promedio en peso 6.951 g/mol (Índice de polidispersión, PDI = 1,88) preparado mediante la reacción de intercambio de éster entre bisfenol A y difenilcarbonato, se disolvió en cloroformo para que su concentración fuese de 0,1 g/ml y se obtuvo un policarbonato cristalino en polvo como precipitado utilizando metanol como no-disolvente en una cantidad del 200% de la disolución preparada.

30 El diámetro medio del policarbonato cristalino anterior fue de $550 \mu\text{m}$ y una gran proporción del mismo estuvo en forma de grumos de 10 mm de diámetro y por consiguiente fue necesario pulverizar para la polimerización en estado sólido. En consecuencia, el diámetro de las partículas pulverizadas fue de $150 \pm 22 \mu\text{m}$ y el grado de cristalización fue del 26,1% tal como se determinó mediante un calorímetro diferencial de rastreo.

Preparación de resina de policarbonato cristalino de elevado peso molecular

Se preparó una resina de policarbonato de elevado peso molecular cuyo peso molecular promedio en peso fue de 30.072 g/mol, Índice de polidispersión 2,26 y distribución de pesos moleculares sustancialmente ampliada, mediante polimerización en estado sólido del policarbonato cristalino preparado anteriormente según el mismo procedimiento del Ejemplo 1.

Ejemplo Comparativo 2

Preparación de policarbonato cristalino

50 Se preparó un policarbonato cristalino utilizando el mismo procedimiento que el utilizado en el Ejemplo Comparativo 1, excepto que en la cristalización se utilizó un policarbonato no cristalino preparado mediante la reacción de intercambio de éster y la reacción de polimerización por condensación, el peso molecular fue de 24.000 g/mol (Índice de Polidispersión, PDI = 1,92).

55 El diámetro medio del policarbonato cristalino anterior fue $590 \mu\text{m}$ y una gran proporción estuvo en forma de grumos de un diámetro superior a 10 mm y por consiguiente fue necesaria su pulverización para la polimerización en estado sólido. En consecuencia, el diámetro de las partículas pulverizadas fue de $200 \pm 18 \mu\text{m}$ y el grado de cristalización fue del 21,1% según se determinó mediante un calorímetro diferencial de rastreo.

Preparación de resina de policarbonato cristalino de elevado peso molecular

60 Mediante el procedimiento de polimerización en estado sólido del policarbonato cristalino preparado anteriormente según el mismo procedimiento del Ejemplo 1 se preparó una resina de policarbonato de elevado peso molecular con un peso molecular promedio en peso de 92.700 g/mol e Índice de polidispersión de 2,49 y elevada dispersión de pesos moleculares.

65 Mediante la comparación del Ejemplo 1 anterior y también el Ejemplo 2 y los Ejemplos Comparativos 1 y 2, se puede observar que como resultado de la preparación de policarbonatos cristalinos mediante la optimización de la velocidad de flujo del nitrógeno a presión elevada, la temperatura de la cámara de secado y la velocidad de inyección de

ES 2 305 485 T3

la disolución de policarbonato en la tobera, mediante el procedimiento de cristalización por pulverización de policarbonatos no cristalinos según la presente invención el policarbonato cristalino preparado tuvo un grado de cristalización comprendido entre el 20% y el 30%, que es adecuado para la polimerización en estado sólido. Además, en contraste con los resultados anteriores, el tamaño de las partículas mostró una distribución muy estrecha comprendida entre los valores de 80 y 3.000 μm con un intervalo de oscilación inferior al 10%, resultante del control de las condiciones de pulverización sin pulverización.

Además, como resultado de la polimerización en estado sólido de la invención, el procedimiento de secado y pulverización se pudieron excluir y en consecuencia se pudieron ahorrar cantidades sustanciales de tiempo de procesado y coste de operación después de la etapa de cristalización y el peso molecular promedio en peso de la resina de policarbonato de elevado peso molecular producida se pudo elevar a un máximo de 101.751 g/mol después de reaccionar en estado sólido durante 15 horas.

Además, el incremento en la proporción del Índice de polidispersión de la resina de policarbonato de elevado peso molecular producida fue de únicamente 5,4% en comparación con el valor antes de la polimerización en estado sólido - no fue más que aproximadamente $\frac{1}{4}$ del 20,9% mostrado en el ejemplo comparativo según el procedimiento anterior.

