



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 728**

51 Int. Cl.:
C08G 64/24 (2006.01)
C07C 68/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09001364 .0**
96 Fecha de presentación : **31.01.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2090605**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.08.2009**

54 Título: **Procedimiento para fabricar policarbonatos.**

30 Prioridad: **13.02.2008 DE 10 2008 008 841**
16.08.2008 DE 10 2008 038 031

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.11.2011

73 Titular/es: **BAYER MATERIALSCIENCE AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Heuer, Helmut-Werner y**
Ooms, Pieter

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

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).

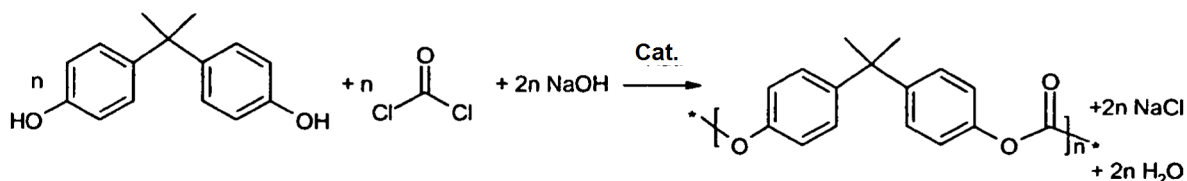
DESCRIPCIÓN

Procedimiento para fabricar policarbonatos

Es objeto de la presente invención un procedimiento para fabricar de manera continua policarbonatos y carbonatos de diarilo según el procedimiento del procedimiento de interfases en el que se realiza tanto la mezcla de la fase orgánica y acuosa como la etapa de oligomerización previa o la formación éster del ácido clorofórmico del compuesto de monoarilo en una bomba especial.

La fabricación de policarbonatos según el procedimiento de interfases ya la ha descrito Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, volumen 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, págs. 33-70; D.C. Prevorsek, B.T. Debona y Y. Kesten, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, New Jersey 07960: "Synthesis of Poly(ester Carbonate) Copolymers" en Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, vol. 18, (1980); págs. 75-90, D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, N. Nouvertne', BAYER AG, "Polycarbonates" en Enciclopedia of Polymer Science and Engineering, volume 11, Second Edition, 1988, S. 651-692 y schließlich von Dres. U. Grigo, K. Kircher y P. R- Müller "Polycarbonate" in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, volumen 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, págs. 118-145.

Además se describe también en los documentos EP-A 0 517 044 o EP-A 520 272 el procedimiento de interfases para fabricar policarbonato:

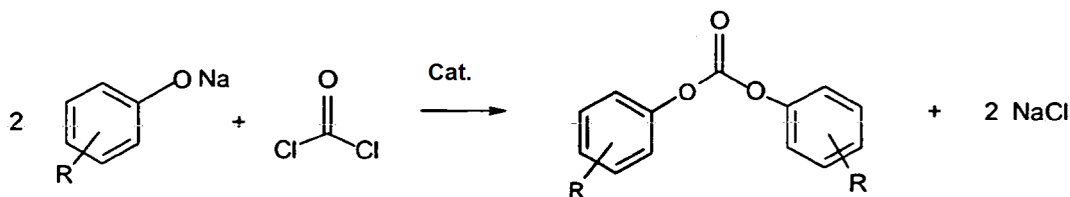


Para fabricar policarbonato según el procedimiento de interfases se realiza la fosgenación de una sal de sodio de un bisfenol dispuesta en solución o suspensión acuosa-alcalina o de una mezcla de distintos bisfenoles en presencia de un disolvente orgánico inerte o mezcla de disolventes, que forma junto a la fase acuosa una segunda fase orgánica. Los oligocarbonatos producidos, que se encuentran principalmente en la fase orgánica, se condensan con ayuda de catalizadores adecuados para dar policarbonatos de alto peso molecular, disueltos en la fase orgánica, pudiéndose controlar el peso molecular mediante interruptores de cadena adecuados (fenoles monofuncionales). La fase orgánica se separa finalmente y se aísla de la misma el policarbonato mediante diversas etapas de procesamiento.

La realización de la síntesis de policarbonatos así como la síntesis de carbonatos de diarilo puede llevarse a cabo de manera continua o de manera discontinua. Por tanto, la reacción puede realizarse en recipientes agitadores, reactores tubulares, reactores de trasvase por bomba o cascadas de recipientes agitadores o sus combinaciones, garantizándose mediante el uso de los elementos mezcladores ya mencionados que la fase acuosa y orgánica no se separen posiblemente hasta que haya reaccionado la mezcla de síntesis, es decir ya no contenga ningún cloro de fosgeno o ésteres de ácidos clorocarboxílicos saponificable.

La primera etapa para formar los oligocarbonatos se realiza según el estado de la técnica por ejemplo en un reactor de trasvase por bomba; véase por ejemplo los documentos EP 1 249 463 A1, US 2004/0158026 A1, US 6,613,868 B2. En el reactor de trasvase por bomba se realizan a este respecto la mezcla del fosgeno introducido con la sal de sodio de un bisfenol igualmente introducida (o una mezcla de distintos bisfenoles) así como las primeras etapas de oligomerización. A este respecto, los grupos de cloroformiato producidos reaccionan con grupos fenolatos existentes para dar oligómeros crecientes, que contienen distintos grupos terminales (fenolato o cloroformiato o de ambas especies mezcladas). Un cierto porcentaje de bisfenol introducido se encuentra aún sin reaccionar en la mezcla. Concretamente, el reactor de trasvase por bomba presenta ventajas de manera que no pueden atravesar fluctuaciones de dosificación o concentración sin amortiguar hasta el producto final, sino que más bien se alcanza un equilibrio de fluctuaciones mediante remezclado con proporción de trasvase por bomba ajustada para la entrada o salida de la mezcla de reacción. Sin embargo, un inconveniente significativo consiste en que para ajustes de parámetros ventajosos a gran escala se producen distribuciones de peso molecular relativamente amplias. Un inconveniente adicional puede observarse en que los reactores de trasvase por bomba representan elementos relativamente voluminosos.

La fabricación de carbonatos de diarilo (tal como por ejemplo carbonato de difenilo) se realiza habitualmente mediante un procedimiento continuo, mediante la fabricación de fosgeno y a continuación la reacción de monofenoles y fosgeno en un disolvente inerte en presencia de base y un catalizador de nitrógeno en la superficie límite.



La fabricación de carbonatos de diarilo, por ejemplo, mediante el procedimiento de interfases se describe en principio en la bibliografía, véase por ejemplo en Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964), pág. 50/51.

- 5 En la solicitud de patente US-A-4 016 190 se describe un procedimiento de producción de carbonatos de diarilo, que se lleva a cabo a temperaturas por encima de 65 °C. El valor de pH se ajusta en este procedimiento en primer lugar de manera baja (pH = 8 a 9) y a continuación de manera alta (pH = 10 a 11).

En los documentos EP1219589 A1, EP1216981 A2, EP1216982 A2 y EP784048 A1 se describen optimizaciones del procedimiento mediante la mejora del mezclado y el mantenimiento de un perfil de temperatura y pH como también el aislamiento del producto.

Para fabricar carbonato de diarilo según el procedimiento de interfases se realiza la fosgenación de una sal de sodio de un monofenol o de una mezcla de distintos monofenoles dispuesta en solución o suspensión acuosa-alcalina en presencia de un disolvente orgánico inerte o mezclas de disolventes, que forma junto a la fase acuosa una segunda fase orgánica. Los ésteres arílicos del ácido clorofórmico producidos, que se encuentran principalmente en la fase orgánica se hacen reaccionar con ayuda de catalizadores adecuados para dar carbonatos de diarilo disueltos en la fase orgánica. La fase orgánica se separa finalmente y el carbonato de diarilo se aísla de la misma mediante diversas etapas de reprocesamiento.

La primera etapa para formar los ésteres arílicos del ácido clorofórmico y/o carbonatos de diarilo se realiza según el estado de la técnica por ejemplo en un reactor de trasvase por bomba; véanse por ejemplo los documento EP 1 249 463 A1, US 2004/0158026 A1, US 6.613.868 B2. En el reactor de trasvase por bomba se realizan, a este respecto, la mezcla del fosgeno introducido con la sal de sodio de un monofenol (o de una mezcla de distintos monofenoles) igualmente introducida para dar ésteres arílicos del ácido clorofórmico y/o carbonatos de diarilo. Un cierto porcentaje del monofenol introducido se encuentra aún sin reaccionar en la mezcla. Concretamente, el reactor de trasvase por bomba presenta ventajas de manera que no pueden atravesar fluctuaciones de dosificación o concentración sin amortiguar hasta el producto final, sino que más bien se alcanza un equilibrio de fluctuaciones mediante remezclado con proporción de trasvase por bomba ajustada para la entrada o salida de la mezcla de reacción. Sin embargo, un inconveniente significativo consiste en que para ajustes de parámetros ventajosos a gran escala están presentes porcentajes que no ha reaccionado completamente aún considerables de éster arílico del ácido clorofórmico en la composición del producto. Otro inconveniente puede observarse en que los reactores de trasvase por bomba representan elementos relativamente voluminosos.

En estos procedimientos conocidos, sin embargo, un alto valor de fenol residual en aguas residuales de estos procedimientos origina inconvenientes considerables. Los fenoles pueden perjudicar el medioambiente y las plantas de depuración se encuentran antes un gran problema de aguas residuales, lo que hace necesario realizar operaciones de purificación costosas.

- 35 De ese modo el documento WO 03/070639 A1 describe una eliminación de las impurezas orgánicas en aguas residuales mediante una extracción con cloruro de metileno.

Habitualmente se libera la solución que contiene cloruro de sodio de disolventes y restos orgánicos y entonces han de eliminarse.

40 Sin embargo se sabe también que la purificación de las aguas residuales que contienen cloruro de sodio según el documento EP 1200359 B1 (WO2000078682 A1) o US-A-6340736 puede realizarse mediante ozonólisis y entonces es adecuado para su uso en la electrolisis de cloruro de sodio. Es desventajoso de la ozonólisis que este procedimiento es muy costoso.

45 Por tanto existe la necesidad de un procedimiento de interfases continuo para fabricar policarbonato o carbonato de diarilo, con el que puede reducirse adicionalmente el perjuicio de las aguas residuales que resultan de este procedimiento con difenol o monofenol. A este respecto sería además deseable que se obtuvieran con un procedimiento de este tipo policarbonatos con distribución del peso molecular estrecha sin que, por ejemplo, puedan atravesar fluctuaciones de concentración sin amortiguar hasta el producto final (ningún comportamiento de flujo de pistón). También en la fabricación de carbonatos de diarilo, este procedimiento impide fluctuaciones de concentración sin amortiguar de manera amplia de los ésteres arílicos del ácido clorofórmico hasta el producto final.

- Se encontró sorprendentemente que una reducción significativa de la carga de difenol o monofenol de las aguas residuales puede alcanzarse cuando en el procedimiento de interfases para fabricar policarbonatos o carbonatos de diarilo se realiza tanto la mezcla de la fase orgánica y acuosa como la etapa de oligomerización previa o la formación de ácido clorofórmico previa en una bomba especial. Ventajosamente también en este procedimiento no atraviesan fluctuaciones de concentración sin amortiguar hasta el producto final, de modo que el procedimiento según la invención conserva las ventajas del procedimiento conocido según el estado de la técnica, sin embargo suprime sus inconvenientes. Una elevada carga de difenol y/o monofenol de aguas residuales requiere de manera conocida como contramedida un aumento de la adición de fosgeno y solución de hidróxido alcalino para completar la reacción de difenol o monofenol. Debido a la carga de difenol y/o monofenol claramente reducida del agua residual según el procedimiento según la invención puede evitarse por tanto además un aumento de este tipo de la adición de fosgeno y solución de hidróxido alcalino. Esto es ventajoso entre otras cosas desde un aspecto económico. Además disminuye la cantidad de ésteres arílicos del ácido clorofórmico mediante la reacción más eficaz en caso de la fabricación de policarbonatos y carbonatos de diarilo, lo que hace necesario una cantidad más baja de catalizador de amina y por consiguiente conduce a una reducción de los productos secundarios de uretano.
- Por tanto es objeto de la presente invención un procedimiento para fabricar de manera continua policarbonatos o copolicarbonatos o carbonatos de diarilo según el procedimiento de interfases a partir de al menos un difenol o monofenol, fosgeno y al menos un catalizador eventualmente en presencia de al menos un interruptor de cadena y/o ramificador, caracterizado porque
- (a) se genera de manera continua una mezcla de las fases orgánica y acuosa, conteniendo la fase orgánica al menos un disolvente adecuado para el policarbonato o carbonato de diarilo y total o parcialmente el fosgeno y conteniendo la fase acuosa el o los difenol(es) o monofenol(es), agua y solución de hidróxido alcalino,
 - (b) se realiza una reacción del o de los difenol(es) o monofenol(es) y fosgeno para dar oligocarbonatos o para dar ésteres arílicos del ácido clorofórmico o carbonatos de diarilo o una mezcla de ésteres arílicos del ácido clorofórmico y carbonatos de diarilo,
 - (c) se hacen reaccionar los oligocarbonatos o ésteres arílicos del ácido clorofórmico y/o carbonatos de diarilo a continuación en al menos un reactor con la adición de solución de hidróxido alcalino adicional, eventualmente interruptor(es) de cadena y eventualmente al menos otro catalizador,
- caracterizado porque la mezcla continua de las fases orgánica y acuosa en (a) y la reacción para dar oligocarbonatos o ésteres arílicos del ácido clorofórmico y/o carbonatos de diarilo en (b) se realizan en una o varias bomba(s), que
- funciona (funcionan) según el principio de estator-rotor
 - puede (pueden) termostatzarse y
 - presenta (presentan) al menos respectivamente una entrada para la fase orgánica y la acuosa y eventualmente otras entradas para el catalizador, interruptor de cadena, ramificador y/o adicionalmente solución de hidróxido alcalino así como al menos una salida para la mezcla que contiene oligocarbonatos o de ésteres arílicos del ácido clorofórmico-carbonato de diarilo.
- En el procedimiento según la invención para fabricar policarbonato o carbonato de diarilo puede retornarse al menos una parte de la solución que contiene cloruro alcalino que se produce a este respecto en una electrolisis de cloruro alcalino conectada posteriormente.
- La(s) bomba(s) usada(s) según la invención está(n) construida(s) preferentemente según el principio de una o varias cámaras.
- La fase orgánica puede contener ya total o parcialmente el fosgeno necesario antes de la mezcla con la fase acuosa. Preferentemente, la fase orgánica contiene antes de la mezcla ya todo el fosgeno necesario inclusive el exceso de fosgeno usado.
- La entrada de fosgeno en la fase orgánica en la fabricación de policarbonato puede realizarse en forma de gas o de manera líquida. El exceso usado de fosgeno, con respecto a la suma de los difenoles usados, se encuentra preferentemente entre el 3 % y el 100 % en mol, de manera especialmente preferida entre el 5 % y el 50 % en mol.
- La entrada de fosgeno en la fase orgánica en la fabricación de carbonato de diarilo puede realizarse en forma de gas o de manera líquida. El exceso usado de fosgeno, con respecto a la suma de monofenoles usados, se encuentra preferentemente entre el 1 % y el 100 % en mol, de manera especialmente preferida entre el 2 % y el 50 % en mol.
- El valor de pH de la fase acuosa debía mantenerse en el intervalo alcalino preferentemente entre 8,5 y 12 mediante eventualmente una única dosificación posterior o varias dosificaciones posteriores de solución de hidróxido alcalino durante y tras la dosificación de fosgeno, mientras que éste debía encontrarse tras la adición del catalizador a 10 a

14.

La dosificación de fosgeno se realiza antes de la mezcla con la fase acuosa de manera total o parcialmente directa en la fase orgánica. Posibles cantidades parciales de fosgeno pueden dosificarse también antes de la mezcla con la fase acuosa en la fase acuosa o bien tras la mezcla con la fase acuosa en la emulsión resultante. Además puede dosificarse el fosgeno total o parcialmente en un flujo parcial recirculado de la mezcla de síntesis de ambas fases, recirculándose este flujo parcial preferentemente antes de la adición de catalizador. De manera especialmente preferida se realiza la dosificación de fosgeno completa antes de la mezcla con la fase acuosa directamente en la fase orgánica. En todas estas formas de realización pueden considerarse los intervalos de valor de pH descritos anteriormente y mantenerse eventualmente mediante una única dosificación posterior o varias dosificaciones posteriores de solución de hidróxido de sodio o solución de hidróxido alcalino o dosificación posterior correspondiente de solución de difenol(ato) o solución de monofenol(ato). Del mismo modo ha de mantenerse el intervalo de temperatura eventualmente mediante enfriamiento o dilución.

La síntesis de policarbonatos a partir de dihidroxidiarilalcanos (difenoles) o de carbonatos de diarilo a partir de monofenoles y fosgeno en medio alcalino es una reacción exotérmica y se realiza en un intervalo de temperatura de -5 °C a 100 °C, preferentemente de 15 °C a 80 °C, de manera muy especialmente preferida de 25 °C a 65 °C.

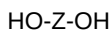
Por tanto es necesario que la(s) bomba(s) usada(s) según la invención para la mezcla y la etapa de oligomerización previa o formación de ésteres arílicos del ácido clorofórmico pueda (puedan) termostatzarse a una temperatura de -5 °C a 100 °C, preferentemente de 15 °C a 80 °C, de manera especialmente preferida de 25 °C a 65 °C.

Según cada disolvente o mezcla de disolventes puede trabajarse a presión normal o a sobrepresión. La(s) bomba(s) usada(s) según la invención puede(n) diseñarse para presiones de sistemas de hasta 35 mPa y 450 °C. Por consiguiente son adecuadas para el uso en una ventana de procedimientos amplia.

En caso del procedimiento de interfases se trabaja preferentemente en intervalos de presión de 0,1 mPa a 5 mPa, de manera especialmente preferida en intervalos de 0,1 mPa a 1 mPa.

La fase orgánica puede contener un disolvente o mezclas de varios disolventes. Ciertos disolventes adecuados son hidrocarburos clorados aromáticos y/o alifáticos, preferentemente diclorometano, tricloroetileno, 1,1,1-tricloroetano, 1,1,2-tricloroetano y clorobenceno y sus mezclas. Sin embargo pueden usarse también hidrocarburos aromáticos como benceno, tolueno, m-p-o-xileno o éteres aromáticos como anisol solos, en mezcla o adicionalmente o en mezcla con hidrocarburos clorados, prefiriéndose diclorometano y clorobenceno y sus mezclas. Otra forma de realización de la síntesis usa disolventes que no disuelven policarbonato sino que sólo lo hinchan. Por tanto pueden usarse también no disolventes para policarbonato en combinación con disolventes, pudiéndose usar entonces como disolvente también en la fase acuosa disolventes solubles como tetrahidrofurano, 1,3- o 1,4-dioxano o 1,3-dioxolano cuando el componente de disolvente forma la segunda fase orgánica.

Difenoles adecuados son aquéllos de fórmula general,



en la que Z es un resto orgánico divalente con 6 a 30 átomos de carbono, que contiene uno o varios grupos aromáticos. Ciertos ejemplos de tales compuestos, que pueden usarse en el procedimiento según la invención, son dihidroxidiarilalcanos como hidroquinona, resorcina, dihidroxdifenilo, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis(hidroxifenil)-cicloalcanos, sulfuros de bis-(hidroxifenilo), bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, α,α' -bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos, bis-(hidroxifenil)ftalimidinas así como sus compuestos alquilados, núcleoalquilados y núcleohalogenados.

Difenoles preferidos son 4,4'-dihidroxdifenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenil-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-feniletano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A (BPA)), 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,3-bis-[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno (bisfenol M), 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfona, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,3-bis-[2-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-propil]-benceno, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 2-hidrocarbilo-3,3-bis(4-hidroxiaril)ftalimidinas, 3,3-bis(4-hidroxiaril)-1-aril-1H-indol-2-ona, 2,2-bis-(4-hidroxiaril)-1-aril-1H-indol-2-ona y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC).

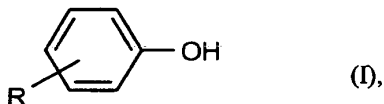
Difenoles especialmente preferidos son 4,4'-dihidroxdifenilo, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-feniletano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A (BPA)), 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 2-hidrocarbilo-3,3-bis(4-hidroxifenil)ftalimidina, 3,3-bis(4-hidroxifenil)-1-fenil-1H-indol-2-ona, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-1-fenil-1H-indol-2-ona, 3,3-bis(4-hidroxifenil)-1-metil-1H-indol-2-ona, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-1-metil-1H-indol-2-ona, 3,3-bis(4-hidroxifenil)-N-metil-ftalimidina, 3,3-bis(4-hidroxifenil)-N-fenil-ftalimidina y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC).