En consecuencia, se puede observar que la presente invención puede, de antemano, evitar la producción de policarbonatos de calidad pobre con propiedades pobres, que se pueden generar mediante un Índice de polidispersión elevado cuando se producen a escala industrial y es posible producir productos de resinas con pesos moleculares y propiedades uniformes en grandes cantidades de forma estable.

El siguiente es un ejemplo que hace referencia a otra forma de realización de la presente invención, es decir, el procedimiento de preparación de una resina de policarbonato de elevado peso molecular mediante la realización simultánea de la cristalización y la polimerización en estado sólido.

Ejemplo 3

Procedimiento de policondesación en fundido - Preparación de policarbonato no cristalino

Una vez mezclados el difenilcarbonato y el bisfenol A en una proporción de 1,05:1 e inyectados en un reactor bajo una atmósfera de nitrógeno, se hicieron reaccionar a la vez que se agitó a una temperatura de chaqueta de 230°C durante 5 minutos. A continuación, después de una reacción de intercambio de éster entre los reactantes a una presión reducida de 2 mm Hg durante 30 minutos, se transfirieron a un reactor de disco rotatorio, en el que se realizó la reacción de condensación polimerización del policarbonato durante 80 minutos a la vez que se inyectó en ésta gas nitrógeno vigorosamente, con el fin de preparar un policarbonato no cristalino de peso molecular intermedio con un peso molecular promedio en peso de 23.600 g/mol.

Proceso Intensivo de polimerización en estado sólido - Preparación de policarbonato de peso molecular elevado

Después de que el policarbonato no cristalino preparado mediante la anterior policondensación en fundido cuyo peso molecular promedio en peso fue de 23.600 g/mol (Índice de polidispersión, PDI = 1,92) se hubiese disuelto en un baño de disolución de 2 l utilizando cloroformo como disolvente para preparar una disolución al 20%, la disolución preparada se pulverizó en un reactor de polimerización en estado sólido intensiva junto con nitrógeno a temperatura elevada inyectado a una velocidad de flujo de 400 l/hora mediante una tobera, tal como se muestra en la Figura 2, todos los disolventes se evaporaron poniéndolos en contacto con el nitrógeno que se administró por la parte inferior de la cámara de polimerización y a continuación, una vez recogido el policarbonato cristalino en forma de partículas secas en la cámara de polimerización, se realizó la reacción de polimerización en sólido.

El nitrógeno a temperatura elevada de 200°C que se administró por la parte inferior de la cámara de polimerización se enfrió a 120°C mediante el equipo de control térmico y a continuación se puso en contacto con la disolución. Todo el nitrógeno a temperatura elevada y el disolvente evaporado en la cámara de secado pasó a través de un ciclón unido al lado del la porción superior y se separaron en un disolvente en estado líquido y nitrógeno en estado gaseoso mediante un condensador, a continuación el disolvente se recicló de nuevo a al baño de disolución y el nitrógeno se recicló en a la cámara de calentamiento mediante un compresor.

En la cámara de secado, se pudieron obtener pequeñas cantidades de partículas con un diámetro inferior a 80 μm , cuya cristalinidad fue muy baja (dentro del 10%) que se recogieron en el ciclón en el lado de la parte superior y se reciclaron al baño de disolución. Como resultado del análisis mediante microscopía electrónica y el análisis de imagen del policarbonato cristalino que cae en la cámara de polimerización, se encontró que el tamaño medio era de $350 \pm 31 \mu\text{m}$ y que el tamaño de partícula era uniforme. También, como resultado de la determinación mediante un calorímetro diferencial de rastreo se encontró que el grado de cristalización fue de 26,5% y el punto de fusión fue de 221,56°C.

Como resultado del análisis del policarbonato de elevado peso molecular obtenido después de un tiempo de residencia de 15 horas en la cámara de polimerización, se descubrió que su peso molecular promedio en peso fue de 102.800 g/mol y que el Índice de polidispersión era 2,01.