Estos y otros difenoles adecuados se describen por ejemplo en los documentos US-A 2 999 835, US-A 3.148.172 US-A 2.991.273, US-A 3 271 367, US-A 4.982.014 y US-A 2.999.846, en las solicitudes de patentes alemanas DE-A 1 570 703, DE-A 2 063 050, DE-A 2 036 052, DE-A 2 211 956 y DE-A 3 832 396, el documento de patente francesa

FR-A 1 561 518, en la monografía de H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964, pág. 28 y siguientes; pág. 102 y siguientes y por D.G. Legrand, J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, pág. 72 y siguientes.

En el caso de la fabricación según la invención de homopolicarbonatos se usa sólo un difenol, en el caso de la fabricación según la invención de copolicarbonatos se usan varios difenoles, pudiendo estar contaminados lógicamente los difenoles usados, como también todos los otros compuestos químicos y sustancias auxiliares añadidas a la síntesis con impurezas que se originan a partir de su propia síntesis, manipulación y almacenamiento, aunque es deseable trabajar con materias primas lo más limpias posibles.

Monofenoles especialmente adecuados para su uso en el nuevo procedimiento son fenoles de fórmula (I)



en la que

R es hidrógeno, halógeno o un resto alcóxicarbonilo o resto alquilo C₁ a C₉ ramificado o no ramificado.

Se prefieren también fenol, alquilfenoles como cresoles, p-terc-butilfenol, p-cumil-fenol, p-n-octilfenol, p-iso-octilfenol, p-n-nonilfenol y p-iso-nonilfenol, halogenofenoles como p-clorofenol, 2,4-diclorofenol, p-bromofenol y 2,4,6-tribromofenol o éster metílico del ácido salicílico. Se prefiere especialmente fenol.

Por solución de hidróxido alcalino se entiende en el contexto de la invención preferentemente solución de hidróxido de sodio, solución de hidróxido de potasio o mezclas de estos, de manera especialmente preferida solución de hidróxido de sodio.

En la fabricación de carbonatos de diarilo, la base usada para la formación del fenolato puede ser una solución de hidróxido alcalino con hidróxidos de la serie: hidróxido de Na, K, Li. Se prefiere solución de hidróxido de sodio, y se usa en el procedimiento nuevo preferentemente como solución al 10 % al 55 % en peso. El hidróxido alcalino o la solución de hidróxido alcalino usados puede haberse producido en el caso de hidróxido de sodio o solución de hidróxido de sodio, por ejemplo, según el procedimiento de amalgama o el denominado procedimiento de membrana. Ambos procedimientos se usan desde hace tiempo y son familiares para el experto. Preferentemente se usa en el caso de solución de hidróxido de sodio aquella producida según el procedimiento de membrana.

La fase acuosa en el procedimiento según la invención para fabricar policarbonatos contiene solución de hidróxido alcalino, uno o varios difenoles y agua, pudiendo variar la concentración de esta solución acuosa con respecto a la suma de los difenoles, no calculada como sal de sodio sino como difenol libre, preferentemente entre el 1 % y el 30 % en peso, de manera especialmente preferida entre el 3 % y el 25 % en peso, con respecto al peso total de la solución acuosa. De manera muy especialmente preferida puede variar la concentración de esta solución acuosa con respecto a la suma de los difenoles entre el 3 % y el 8 % en peso para policarbonatos con un M_w superior a 45000 g mol⁻¹ y entre el 12 % y el 22 % en peso para policarbonatos con un M_w de 45000 o inferior. A este respecto puede ser necesario en caso de concentraciones superiores templar las soluciones. El hidróxido alcalino usado para la disolución de los difenoles, por ejemplo hidróxido de sodio o de potasio, puede usarse de manera sólida o como solución de hidróxido alcalino acuosa correspondiente. La concentración de la solución de hidróxido alcalino se ajusta a la concentración objetivo de la solución de difenilo pretendida, sin embargo se encuentra por regla general entre el 5 % y el 25 % en peso, preferentemente el 5 % y el 10 % en peso con respecto a la solución de hidróxido alcalino al 100 %, o bien se selecciona más concentrada y se diluye a continuación con agua. En caso del procedimiento con dilución posterior se usan soluciones de hidróxido alcalino con concentraciones entre el 15 % y el 75 % en peso, preferentemente el 25 % y el 55 % en peso, eventualmente templadas. El contenido alcalino por mol de difenol depende de la estructura del difenol, moviéndose sin embargo por regla general de 0,25 mol de álcali / mol de difenol a 5,00 mol de álcali / mol de difenol, preferentemente de 1,5 a 2,5 mol de álcali / mol de difenol y en el caso especialmente preferido que se use bisfenol A como único difenol de 1,85 a 2,15 mol de álcali. Si se usa más de un difenol entonces pueden disolverse éstos juntos. Dado que la solubilidad de difenoles depende mucho de la cantidad de álcali usada, puede ser ventajoso sin embargo tener en lugar de una solución con dos difenoles mejor dos soluciones cada una con un difenol disuelto en una solución de hidróxido alcalino adecuada, que se dosifican entonces por separado, de modo que produzca la proporción de mezcla correcta. Además puede ser ventajoso disolver el difenol o los difenoles no en solución de hidróxido alcalino sino en solución de difenol diluida, provista con álcali adicional. Los procesos de disolución pueden partir de difenol sólido, en la mayoría de los casos en escamas o forma de pastillas, o también de difenol fundido. El hidróxido alcalino o la solución de hidróxido alcalino usado puede haberse producido en el caso de hidróxido de sodio o solución de hidróxido de sodio, por ejemplo, según el procedimiento de amalgama o el denominado procedimiento de membrana. Ambos procedimientos se usan desde hace tiempo y son familiares para el experto. Se prefiere en el caso de solución de hidróxido de sodio aquella producida según el procedimiento de membrana.

En una solución acuosa de este tipo y/o la fase acuosa se encuentran el difenol o los difenoles total o parcialmente en forma de las correspondientes sales alcalinas o sales dialcalinas.

La reacción b) puede acelerarse, en la fabricación de carbonatos de diarilo, mediante catalizadores, como aminas terciarias, N-alkilpiperidinas o sales de onio. Preferentemente se usan tributilamina, trietilamina y N-etilpiperidina.

- 5 El catalizador de amina usado en este caso puede ser de cadena abierta o cíclico, se prefiere especialmente trietilamina y etilpiperidina. El catalizador se usa en el nuevo procedimiento preferentemente como solución al 1 % al 55 % en peso.

Por sales de onio se entienden en este caso compuestos como NR_4X , pudiendo ser R un resto alquilo y/o arilo y/o un H y siendo X un anión.

- 10 El fosgeno puede usarse en la etapa de procedimiento b) de manera líquida, en forma de gas o disuelto en un disolvente inerte.

Los disolventes orgánicos inertes que pueden usarse preferentemente en el nuevo procedimiento en la etapa b) son por ejemplo diclorometano, tolueno, los diversos dicloroetanos y compuestos de cloropropano, clorobenceno y clorotolueno. Se usa preferentemente diclorometano.

- 15 El proceso de reacción de la etapa b) se realiza preferentemente de manera continua y de manera especialmente preferida en un flujo de pistón con remezclado bajo. Por consiguiente esto puede llevarse a cabo por ejemplo en reactores tubulares. La mezcla de dos fases (fase acuosa y orgánica) puede realizarse mediante mezcladoras tubulares incorporadas, mezcladoras estáticas y/o por ejemplo bombas.

- 20 La reacción según la etapa b) se realiza en la fabricación de carbonatos de diarilo de manera especialmente preferida en dos etapas.

- 25 En la primera etapa del procedimiento preferido se inicia la reacción poniendo en contacto los eductos de fosgeno, el disolvente inerte, que sirve preferentemente al principio como disolvente para el fosgeno, y el monofenol, que se disuelve preferentemente antes ya en la solución de hidróxido alcalino. El tiempo de permanencia se encuentra normalmente en la primera etapa en el intervalo de 2 segundos a 300 segundos, de manera especialmente preferida en el intervalo de 4 segundos a 200 segundos. El valor de pH de la primera etapa se ajusta mediante la proporción de solución de hidróxido alcalino / monofenol / fosgeno preferentemente de modo que el valor de pH se encuentra en el intervalo de 11,0 a 12,0, preferentemente de 11,2 a 11,8, de manera especialmente preferida en 11,4 a 11,6. La temperatura de reacción de la primera etapa se mantiene mediante refrigeración preferentemente por debajo de 40 °C, de manera especialmente preferida por debajo de 35 °C.

- 30 En la segunda etapa del procedimiento preferido se completa la reacción para dar carbonato de diarilo. El tiempo de permanencia asciende en caso del procedimiento preferido de 1 minuto a 2 horas, preferentemente de 2 minutos a 1 hora, de manera muy especialmente preferida de 3 minutos a 30 minutos. En la segunda etapa del procedimiento preferido se regula mediante controles permanentes del valor de pH (se mide en el procedimiento continuo preferentemente en línea según el procedimiento básicamente conocido) y el ajuste correspondiente del valor de pH mediante la adición de la solución de hidróxido alcalino. La cantidad de solución de hidróxido alcalino alimentada se ajusta especialmente de modo que el valor de pH de la mezcla de reacción en la segunda etapa de procedimiento se encuentra en el intervalo de 7,5 a 10,5, preferentemente de 8 a 9,5, de manera muy especialmente preferida de 8,2 a 9,3. La temperatura de reacción de la segunda etapa se mantiene mediante refrigeración a preferentemente por debajo de 50 °C, de manera especialmente preferida por debajo de 40 °C, de manera muy especialmente preferida por debajo de 35 °C.

Sin embargo, los parámetros o explicaciones generales expuestos en esta solicitud o expuestos en intervalos preferidos pueden combinarse de cualquier manera también entre sí, o sea entre los respectivos intervalos y los intervalos preferidos.

- 45 En el procedimiento preferido para fabricar carbonatos de diarilo se usa en la etapa b) fosgeno con respecto al monofenol en la proporción en moles de 1 : 2 a 1 : 2,2. El disolvente se mezcla de modo que el carbonato de diarilo está presente en una solución al 5 % al 60 %, preferentemente una solución al 20 % al 45 % tras la reacción.

- 50 Como catalizadores para el procedimiento según la invención para fabricar carbonatos de diarilo son adecuados preferentemente aminas terciarias, como por ejemplo trietilamina, tributilamina, trioctilamina, N-etilpiperidina, N-metilpiperidina o N-i/n-propilpiperidina, sales de amonio cuaternario como por ejemplo hidróxido, cloruro, bromuro, hidrogenosulfato o tetrafluoroborato de tetrabutilamonio, tributilbencilamonio, tetraetilamonio así como los compuestos de fosfonio correspondientes a los compuestos de amonio mencionados anteriormente. Estos compuestos se describen en la bibliografía como catalizadores de interfases típicos, se obtienen comercialmente y son familiares para el experto. Los catalizadores pueden añadirse individualmente, en mezcla o también uno junto al otro y sucesivamente al procedimiento según la invención, eventualmente también antes de la fosgenación, sin embargo se prefieren dosificaciones tras la incorporación de fosgeno, a menos que se use un compuesto de onio (es decir compuesto de amonio o fosfonio) o mezclas de compuestos de onio como catalizadores. En el caso de una

catálisis con sal de onio de este tipo se prefiere una adición antes de la dosificación de fosgeno. La dosificación del catalizador o de los catalizadores puede realizarse en sustancia, en un disolvente inerte, preferentemente el o uno de los de la fase orgánica en caso de la síntesis de carbonato de diarilo, o también como solución acuosa. En el caso del uso de aminas terciarias como catalizador puede realizarse, por ejemplo, su dosificación en solución acuosa como sus sales de amonio con ácidos, preferentemente ácidos minerales, especialmente ácido clorhídrico. Con el uso de varios catalizadores o la dosificación de cantidades parciales de la cantidad total de catalizador pueden también realizarse modos de dosificación distintos en distintos sitios o a distintos tiempos. La cantidad total de los catalizadores usados se encuentra entre el 0,0001 % en mol y el 1,0 % en mol, preferentemente entre el 0,001 % y el 0,2 % en mol, con respecto a los moles de monofenoles usados.

- 10 Para la formación del monofenolato se usa preferentemente de 1 mol de álcali / mol de monofenol a 5,00 mol de álcali / mol de monofenol, de manera especialmente preferida de 1,1 a 2,5 mol de álcali / mol de monofenol. Los procesos de disolución pueden partir de fenol sólido o también de fenol fundido. El hidróxido alcalino o la solución de hidróxido alcalino usado puede haberse producido en el caso de hidróxido de sodio o solución de hidróxido de sodio por ejemplo según el procedimiento de amalgama o el denominado procedimiento de membrana. Ambos procedimientos se usan desde hace tiempo y son familiares para el experto. Preferentemente se usa en el caso de solución de hidróxido de sodio aquella producida según el procedimiento de membrana.

En una solución acuosa de este tipo y/o la fase acuosa se encuentran el monofenol o los monofenoles total o parcialmente en forma de las correspondientes sales alcalinas.

- 20 En el procedimiento según la invención se usan, para la mezcla de la fase orgánica y acuosa y la etapa de oligomerización o la etapa de fabricación de ésteres arílicos del ácido clorofórmico previa, una o varias bombas. Varias bombas pueden usarse especialmente a escala industrial por motivos de capacidad. En el caso del uso de varias bombas pueden conectarse éstas tanto en paralelo como en serie. Se preferiría una conexión en paralelo de varias bombas. La bomba asume en el procedimiento según la invención la función de un aparato mezclador para mezclar la fase orgánica y acuosa para fabricar una correspondiente emulsión, la función de espacio de reacción para la formación de los oligocarbonatos así como la función del transporte continuo del producto de reacción.

Las bombas usadas según la invención trabajan según el principio de estator-rotor. Según esto, en caso de la mezcla de las dos fases se incorpora especialmente energía mediante cizalladura en la mezcla de reacción. Debido a ello la emulsión resultante presenta una interfases suficientemente grande, de modo que puede realizarse una reacción óptima en esta interfases.

- 30 En caso de las bombas usadas según la invención, la carcasa de la bomba acciona preferentemente al estator y en el interior de la bomba se encuentran uno o varios rotores. En el caso de varios rotores éstos se montan preferentemente sobre el mismo eje de rotor. En caso de las bombas usadas según la invención se trata preferentemente de bombas centrífugas. En formas de realización preferidas éstas son aquellas bombas centrífugas cuya rueda de rodadura (rotor) presenta una forma de construcción periférica (bomba de rueda periférica). En formas de realización preferidas adicionales éstas son aquellas bombas cuya rueda de rodadura (rotor) presenta una forma de construcción radial (bomba de rueda radial). Se prefieren especialmente según la invención bombas que trabajan según el principio de la bomba de rueda periférica. El experto conoce tales bombas centrífugas y sus modos de funcionamiento (véase, por ejemplo. El documento DE 42 20 239 A1) y se obtienen comercialmente. El principio de una bomba usada según la invención de este tipo se muestra a modo de ejemplo y esquemáticamente en la figura 1. Son adecuadas tanto formas de realización con un único o con múltiples recipientes separadores, como por ejemplo recipientes separadores dobles.

Figura 1: Representación esquemática del principio de una bomba de rueda periférica con dispositivo interno giratorio

Las abreviaturas usadas en la figura 1 representan

- 45 1 flujo de entrada de fosgeno / disolvente
2 flujo de entrada de solución de monofenolato de sodio o solución de bisfenolato de sodio acuosa/alcalina
3 flujo de entrada de solución de hidróxido de sodio (flujo de entrada de NaOH)
4 mezcla de reacción descargada
R dispositivo interno giratorio
50 S palas del dispositivo interno giratorio
K canal de circulación
RZ lado de entrada de reacción (lado de succión)
RA lado de salida de reacción (lado de descarga)

P carcasa estática de la bomba de rueda periférica con dispositivo interno giratorio

La bomba de rueda periférica representada en la figura 1 presenta un carcasa estática P, un dispositivo interno giratorio R con palas S (configuradas en este caso como rueda de pala) y un canal K que circula en la carcasa que resulta de las mismas desde el lado de succión hacia el lado de descarga. La bomba periférica puede crear para una bomba de flujo presiones relativamente grandes en caso de caudales pequeños y forma de construcción pequeño. Durante el transporte, la mezcla de reacción transportada entre las palas S suministra su energía a la mezcla de reacción transportada en el canal de circulación. El aumento de presión se realiza mediante intercambio de impulsos, suministrando el fluido que circula con velocidad mayor en las palas de la rueda de rodadura la energía al fluido que gira con velocidad menor en el canal de circulación.

10 Las bombas usadas según la invención pueden termostatzarse, es decir presentan una entrada y una salida para un fluido termostatzado. A este respecto, el espacio de circulación para este líquido termostatzado y el espacio de reacción para el producto de reacción están separados entre sí, de manera que no puede realizarse ningún intercambio de sustancias pero sí un intercambio de calor.

15 Las bombas usadas según la invención presentan como alimentación al espacio de reacción al menos respectivamente una entrada para la fase orgánica y la acuosa así como al menos una salida para la mezcla de reacción que contiene oligocarbonatos (en caso de la fabricación de policarbonatos), o para la mezcla de reacción formada en la 1ª etapa en caso de la fabricación de carbonatos de diarilo (véase la figura 1). En formas de realización preferidas se prefieren otras entradas para la solución de hidróxido alcalino adicional y/o solución de difenol(ato) o solución de monofenol(ato) y eventualmente para interruptores de cadena y ramificadores. El catalizador se añade preferentemente en un momento posterior a un reactor de espera conectado posteriormente. Una construcción a modo de ejemplo esquemática para un proceso de reacción según la invención de este tipo se representa en la figura 2. La representación en la figura 2 ha de contemplarse con respecto al número de reactores de espera conectados posteriormente únicamente a modo de ejemplo. Pueden conectarse posteriormente también más o menos de dos reactores de espera.

25 Figura 2: Construcción esquemática para la fabricación de policarbonato o carbonato de diarilo según el procedimiento de interfases con el uso de una bomba de rueda periférica

Las abreviaturas usadas en la figura 2 representan

- | | |
|-----|---|
| 1 | flujo de entrada de fosgeno / disolvente |
| 2 | flujo de entrada de solución de monofenolato de sodio o solución de bisfenolato de sodio acuosa/alcalina |
| 30 | 3 primer flujo de entrada de solución de hidróxido de sodio (flujo de entrada de NaOH 1) |
| 4 | mezcla de reacción descargada |
| 5 | segundo flujo de entrada de solución de hidróxido de sodio (flujo de entrada de NaOH 2) |
| 6 | interruptores de cadena en la fabricación de policarbonato o catalizador en la fabricación de carbonato de diarilo (opcional) |
| 35 | 7 catalizador |
| Pp | bomba de rueda periférica |
| ST | mezcladora estática |
| VR1 | reactor de espera 1 |
| VR2 | reactor de espera 2 (opcional) |
| 40 | WT intercambiador de calor |
| DEH | bomba de aumento de presión |
| TG | recipiente separador |
| W | lavado posterior |

45 En otra forma de realización del procedimiento según la invención, la bomba usada según la invención se puede conectar también después de un reactor de trasvase por bomba en lugar de un reactor de espera. Esta variante de realización del procedimiento según la invención tendría la ventaja de que podrían usarse instalaciones existentes intercalando una bomba usada según la invención, sin que fueran necesarias modificaciones extensas en las instalaciones. Una construcción a modo de ejemplo esquemática para un proceso de reacción según la invención de este tipo se presenta en la figura 2a. La representación en la figura 2a ha de contemplarse con respecto al número

de reactores de espera conectados posteriormente únicamente a modo de ejemplo. Pueden conectarse posteriormente también más o menos de dos reactores de espera.

En una variante de procedimiento con reactor de trasvase por bomba conectado posteriormente a la bomba usada según la invención, los eductos, como por ejemplo la solución de difenolato o la solución de monofenolato o el primer flujo de entrada de solución de hidróxido de sodio, pueden o bien añadirse completamente a la bomba o bien pueden alimentarse eventualmente de manera proporcional tan solo al reactor de trasvase por bomba conectado posteriormente.

Figura 2a: Construcción esquemática para la fabricación de policarbonato o carbonato de diarilo según el procedimiento de interfaces con el uso de una bomba de rueda periférica con reactor de trasvase por bomba conectado posteriormente

Las abreviaturas usadas en la figura 2a adicionalmente a las de en la figura 2 representan

2' flujo de entrada opcional de un porcentaje de solución de monofenolato de sodio o solución de bisfenolato de sodio acuosa/alcalina

3' flujo de entrada opcional de un porcentaje del primer flujo de entrada de solución de hidróxido de sodio (flujo de entrada de NaOH 1')

EG recipiente de desgasificación

UR reactor de trasvase por bomba

AT bomba de descarga

P bomba para mantener la circulación

El tiempo de espera de la mezcla de reacción en la bomba usada según la invención asciende a preferentemente de 20 segundos a 10 minutos, de manera especialmente preferida de 30 segundos a 5 minutos y de manera muy especialmente preferida de 30 segundos a 3 minutos.