Ejemplo Comparativo 3

Reacción de intercambio de éster- Preparación de prepolímero de policarbonato de bajo peso molecular

Una vez mezclados el difenilcarbonato y el bisfenol A en una proporción molar de 1,05:1 e inyectados en un reactor bajo una atmósfera de nitrógeno, se hicieron reaccionar con agitación a una temperatura de la chaqueta de 230°C durante 5 minutos. A continuación, se preparó un prepolímero de policarbonato no cristalino de bajo peso molecular con un peso molecular promedio en peso de 8.840 g/mol mediante la reacción de intercambio de éster entre los reactivos a una presión reducida de 2 mmHg durante 30 minutos.

Procedimiento de cristalización - Preparación de policarbonato cristalino

Una vez que el policarbonato no cristalino de bajo peso molecular preparado mediante el procedimiento anterior (Índice de polidispersión, PDI = 1,88) se hubiese disuelto en cloroformo a una concentración de 0,1 g/ml, se obtuvo un policarbonato cristalino como un precipitado utilizando metanol como no-disolvente, en una cantidad del 200% de la disolución preparada. El diámetro promedio en peso del policarbonato cristalino anterior fue de 550 μm y una gran proporción del mismo estuvo en forma de grumos con un diámetro superior a 10 mm, por lo que fue necesario pulverizarlos para la polimerización en estado sólido. En consecuencia, el diámetro de las partículas pulverizadas fue de $150 \pm 22 \mu\text{m}$, y el grado de cristalización fue del 26,1% tal como se determinó mediante un calorímetro diferencial de rastreo.

Procedimiento de polimerización en estado sólido - Preparación de policarbonato de elevado peso molecular

Una vez inyectado el policarbonato cristalino preparado anteriormente en un reactor ordinario de estado sólido de tipo cilindro, la polimerización en fase sólida de mismo se realizó en condiciones isotérmicas a 200°C a la vez que se inyectó continuamente nitrógeno a una velocidad de 3l/minuto desde la parte superior del reactor. Como resultado, después de 15 horas, se produjo una resina de policarbonato de elevado peso molecular cuyo peso molecular promedio en peso fue 31.751 g/mol, el Índice de polidispersión fue 2,26 y la distribución de pesos moleculares resultó significativamente incrementada.

A partir del Ejemplo 3 y del Ejemplo Comparativo 3 anteriores, se puede apreciar que el peso molecular promedio en peso del policarbonato cristalino de elevado peso molecular del Ejemplo 3 obtenido mediante policondensación en fundido del policarbonato no cristalino y la polimerización en estado sólido del mismo según la presente invención fue 3,2 veces superior a la del policarbonato cristalino de elevado peso molecular del Ejemplo Comparativo 3 preparado mediante la reacción de intercambio de éster y la reacción de polimerización en estado sólido según el procedimiento anterior (después de la reacción de polimerización en estado sólido durante 15 horas).

Además, el tiempo necesario para la preparación de policarbonatos del mismo peso molecular se redujo en entre 1/3 y 1/5, una resina de policarbonato de elevado peso molecular, superior a 100.000 g/mol, que no se hubiese podido obtener en 15 horas mediante los procedimientos anteriores, se pudo preparar en 15 horas, tal como se observa en la Figura 3 y se pudo preparar en 2 horas una resina de policarbonato de peso molecular promedio en peso 40.000 g/mol.

Además, de la comparación entre el Ejemplo 3 que utiliza el procedimiento intensivo de polimerización en estado sólido y el Ejemplo Comparativo 3 según la técnica anterior que utiliza el procedimiento de cristalización y el procedimiento general de polimerización en estado sólido, se puede observar que el grado de cristalización de las partículas cristalinas que se deben polimerizar en estado sólido en la cámara de polimerización según el procedimiento intensivo de polimerización en estado sólido de policarbonatos no cristalinos de la presente invención fue de entre un 20% y un 30%, que es adecuado para polimerización en estado sólido. A la vez, en contraste con los resultados anteriores mostrados en el Ejemplo Comparativo 3, el tamaño de las partículas de la presente invención demostró una distribución muy estrecha dentro del diámetro medio de entre 80 y 3.000 μm y con un intervalo de oscilación inferior al 10% de acuerdo con las condiciones de la pulverización control, sin pulverización.