Para regular el peso molecular del policarbonato puede ser necesaria eventualmente la adición de uno o varios interruptores de cadena monofuncionales, como fenol o alquilfenoles, especialmente fenol, p-terc-butilfenol, iso-octilfenol, cumilfenol, sus ésteres de ácidos clorocarboxílicos o cloruros de ácidos monocarboxílicos o mezclas de estos interruptores de cadena. Tales interruptores de cadena se alimentan eventualmente o bien con el dihidroxidiarilalcano o los dihidroxidiarilalcanos a la reacción o bien se añaden en cualquier momento a la síntesis, mientras esté presente en la mezcla de reacción aún fosgeno o grupos terminales de ácidos clorocarboxílicos o en el caso de los cloruros de ácido y ésteres de ácidos clorocarboxílicos como interruptores de cadena mientras estén a disposición suficientes grupos terminales fenólicos del polímero que se forma. Preferentemente se añaden el o los interruptores de cadena, sin embargo, tras la fosgenación en un sitio o en un momento en el que ya no esté presente fosgeno, sin embargo el catalizador aún no se dosificó, es decir pueden dosificarse antes del catalizador, junto con el catalizador o de manera paralela al mismo.

De la misma manera pueden añadirse a la síntesis en la fabricación de policarbonatos eventualmente uno o varios ramificadores o mezclas de ramificadores. Habitualmente se añaden tales ramificadores sin embargo antes del interruptor de cadena o de los interruptores de cadena. Por ejemplo se usan como ramificadores trisfenoles, tetrafenoles, cloruros de ácido de ácidos tri o tetracarboxílicos o también mezclas de los polifenoles o de los cloruros de ácido.

Ejemplos de compuestos adecuados como ramificadores con tres o más de tres grupos hidroxilo fenólicos son floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hepten-2-o, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis-(4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano.

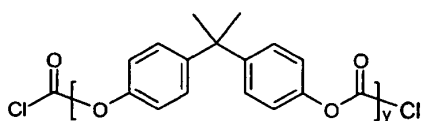
Ejemplos de otros compuestos trifuncionales adecuados como ramificadores son ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido trimésico, cloruro de cianurilo y 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

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

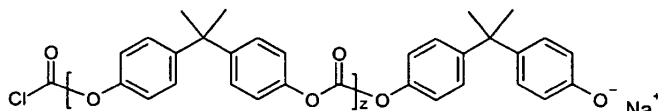
Como catalizadores para el procedimiento según la invención para fabricar policarbonatos son adecuados preferentemente aminas terciarias, como por ejemplo trietilamina, tributilamina, trioctilamina, N-etilpiperidina, N-metilpiperidina o N-i/n-propilpiperidina, sales de amonio cuaternario como por ejemplo hidróxido, cloruro, bromuro, hidrogenosulfato o tetrafluoroborato de tetrabutilamonio, tributilbencilamonio, tetraetilamonio así como los compuestos de fosfonio correspondientes a los compuestos de amonio mencionados anteriormente. Estos compuestos se describen en la bibliografía como catalizadores de interfases típicos, se obtienen comercialmente y son familiares para el experto. Los catalizadores pueden añadirse individualmente, en mezcla o también uno junto al

otro y sucesivamente al procedimiento según la invención, eventualmente también antes de la fosgenación, sin embargo se prefieren dosificaciones tras la incorporación de fosgeno, a menos que se use un compuesto de onio (es decir compuesto de amonio o fosfonio) o mezclas de compuestos de onio como catalizadores. En el caso de una catálisis con sal de onio de este tipo se prefiere una adición antes de la dosificación de fosgeno. La dosificación del catalizador o de los catalizadores puede realizarse en sustancia, en un disolvente inerte, preferentemente el o uno de los de la fase orgánica en caso de la síntesis de policarbonato, o también como solución acuosa. En el caso del uso de aminas terciarias como catalizador puede realizarse, por ejemplo, su dosificación en solución acuosa como sus sales de amonio con ácidos, preferentemente ácidos minerales, especialmente ácido clorhídrico. Con el uso de varios catalizadores o la dosificación de cantidades parciales de la cantidad total de catalizador pueden realizarse naturalmente también modos de dosificación distintos en distintos sitios o a distintos tiempos. La cantidad total de los catalizadores usados se encuentra entre el 0,001 % en mol y el 10 % en mol, preferentemente entre el 0,01 % y el 8 % en mol, de manera especialmente preferida del 0,05 % al 5 % en mol con respecto a los moles de difenoles usados.

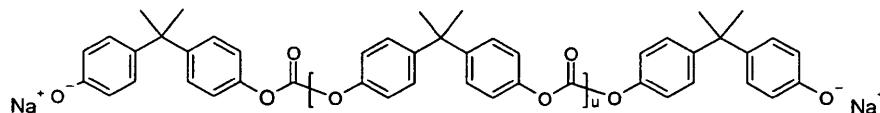
Oligocarbonatos son en el contexto de la invención preferentemente aquéllos de fórmulas generales (I), (II) y/o (III),



(I)



(II)



(III)

en las que

u representa 0 o un número entero de 1 a 20, preferentemente representa 0 o un número entero de 1 a 12, de manera especialmente preferida representa 0 o un número entero de 1 a 8,

y representa un número entero de 1 a 20, preferentemente de 1 a 12, de manera especialmente preferida de 1 a 8, y

z representa 0 o un número entero de 1 a 20, preferentemente representa 0 o un número entero de 1 a 12, de manera especialmente preferida representa 0 o un número entero de 1 a 8.

Tales oligómeros presentan preferentemente un peso molecular medio M_w de hasta 5000 g/mol, preferentemente de hasta 3500 g/mol, de manera muy especialmente preferida de hasta 2000 g/mol.

En caso del peso molecular promedio indicado en el contexto de esta solicitud se trata de pesos moleculares promedios (M_w) que se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) con el uso de policarbonato como patrón. La detección de señales de eluido puede realizarse, por ejemplo, mediante el uso del índice de refracción o mediante la absorción UV en la zona de por ejemplo 254 nm.

Desde la bomba o las bombas se condensa la mezcla de reacción que contiene oligocarbonatos o la mezcla de reacción que contiene ésteres arílicos del ácido clorofórmico y/o carbonatos de diarilo en al menos un reactor con la adición de solución de hidróxido alcalino adicional, eventualmente interruptor(es) de cadena y eventualmente al menos otro catalizador para dar policarbonatos o se hace reaccionar para dar carbonatos de diarilo. En formas de realización preferidas se realiza esta reacción en una cascada de varios reactores conectados uno tras otro. Como reactores adecuados para la reacción se tiene en cuenta cualquier realización de reactor, como por ejemplo recipientes agitadores, reactores tubulares, reactores de trasvase por bomba, sus cascadas o sus combinaciones (véase por ejemplo la figura 2 o la figura 5).

Para el procesamiento de la mezcla de reacción al menos de dos fases, que contiene como máximo aún trazas, preferentemente menos de 2 ppm de ésteres de ácidos clorocarboxílicos, de curado completo en la fabricación de policarbonato puede decantarse para la separación de fases. La fase alcalina acuosa se conduce, eventualmente, total o parcialmente de nuevo a la síntesis de policarbonato como fase acuosa o bien se alimenta al procesamiento de aguas residuales, donde se separa el porcentaje de disolvente y catalizador y eventualmente se retorna a la síntesis de policarbonato. En otra variante del procesamiento, tras la separación de las impurezas orgánicas, especialmente de disolventes y restos poliméricos, y eventualmente tras el ajuste de un determinado valor de pH, por ejemplo mediante la adición de solución de hidróxido de sodio, se separa la sal que por ejemplo puede alimentarse a la electrolisis cloro-alcalina, mientras que la fase acuosa se alimenta eventualmente de nuevo a la síntesis de policarbonato.

Para el procesamiento de la mezcla de reacción al menos de dos fases, que contiene como máximo aún trazas, preferentemente menos de 2 ppm de ésteres arílicos del ácido clorofórmico, de curado completo en la fabricación de carbonato de diarilo puede decantarse para la separación de fases. La fase alcalina acuosa se alimenta, eventualmente, total o parcialmente purificada con fases de lavado, al procesamiento de aguas residuales donde se separan los porcentajes de disolvente y catalizador mediante destilación estabilizadora y se retornan eventualmente a la síntesis de carbonato de diarilo. En otra variante del procesamiento, tras la separación de las impurezas orgánicas, especialmente de disolventes y restos de catalizador, y eventualmente tras el ajuste de un determinado valor de pH, por ejemplo mediante la adición de ácido clorhídrico, se separa la solución de sal que por ejemplo puede alimentarse a la electrolisis cloro-alcalina, mientras que a fase acuosa se alimenta eventualmente de nuevo a la síntesis de carbonato de diarilo.

La fase orgánica que contiene policarbonatos o carbonatos de diarilo puede purificarse a continuación para eliminar las contaminaciones de tipo alcalino, iónico o catalítico de diversas maneras conocidas por el experto.

La fase orgánica contiene por regla general también, tras uno o varios procesos de sedimentación, eventualmente asistidos por el paso a través de recipientes de sedimentación, recipientes agitadores, coalescedores o separadores o combinaciones de estas medidas (pudiéndose dosificar eventualmente agua en cada una o algunas etapas de separación posiblemente con el uso de elementos mezcladores activos o pasivos) aún porcentajes de la fase alcalina acuosa en finas gotas así como del catalizador o de los catalizadores. Tras esta separación bruta de la fase alcalina, acuosa, puede lavarse la fase orgánica una o varias veces con ácidos diluidos, ácidos minerales, carboxílicos, hidroxicarboxílicos y/o sulfónicos. Se prefieren ácidos minerales acuosos especialmente ácido clorhídrico, ácido fosforoso, ácido fosfórico o mezclas de estos ácidos. A este respecto, la concentración de estos ácidos debía encontrarse preferentemente en el intervalo del 0,001 % al 50 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 5 % en peso. Además puede lavarse repetidamente la fase orgánica con agua desalada o destilada. La separación de la fase orgánica, dispersada eventualmente con partes de la fase acuosa, tras las etapas de lavado individuales se produce por medio de recipientes de sedimentación, recipientes agitadores, coalescedores o separadores o combinaciones de estas medidas, pudiéndose dosificar el agua de lavado entre las etapas de lavado eventualmente con el uso de elementos mezcladores activos o pasivos. En la fabricación de policarbonato, entre estas etapas de lavado o también tras los lavados, pueden añadirse eventualmente ácidos, preferentemente disueltos en el disolvente en el cual se basa la solución polimérica. Preferentemente se usan en este caso ácido clorhídrico gaseoso, ácido fosfórico o ácido fosforoso, que pueden usarse eventualmente también como mezclas. La solución de policarbonato purificada así obtenida debía contener preferentemente tras el último proceso de separación no más del 5 % en peso, preferentemente menos del 1 % en peso, de manera muy especialmente preferida menos del 0,5 % en peso de agua.