Además, debido a que la invención no necesita ni aparato de secado ni aparato de pulverización o un aparato adicional de pulverización o de cristalización que eran necesarios en los procedimientos de la técnica anterior, se puede ahorrar una cantidad sustancial de tiempo de operación y coste de operación y el peso molecular promedio en peso de la resina de policarbonato de elevado peso molecular producida se puede elevar a un máximo de 102.800 g/mol después de 15 horas de reacción en estado sólido. El incremento en la proporción de Índice de polidispersión de la resina de policarbonato de elevado peso molecular producida fue meramente de 4,7% en comparación con el valor antes de la polimerización en estado sólido - no fue más que aproximadamente 1/4 del 20,2% mostrado en el Ejemplo Comparativo 3 según la técnica anterior.

En consecuencia, la presente invención puede, de antemano, evitar que se produzcan policarbonatos de baja calidad con propiedades pobres, que se pueden generar debido a un elevado Índice de polidispersión cuando es producido a escala industrial y es posible producir productos de resina en cantidad con peso molecular y propiedades uniformes de modo estable.

ES 2 305 485 T3

Tal como se describió anteriormente, debido a que el procedimiento de cristalización de un policarbonato no cristalino de la presente invención permite la polimerización en estado sólido sin una etapa de pulverización independiente, es posible producir una resina de policarbonato de elevado peso molecular con una distribución de pesos moleculares estrecha y propiedades uniformes que se puede aplicar a inyección y extrusión en grandes cantidades con un bajo costo y en un corto tiempo.

Además, según otra forma de realización de la presente invención, es decir, el procedimiento de preparación de resina de policarbonato de elevado peso molecular mediante la realización simultánea de la cristalización y la polimerización en estado sólido, es posible preparar eficientemente una cantidad de resina de policarbonato de elevado peso molecular en un corto período de tiempo mediante la realización simultánea de la cristalización y la polimerización en estado sólido de un policarbonato no cristalino, que se prepara mediante una policondensación en fundido, en un reactor de polimerización en estado sólido sin un procedimiento independiente de cristalización, así como maximizar la velocidad de incremento del peso molecular del policarbonato durante la polimerización en estado sólido mediante la optimización de la proporción molar entre los grupos terminales reactivos del policarbonato no cristalino mediante la eliminación de los reactivos no reaccionados y los productos secundarios de bajo peso molecular durante la etapa de policondensación en la que tiene lugar continuamente una reacción de intercambio de éster y una condensación polimerización de corto tiempo.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una resina de policarbonato de elevado peso molecular, que comprende las etapas que consisten en:

a) preparar un policarbonato cristalino, que comprende las etapas que consisten en

disolver un policarbonato amorfo que presenta un peso molecular promedio de 1.500 a 30.000 g/mol en un disolvente;

transferir la disolución de policarbonato preparada en la etapa a) a una cámara de secado y pulverizarla a continuación utilizando una tobera en la cámara de secado, y poner en contacto la disolución pulverizada con un gas a temperatura elevada para evaporar el disolvente; y

b) realizar una polimerización en estado sólido del policarbonato cristalino preparado en la etapa a) para preparar una resina de policarbonato de elevado peso molecular que presenta un peso molecular promedio en peso de 35.000 a 200.000 g/mol.

2. Procedimiento para la preparación de la resina de policarbonato de elevado peso molecular según la reivindicación 1, en el que la polimerización en estado sólido de b) se realiza mediante la inyección del policarbonato cristalino preparado en la etapa a) en un reactor de polimerización en estado sólido y la inyección continua a continuación de nitrógeno en el mismo, o mediante su polimerización mientras se eliminan los productos secundarios de reacción a una presión reducida comprendida de 0 a 6.670 Pa (0 a 50 mm Hg).

3. Procedimiento para la preparación de la resina de policarbonato de elevado peso molecular según la reivindicación 1, en el que la temperatura de la polimerización en estado sólido en la etapa b) satisface la Fórmula 1 siguiente:

Fórmula 1

$$T_m - 50 \leq T_p \leq T_m$$

(en la que T_p es una temperatura de polimerización en estado sólido y T_m es la temperatura de fusión del policarbonato cristalino).

4. Procedimiento para la preparación de la resina de policarbonato de elevado peso molecular según la reivindicación 1, que comprende las etapas siguientes:

en la que el policarbonato amorfo se prepara con una policondensación en fundido de un dialquil(aril)carbonato y

un compuesto hidroxiaromático en presencia de un catalizador; y

la cámara de secado es un reactor de polimerización en estado sólido

y la etapa a) y la etapa b) se realizan simultáneamente.

5. Procedimiento para la preparación de la resina de policarbonato de elevado peso molecular según la reivindicación 4, en el que la policondensación en fundido y la reacción de intercambio de éster y la reacción de condensación tienen lugar continuamente.

6. Procedimiento para la preparación de la resina de policarbonato de elevado peso molecular según la reivindicación 4, en el que en la policondensación en fundido la proporción de mezcla del dialquil(aril)carbonato y del compuesto hidroxiaromático es de 1:1 a 1,1:1.

7. Procedimiento para la preparación de la resina de policarbonato de elevado peso molecular según la reivindicación 4, en el que el dialquil(aril)carbonato se selecciona de entre el grupo constituido por difenil-carbonato, bis-clorofenil-carbonato, m-cresil-carbonato, dinaftil-carbonato, dimetil-carbonato y dicitlohexil-carbonato.

8. Procedimiento para la preparación de la resina de policarbonato de elevado peso molecular según la reivindicación 4, en el que el compuesto hidroxiaromático se selecciona de entre el grupo constituido por bis(4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-3,5-dibromofenil)-propano, 1,4-dihidroxi-3-metil-benceno y bis(4-hidroxifenil)sulfuro.

9. Procedimiento para la preparación de la resina de policarbonato de elevado peso molecular según la reivindicación 4, en el que el catalizador se selecciona de entre el grupo constituido por un catalizador de metal alcalino

ES 2 305 485 T3

seleccionado de entre hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de litio, carbonato sódico, carbonato potásico o carbonato de litio; un catalizador a base de nitrógeno seleccionado de entre hidróxido de tetrametilamonio $[(CH_3)_4NOH]$ o hidróxido de tetrabutylamonio $[(C_4H_9)_4NOH]$ y un catalizador ácido seleccionado de entre ácido bórico y ácido fosfórico.

10. Procedimiento para la preparación de la resina de policarbonato de elevado peso molecular según la reivindicación 4, en el que en la policondensación en fundido de a), el dialquil(aril)carbonato que existe en un estado sin reaccionar y los productos secundarios de reacción de bajo grado de polimerización inferior a 3 se eliminan de 180° a 400°C a una presión reducida de 0 a 6670 Pa (0 a 50 mmHg), o mediante la inyección de nitrógeno a 0,1 Nm³/kg·h o más.

11. Procedimiento para la preparación de la resina de policarbonato de elevado peso molecular según la reivindicación 4, en el que la policondensación en fundido se realiza en un reactor de disco rotatorio, un reactor de jaula rotatoria o un reactor de película delgada.

12. Procedimiento para la preparación de la resina de policarbonato según la reivindicación 4, en el que el policarbonato está contenido en la disolución de policarbonato amorfo de la etapa b) en una cantidad de 5,0 a 50,0% en peso.

13. Procedimiento para la preparación de la resina de policarbonato de elevado peso molecular según la reivindicación 4, en el que se inyecta un gas comprimido a una velocidad de 200 a 800 l/hora desde la parte inferior del reactor.

14. Procedimiento para la preparación de la resina de policarbonato de elevado peso molecular según la reivindicación 4, en el que una temperatura en el reactor de pulverización en estado sólido es de 40° a 250°C.

15. Procedimiento para la preparación de la resina de policarbonato de elevado peso molecular según la reivindicación 4, en el que la tobera es una tobera de presión o una tobera neumática.

16. Procedimiento para la preparación de la resina de policarbonato de elevado peso molecular según la reivindicación 4, en el que el policarbonato cristalino que cae en la parte inferior del reactor de polimerización en estado sólido presenta un diámetro medio de 80 a 3.000 μm y la variación en la distribución de diámetro de partícula es inferior al 20%.

17. Procedimiento para la preparación de la resina de policarbonato de elevado peso molecular según la reivindicación 4, en el que la resina de policarbonato de elevado peso molecular preparada tiene un índice de polidispersión inferior a 2,5 y una velocidad de incremento del índice de polidispersión inferior al 10% en comparación con el valor antes de la polimerización en estado sólido.