El aislamiento del carbonato de diarilo de la solución puede realizarse mediante evaporación del disolvente por medio de la temperatura, vacío o de un gas portador caliente o preferentemente destilación.

Los carbonatos de diarilo fabricados según el procedimiento según la invención se caracterizan por pureza especialmente alta (CG >99,95 %) y muy buen comportamiento de transesterificación, de modo que a partir de esto puede fabricarse a continuación un policarbonato de excelente calidad.

El uso de los carbonatos de diarilo para fabricar oligo/policarbonatos aromáticos según el procedimiento de transesterificación en fundido se conoce en la bibliografía y por ejemplo se describe en la Enciclopedia of Polymer Science, vol. 10 (1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964) o el documento US-A- 5 340 905.

El aislamiento de policarbonatos de la solución puede realizarse mediante evaporación del disolvente por medio de la temperatura, vacío o de un gas portador caliente. Otros procedimientos de aislamiento son, por ejemplo, cristalización y precipitación.

Si se realiza la concentración de la solución de policarbonato y eventualmente también el aislamiento del policarbonato mediante separación por destilación del disolvente, eventualmente mediante sobrecalentamiento y reducción de la presión, entonces se habla de un "procedimiento ultrarrápido". Un procedimiento de este tipo se conoce por el experto y se describe por ejemplo en "Thermische Trennverfahren", VCH Verlagsanstalt 1988, pág. 114. Si en lugar de esto se pulveriza un gas portador calentado junto con la solución que va a evaporarse, entonces

se habla de una “evaporación por pulverización/secado por pulverización”, que se describe a modo de ejemplo en Vauck, “Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik”, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 2000, 11ª edición, pág. 690. Todos estos procedimientos están descritos en la bibliografía de patentes y en libros de texto y son familiares para el experto.

- 5 En caso de la eliminación del disolvente mediante la temperatura (separación por destilación) o el procedimiento ultrarrápido técnicamente más eficaz se obtienen fundidos de policarbonato altamente concentrados. En caso del procedimiento ultrarrápido se calientan soluciones poliméricas repetidamente a sobrepresión ligera hasta temperaturas por encima del punto de ebullición a presión normal y se reduce la presión de estas soluciones sobrecalentadas, con respecto a la presión normal, a continuación en un recipiente con presión más baja, por ejemplo presión normal. A este respecto puede ser ventajoso no dejar que se hagan demasiado grandes las etapas de concentración, o expresado de otra manera las etapas de temperatura del sobrecalentamiento, sino elegir mejor un procedimiento de dos a cuatro etapas.

- 15 A partir de los fundidos de policarbonatos altamente concentrados así obtenidos pueden eliminarse los restos del disolvente o bien directamente del fundido con prensas extrusoras de evaporación (véase por ejemplo los documentos BE-A 866 991, EP-A 0 411 510, US-A 4 980 105, DE-A 33 32 065), evaporadores de capa fina (véase por ejemplo el documento EP-A 0 267 025), evaporadores de película descendente, evaporadores por extrusión o mediante compactación por fricción (véase por ejemplo el documento EP-A 0 460 450), eventualmente también con la adición de un agente portador, como nitrógeno o dióxido de carbono o con el uso de vacío (véase por ejemplo los documentos EP-A 0 039 96, EP-A 0 256 003, US-A 4 423 207), como alternativa también mediante cristalización posterior (véase por ejemplo el documento DE-A 34 29 960) y/o separación por calentamiento de los restos de disolvente en la fase sólida (véase por ejemplo los documentos US-A 3 986 269, DE-A 20 53 876). También estos procedimientos y los dispositivos necesarios para ello se describen en la bibliografía y son familiares para el experto.

- 25 Pueden obtenerse granulados de policarbonato (cuando sea posible) mediante separación por centrifugación directa del fundido y posterior granulación o bien mediante el uso de prensas extrusoras de descarga de las que se separa por centrifugación, en aire o con líquido, la mayor parte del agua. Si se usan prensas extrusoras entonces pueden añadirse aditivos al fundido de policarbonato antes de la prensa extrusora, eventualmente con el uso de mezcladoras estáticas o mediante prensa extrusora lateral en esta prensa extrusora.

- 30 Como alternativa puede someterse la solución de policarbonato a una evaporación por pulverización. En caso de una pulverización se atomiza la solución de policarbonato eventualmente tras el calentamiento o bien en un recipiente con vacío parcial o bien se atomiza por medio de una boquilla con un gas portador calentado, por ejemplo nitrógeno, argón o vapor de hidrógeno en un recipiente con presión normal. En ambos casos se obtiene, dependiendo de la concentración de la solución polimérica, polvo (diluida) o copos (concentrada) del polímero, a partir del cual deben eliminarse eventualmente también los últimos restos del disolvente como anteriormente. A continuación puede obtenerse granulado por medio de una prensa extrusora compuesta y separación por centrifugación posterior. También en este caso pueden añadirse aditivos, según se describió anteriormente, en la periferia o la propia prensa extrusora. Con frecuencia puede ser necesario realizar una etapa de compactación del polvo polimérico antes de la extrusión debido a la baja densidad aparente del polvo y copos.

- 40 Como alternativa puede precipitarse en gran medida el polímero de la solución de policarbonato lavada y eventualmente aún concentrada mediante la adición de un no disolvente para policarbonato. El no disolvente actúa a este respecto como agente de precipitación. Según esto es ventajoso, añadir en primer lugar una cantidad baja del no disolvente y eventualmente introducir también tiempos de espera entre las adiciones de las cargas de no disolvente. Además puede ser ventajoso usar diversos no disolventes. En este caso se usan como agentes de precipitación por ejemplo hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, especialmente heptano, i-octano o ciclohexano, alcoholes como por ejemplo metanol, etanol o i-propanol, cetonas, como por ejemplo acetona, o mezclas de estos. 45 En caso de la precipitación se añade por regla general la solución polimérica lentamente al agente de precipitación. Los policarbonatos así obtenidos se procesan según se describió en caso de la evaporación por pulverización para dar un granulado y eventualmente se le añaden aditivos.

- Según otros procedimientos se cristalizan productos de precipitación y cristalización o productos solidificados de manera amorfa en forma de grano fino haciendo pasar vapores de uno o varios no disolventes para policarbonato, con calentamiento simultáneo por debajo de la temperatura de transición vítrea y se condensan posteriormente para dar pesos moleculares mayores. A este respecto si se trata de oligómeros eventualmente con distintos grupos terminales (fenólicos y que interrumpen la cadena) entonces se habla de condensación en fase sólida.

- 55 La adición de aditivos sirve para la prolongación del periodo de uso o para la mejora de la estabilidad de color (estabilizadores), para la simplificación del procesamiento (por ejemplo agentes de desmoldeo, agentes que promueven el flujo, agentes antiestáticos) o para la adaptación de las propiedades de polímeros en determinadas cargas (modificadores tenaces al impacto, como cauchos; agentes ignífugos, colorantes, fibras de vidrio).

Estos aditivos pueden añadirse individualmente o en cualquier mezcla, juntos o en varias mezclas distintas del fundido polimérico. Esto puede realizarse directamente en caso del aislamiento del polímero o bien tras fundir el granulado en una denominada etapa compuesta. A este respecto pueden añadirse los aditivos o sus mezclas como

sólido, preferentemente como polvo, o como fundido al fundido polimérico. Otro tipo de dosificación es el uso de mezclas básicas o mezclas de mezclas básicas de los aditivos o mezclas de aditivos.

Aditivos adecuados se describen, por ejemplo, en "Additives for Plastics Handbook, John Murphy, Elsevier, Oxford 1999", en "Plastics Additives Handbook, Hans Zweifel, Hanser, München 2001".

5 Antioxidantes o estabilizadores térmicos adecuados son por ejemplo:

10 monofenoles alquilados, alquiltimetilfenoles, hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, tocoferoles, tiodifeniléteres hidroxilados, alquilidenbisfenoles, compuestos O-, N- y S-bencílicos, malonatos hidroxibencilados, compuestos hidroxibencílicos aromáticos, compuestos de triazina, acilaminofenoles, ésteres de ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico, ésteres de ácido β -(5-terc-butil-4-hidrox-3-metilfenil)propiónico, ésteres de ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico, ésteres de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilacético, amidas de ácidos β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico, compuestos tiosinérgicos adecuados, antioxidantes secundarios, fosfitos, fosfonitos, fosfonatos y fosfanos, benzofuranonas o indolinonas.

15 Antioxidantes o estabilizadores térmicos preferidos son fosfitos, fosfonatos y fosfanos orgánicos, en la mayoría de los casos aquéllos en los que los restos orgánicos están compuestos total o parcialmente de restos aromáticos eventualmente sustituidos.

Como agentes complejantes para metales pesados y para la neutralización de trazas alcalinas son adecuados, por ejemplo, ácidos o- o m-fosfóricos, fosfatos o fosfitos total o parcialmente esterificados.

20 Como agentes protectores de la luz (absorbedor UV) son adecuados, por ejemplo, 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles, 2-hidroxibenzofenonas, ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos, acrilatos, aminas estéricamente impedidas, oxamidas, 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas o benzotriazoles sustituidos, prefiriéndose especialmente benzotriazoles sustituidos.

Pueden usarse polipropilenglicoles solos o en combinación con, por ejemplo, sulfonas o sulfonamidas como estabilizadores frente al deterioro por rayos gamma.

25 Estos y otros estabilizadores pueden usarse individualmente o en combinación y pueden añadirse al polímero en las formas mencionadas.

Además pueden añadirse agentes auxiliares del procesamiento como agentes de desmoldeo, como por ejemplo derivados de ácidos grasos de cadena larga. Se prefieren por ejemplo tetraestearato de pentaeritritol y monoestearato de glicerina. Se usan solos o en mezcla preferentemente en una cantidad del 0,02 % al 1 % en peso con respecto a la masa de la composición. Aditivos retardadores de llama adecuados son ésteres de fosfato, es decir fosfato de trifenilo, ésteres del ácido resorcinadifosfórico, compuestos que contienen bromo, como ésteres del ácido fosfórico bromados, oligocarbonatos y policarbonatos bromados, así como preferentemente sales de ácidos sulfónicos orgánicos fluorados. Agentes que confieren tenacidad al impacto adecuados son caucho de butadieno con estireno-acrilonitrilo o metacrilato de metilo injertados, cauchos de etileno-propileno con anhídrido del ácido maleico injertado, cauchos de acrilato de etilo y butilo con metacrilato de metilo o estireno-acrilonitrilo injertados, redes de siloxano y acrilato interpenetrantes con metacrilato de metilo o estireno-acrilonitrilo injertados.

Además pueden añadirse colorantes, como sustancias colorantes o pigmentos orgánicos así como pigmentos inorgánicos, absorbedores IR, individualmente, en mezcla o también en combinación con estabilizadores, fibras de vidrio, esferas (huecas) de vidrio o cargas inorgánicas.

40 Los fundidos de policarbonato, que se generaron mediante el aislamiento del polímero o mediante preparación de una mezcla, pueden separarse por centrifugación mediante una cabeza de boquilla en forma de cuerda, se enfrían con gas, por ejemplo aire o nitrógeno, o un líquido de refrigeración, en la mayoría de los casos agua y las cuerdas solidificadas se granulan en granuladoras habituales con cuchillas que se encuentran, por ejemplo, en un rodillo giratorio, en aire, con gas inerte como nitrógeno o argón o con agua. Según cada realización técnica se producen, a este respecto, granulados en forma de columna con sección transversal redonda o elíptica y superficie rugosa o lisa. Los bordes pueden ser lisos o presentar hendiduras vidriosas con bordes rotos o bien restos detenidos en los bordes. Es deseable un granulado conformado de manera lo más uniforme posible con salientes que permanecen los menos posible en los bordes. Además ha de mantenerse lo más bajo posible el porcentaje de polvo en el granulado, preferentemente por debajo de 100 mg/kg de granulado. El diámetro de los granos de granulado debe encontrarse entre 0,5 mm y 10 mm, preferentemente a 1 mm a 8 mm, de manera especialmente preferida a 3 mm a 6 mm. Mientras que debía encontrarse la longitud de los granos de granulado entre 1 mm y 10 mm, preferentemente entre 2 mm y 8 mm y el peso entre 10 mg y 50 mg preferentemente entre 15 mg y 30 mg. Se prefiere un granulado cuya proporción de diámetro, en caso de sección transversal elíptica del diámetro medio, con respecto a la longitud ascienda a 0,8 a 1,2, de manera especialmente preferida de uno con la proporción de aproximadamente 1. Estos parámetros están sujetos a distribuciones de tamaño, prefiriéndose distribuciones lo más estrechas posibles, o sea granulados dimensionados de la manera más uniforme posible.

Se configuran un enfriamiento, una separación por centrifugación, una granulación y el transporte posterior o el avance del granulado con gas o líquido, y el almacenamiento posterior, eventualmente según un procedimiento de mezclado o homogeneización, de modo que no se aplique en lo posible ninguna impureza sobre la superficie del polímero, cuerda o granulado a pesar de la carga estática existente eventualmente, como por ejemplo polvo, cisco de las máquinas, lubricantes de tipo aerosol y otros líquidos así como sales de refrigeraciones o baños de agua usados posiblemente.

Los polímeros fabricados según el procedimiento según la invención son igualmente objeto de la presente solicitud.

Los polímeros fabricados según el procedimiento según la invención presentan una distribución de peso molecular estrecha, preferentemente incluso una más estrecha que los fabricados según el estado de la técnica con el procedimiento de interfases. Los polímeros fabricados según el procedimiento según la invención presentan preferentemente una irregularidad U de 1,1 a 1,6 (según cada viscosidad de los policarbonatos fabricados).

Los policarbonatos fabricados según la invención son adecuados, por ejemplo, para fabricar extruidos y piezas moldeadas, especialmente aquéllas para su uso en línea de productos transparente, muy especialmente en línea de productos de aplicaciones ópticas como por ejemplo placas, placas con nervios, acristalamientos, cristales de dispersión, protectores de lámparas o memoria de datos óptica, como CD de audio, CD-R(W), DVD, DVD-R(W), minidiscos en sus distintas formas de realización solo legibles o bien que pueden grabarse una vez eventualmente también que pueden grabarse repetidamente.

Otras aplicaciones son por ejemplo, sin limitar sin embargo el objeto de la presente invención:

1. cristales de seguridad, que son necesarios como es sabido en muchas zonas de edificios, vehículos y aviones, así como protectores de cascos.
2. láminas
3. piezas sopladas (véase también el documento US-A 2 964 794), por ejemplo botellas de agua de 1 a 5 galones.
4. placas transparentes, como placas sólidas o especialmente placas de cámara hueca, por ejemplo para cubrir edificios como estaciones de tren, invernaderos e instalaciones de iluminación.
5. memorias de datos ópticas, como CD de audio, CD-R(W), DCD, DVD-R(W), minidiscos y den desarrollos posteriores
6. carcasas de lámparas o señales de tráfico
7. espumas con superficie abierta o cerrada eventualmente imprimible
8. hilos y filamentos (véase también el documento DE-A 11 37 167)
9. aplicaciones luminotécnicas, eventualmente con el uso de fibras de vidrio para aplicaciones en línea de productos translúcidos
10. configuraciones translúcidas con un contenido en sulfato de bario y o dióxido de titanio y o óxido de zirconio o cauchos de acrilato poliméricos orgánicos (documentos EP-A 0 634 445, EP-A 0 269 324) para fabricar piezas moldeadas transparentes o dispersivas de luz.
11. piezas moldeadas por inyección de precisión, como soportes, por ejemplo soportes de lentes; en este caso se usan eventualmente policarbonatos con fibras de vidrio y un contenido eventualmente adicional del 1-10 % en peso de disulfuro de molibdeno (con respecto a toda la masa conformada).
12. piezas de aparatos ópticos, especialmente lentes para cámaras de fotos y vídeo (documento DE-A 27 01 173).
13. soportes de transmisión de luz, especialmente cables conductores de luz (documento EP-A 0 089 801) y listones de iluminación
14. materiales electroaislantes para conductores eléctricos y para cajas del tomacorriente y conectores de clavijas así como condensadores.
15. carcasas de teléfonos móviles.
16. dispositivos de interfaz de red
17. materiales de soporte para fotoconductores orgánicos
18. lámparas, bombillas de faro, cristales dispersivos de luz o lentes internas.

19. aplicaciones médicas como oxigenadores, dializadores.
20. aplicaciones para alimentos, como botellas, vajilla y moldes para chocolate.
21. aplicaciones en línea de productos de automóviles, como acristalamientos o en forma de combinaciones con ABS como parachoques.
- 5 22. artículos de deportes como pértigas de esalon, hebillas de botas de esquí.
23. artículos para el hogar, como fregaderos, lavabos, buzones
24. carcasas, como paneles de distribución eléctricos
25. carcasas para aparatos eléctricos como cepillos de dientes, secadores de pelo, máquinas de café, máquina herramientas, como taladradoras, fresadoras, cepilladoras y sierras
- 10 26. portillas de lavadoras
27. gafas protectoras, gafas de sol, gafas correctoras o sus lentes.
28. protectores de lámparas
29. láminas de embalaje
30. cajas para chips, soportes para chips, cajas para obleas de silicio
- 15 31. otras aplicaciones como puertas de alimentación de establos o jaulas para animales.

Sorprendentemente pudo reducirse además con el procedimiento según la invención la carga de difenol o carga de monofenol de las aguas residuales.

- 20 El uso de bombas con triple función como unidad mezcladora, espacio de reacción para la etapa de oligomerización o etapa de fabricación de ésteres arílicos del ácido clorofórmico y/o carbonatos de diarilo así como unidad de transporte no se describe en la bibliografía para el procedimiento de interfases para fabricar policarbonatos o carbonatos de diarilo. Por tanto es objeto de la presente invención además el uso de una o varias bombas para producir de manera continua policarbonato o carbonato de diarilo según el procedimiento de interfases, en el que la(s) bomba(s)

- funciona (funcionan) según el principio de estator-rotor
- 25 - puede (pueden) termostatzarse y
 - presenta (presentan) al menos respectivamente una entrada para una fase orgánica y una acuosa y eventualmente otras entradas para interruptores de cadena, ramificadores y/o adicionalmente solución de hidróxido alcalino, catalizador así como al menos una salida para la mezcla que contiene oligocarbonatos o mezcla que contiene ésteres arílicos del ácido clorofórmico y/o carbonatos de diarilo,
- 30 caracterizado porque en esta/estas bomba/bombas se realiza tanto la mezcla continua de la fase orgánica y acuosa, conteniendo la fase orgánica al menos un disolvente adecuado para el policarbonato o carbonato de diarilo y total o parcialmente el fosgeno y conteniendo la fase acuosa el o los difenol(es) o monofenol(es), agua y solución de hidróxido alcalino, como la reacción del o de los difenol(es) o monofenol(es) y fosgeno para dar oligocarbonatos o ésteres arílicos del ácido clorofórmico y/o carbonatos de diarilo.
 - 35 Para este uso son adecuadas las bombas descritas ya anteriormente para el procedimiento según la invención. Especialmente son adecuadas para esto bombas centrífugas, de manera especialmente preferida bombas de rueda periférica.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar la invención a modo de ejemplo y no han de interpretarse como limitación.

40 Ejemplos

En un procedimiento de interfases continuo se fabricaron policarbonatos por medio de respectivamente distintos conceptos de reactor. En los ensayos se sometió a prueba la influencia del uso según la invención de la bomba especial con respecto a los reactores conocidos como reactores de trasvase por bomba o boquillas en ajustes de reacción por lo demás iguales.

- 45 La reacción se realizó en todos los ejemplos de manera continua en una emulsión de agua y una mezcla de disolvente del 50 % en peso de cloruro de metileno y del 50 % en peso de clorobenceno. Como interruptor de cadena se usó p-terc-butilfenol (BUP). Como catalizador se usó n-etilpiperidina (EPP). La solución de policarbonato

obtenida tras la separación de la fase acuosa tras atravesar la cascada de espera compuesta de los cuatro reactores posteriores NR1 a NR4 en la figura 3 y 5 se lavó de manera ácida con ácido clorhídrico, y a continuación por medio de separadores en forma de disco se lavó de manera neutra con agua completamente desalada. Las soluciones de policarbonato lavadas de ese modo se concentraron hasta sequedad mediante evaporación del disolvente. Una eliminación completa del disolvente residual en la estufa a vacío a 100 °C condujo al policarbonato.