18. Procedimiento para la preparación de la resina de policarbonato de elevado peso molecular según la reivindicación 4, en el que el grado de polimerización de la reacción de polimerización en estado sólido satisface la Fórmula 3 siguiente:

Fórmula 3

$$X_n = \{1 + r\} \text{ sobre } \{1 + r - 2rp\}$$

(en la que X_n es el grado de polimerización; r es una proporción molar de un grupo de compuesto hidroxiaromático con respecto a un grupo de dialquil(aril)carbonato en la disolución de policarbonato amorfo, y p es la extensión de la reacción de polimerización).

19. Procedimiento para la preparación de la resina de policarbonato de elevado peso molecular según la reivindicación 4, en el que la temperatura de la polimerización en estado sólido satisface la Fórmula 1 siguiente:

Fórmula 1

$$T_m - 50 \leq T_p \leq T_m$$

(en la que T_p es una temperatura de polimerización en estado sólido y T_m es la temperatura de fusión del policarbonato amorfo).

FIG.1

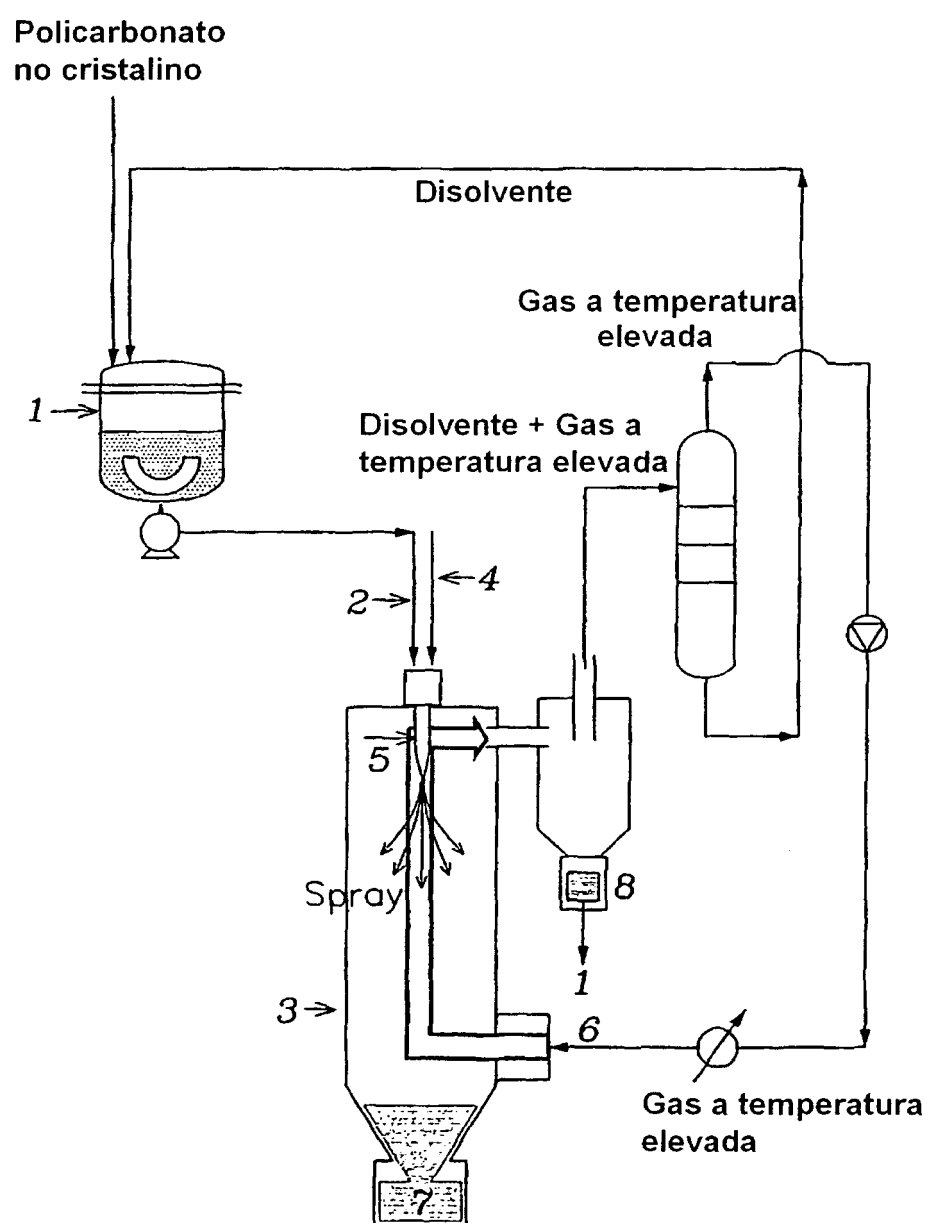


FIG.2

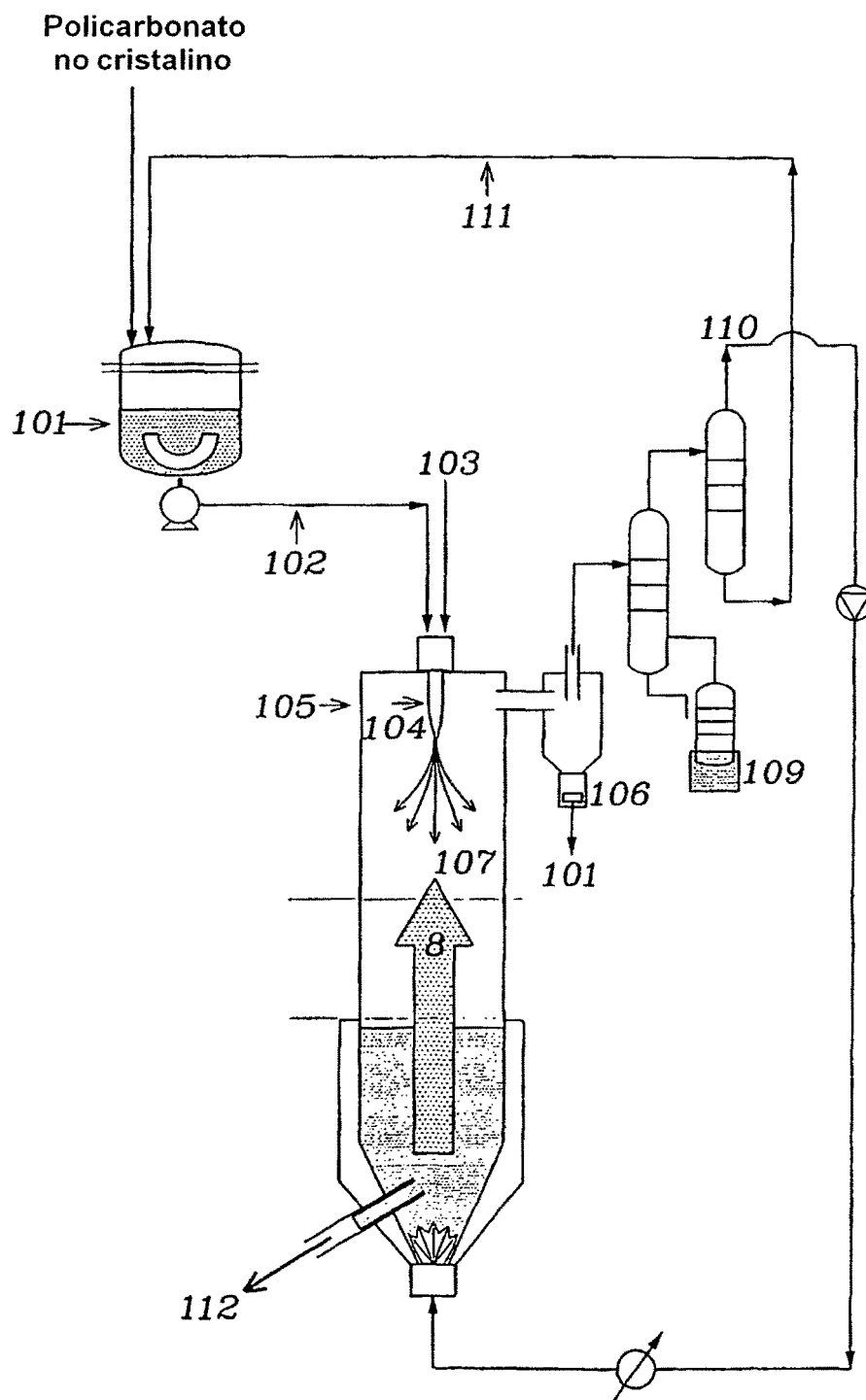


FIG.3