La realización se llevó a cabo en todos los ejemplos con los siguientes ajustes de reacción:

- Solución de bisfenolato de Na: caudal 910,3 g/h (0,598 mol de bisfenol A/h), contenido en bisfenolato de Na: el 15,0 % en peso de bisfenolato de Na con respecto al peso total de la solución
 - Fosgeno: 72,18 g/h (0,73 mol/h)
 - Disolvente: 737,7 g/h (mezcla de disolventes compuesta por el 50 % en peso de cloruro de metileno y el 50 % en peso de clorobenceno)
 - Solución de hidróxido de sodio: 113,9 g/h; contenido en NaOH: el 44 % en peso de NaOH, con respecto al peso total de la solución de hidróxido de sodio, para disolver 136,5 g de bisfenol A
 - Solución de hidróxido de sodio tras el primer reactor: 49,5 g/h; contenido en NaOH: el 44 % en peso de NaOH con respecto al peso molecular de la solución de hidróxido de sodio
 - Interruptor de cadena BUP: 3,594 g/h (en 140,2 g/h de mezcla de disolventes 50:50)
 - Catalizador EPP: 0,677 g/h; (en 6,2 g/h de disolvente 50:50)
 - Fosgeno / bisfenol A: el 122 % en mol de fosgeno con respecto a la cantidad de sustancia de bisfenol A
 - EPP / bisfenol A: el 1,0 % en mol de EPP con respecto a la cantidad de sustancia de bisfenol A
 - BUP / bisfenol A: el 4,0 % en mol de BUP con respecto a la cantidad de sustancia de bisfenol A
 - Temperatura de reacción: 34 °C
 - Contenido en policarbonato: el 15,0 % en peso de policarbonato, con respecto al peso total de la solución, disuelto en disolvente mencionado anteriormente
 - Adición del interruptor de cadena tras el primer reactor
- La adición del interruptor de cadena se realizó en todos los ejemplos de manera que se obtuvo una viscosidad relativa (η_{rel}) comparable para los productos finales.

Ejemplo 1 (ejemplo comparativo):

Según la construcción de ensayo en la figura 3 se fabricó policarbonato. A este respecto se usó como primer reactor un reactor de trasvase por bomba UR 2 de este tipo según la figura 4 compuesto de vidrio, al que se conectó una cascada de espera de cuatro recipientes de agitación (reactores posteriores NR1 a NR4) para la reacción posterior. En los reactores individuales se accionaron los elementos agitadores mediante motores M. Antes y tras el último reactor posterior NR4 se encontraban además dos bombas de rueda dentada con motor M. La solución de bisfenolato de Na, fosgeno en el disolvente y la solución de hidróxido de sodio mencionados anteriormente se alimentaron en la cantidad mencionada anteriormente de manera continua al reactor de trasvase por bomba y se remezcló mediante trasvase por bomba con la válvula V7.3 abierta. A este respecto se accionó el agitador usado en el reactor de trasvase por bomba con 1000 revoluciones/min. En la salida del reactor de trasvase por bomba se condujo la mezcla de reacción de manera continua fuera del reactor de trasvase por bomba, se mezcló con el interruptor de cadena y se condujo a la cascada de espera mostrada en la figura 3 de cuatro recipientes agitadores para la reacción posterior. El catalizador se alimentó al tercer reactor posterior NR3.

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo):

Se usó la misma construcción de ensayo que en el ejemplo 1, sin embargo se cerró en el reactor de trasvase por bomba UR 2 la válvula V7.3, de modo que se eliminó un remezclado. Debido a ello, el reactor de trasvase por bomba UR 2 actuó como una boquilla normal.

Ejemplo 3 (según la invención):

En lugar del reactor de trasvase por bomba UR 2 en el ejemplo 1 se usó una bomba de rueda periférica RM según la figura 1. Por lo demás se usó la misma construcción de ensayo que en el ejemplo 1 (véase la figura 5). La solución de bisfenolato de Na, fosgeno en el disolvente y la solución de hidróxido de sodio mencionados anteriormente se alimentaron en la cantidad mencionada anteriormente de manera continua a la bomba RM y se mezclaron mediante la rueda periférica giratoria dotada de palas. En la salida de la bomba RM se condujo la mezcla de reacción de

manera continua fuera del espacio interno de la bomba, se mezcló con el interruptor de cadena y se condujo a la cascada de espera mostrada en la figura 5 de cuatro recipientes agitadores para la reacción posterior. El catalizador se alimentó al tercer reactor posterior NR3.

La tabla 1 muestra los resultados con respecto al policarbonato obtenido así como la carga del agua residual resultante con bisfenol A (BPA).

Tabla 1:

Ejemplo	Contenido en BPA en el agua residual [ppm en peso]	M_w [g/mol]	U	η_{rel}
1	238	19182	1,54	1,215
2	675	19111	1,69	1,214
3	48	19353	1,51	1,218

La viscosidad de disolución relativa η_{rel} se determinó en diclorometano como disolvente a una concentración de 5 g/l y a una temperatura de 25 °C con un viscosímetro Ubbelohde.

El contenido en BPA en el agua residual se determinó por medio de HPLC y detección UV (245 nm) tras la calibración con BPA.

Los resultados muestran una clara reducción de la carga de agua residual con BPA en caso del uso según la invención de la bomba especial con respecto a la fabricación convencional por medio del reactor de trasvase por bomba o una boquilla sencilla. En el caso de la realización según la invención del procedimiento de interfases no es necesario, por tanto, un aumento de la adición de fosgeno y solución de hidróxido de sodio para completar la reacción del difenol. Por tanto el procedimiento realizado según la invención es además más económico que según los procedimientos conocidos. También la irregularidad U, que es una medida de la amplitud de la distribución del peso molecular del policarbonato resultante, pudo reducirse ligeramente con respecto a los productos obtenidos según los procedimientos conocidos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para fabricar de manera continua policarbonatos o copolicarbonatos o carbonatos de diarilo según el procedimiento de interfases a partir de al menos un difenol o monofenol, fosgeno y al menos un catalizador eventualmente en presencia de al menos un interruptor de cadena y/o ramificador, **caracterizado porque**

- 5 (a) se genera de manera continua una mezcla de las fases orgánica y acuosa, conteniendo la fase orgánica al menos un disolvente adecuado para el policarbonato o el carbonato de diarilo y total o parcialmente el fosgeno y conteniendo la fase acuosa el o los difenol(es) o monofenol(es), agua y solución de hidróxido alcalino,
- 10 (b) se realiza una reacción del o de los difenol(es) o monofenol(es) y fosgeno para dar oligocarbonatos o para dar ésteres arílicos del ácido clorofórmico o carbonatos de diarilo o una mezcla de ésteres arílicos del ácido clorofórmico y carbonatos de diarilo,
- (c) se hacen reaccionar los oligocarbonatos o ésteres arílicos del ácido clorofórmico y/o carbonatos de diarilo a continuación en al menos un reactor con la adición de solución de hidróxido alcalino adicional, eventualmente interruptor(es) de cadena y eventualmente al menos otro catalizador,
- 15 **caracterizado porque** la mezcla continua de las fases orgánica y acuosa en (a) y la reacción para dar oligocarbonatos o ésteres arílicos del ácido clorofórmico y/o carbonatos de diarilo en (b) se realizan en una o varias bomba(s), que
- funciona (funcionan) según el principio de estator-rotor
 - puede (pueden) termostatzarse y
- 20 - presenta (presentan) al menos respectivamente una entrada para la fase orgánica y la fase acuosa y eventualmente otras entradas para el catalizador, interruptor de cadena, ramificador y/o adicionalmente la solución de hidróxido alcalino así como al menos una salida para la mezcla que contiene oligocarbonatos o de ésteres arílicos del ácido clorofórmico-carbonatos de diarilo.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la etapa (c) se usa al menos otro catalizador.

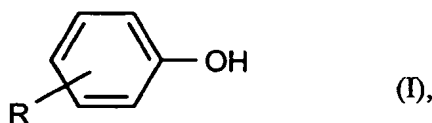
- 25 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** la(s) bomba(s) presenta(n) otras entradas para adicionalmente la solución de hidróxido alcalino así como al menos una salida para la mezcla que contiene ésteres arílicos del ácido clorofórmico y/o carbonatos de diarilo.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la(s) bomba(s) presenta (presentan) uno o varios rotores.
- 30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la(s) bomba(s) puede(n) termostatzarse a una temperatura de -5 °C a 100 °C, preferentemente de 15 °C a 80 °C, de manera especialmente preferida de 25 °C a 65 °C.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** como difenoles se usan aquéllos de fórmula general

35 HO-Z-OH

en la que Z es un resto orgánico divalente con 6 a 30 átomos de carbono, que contiene uno o varios grupos aromáticos.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** como difenol(es) se usan hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenilos, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis(hidroxi-fenil)-cicloalcanos, sulfuros de bis-(hidroxifenilo), bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, α,α' -bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos, bis-(hidroxifenil)ftalimidinas o sus compuestos alquilados, núcleoalquilados y núcleohalogenados.
- 40 8. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado porque** como difenol(es) se usan 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenil-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-fenil-etano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A, BPA), 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,3-bis-[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno (bisfenol M), 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(3,5-di-metil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfona, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,3-bis-[2-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-propil]-benceno, 2-hidrocarbilo-3,3-bis(4-hidroxifenil)ftalimidina, 3,3-bis(4-hidroxifenil)-1-fenil-1H-indol-2-ona, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-1-fenil-1H-indol-2-ona, 3,3-bis(4-hidroxifenil)-N-metil-ftalimidina, 3,3-bis(4-hidroxifenil)-1-metil-1H-indol-2-ona, 3,3-bis(4-hidroxifenil)-N-metil-ftalimidina, 3,3-bis(4-hidroxifenil)-N-fenil-ftalimidina y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC).
- 45
- 50

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** como monofenol(es) se usan compuestos de fórmula (I):



en la que es R = hidrógeno, halógeno o un resto alcóxicarbonilo o resto alquilo C₁ a C₉ ramificado o no ramificado.

- 5 10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado porque** como monofenol(es) se usan fenol, cresoles, p-terc-butilfenol, p-cumilfenol, p-n-octilfenol, p-iso-octilfenol, p-n-nonilfenol y p-iso-nonilfenol, p-clorofenol, 2,4-diclorofenol, p-bromofenol y 2,4,6-tribromofenol o éster metílico del ácido salicílico o una mezcla de estos compuestos.
- 10 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** en caso de la bomba o de las bombas, que se usan en (a) y/o (b), se trata de una bomba centrífuga.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado porque** en caso de la bomba centrífuga se trata de una bomba de rueda periférica.
13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** la(s) bomba(s) está(n) construida(s) según el principio de una o varias cámaras.
- 15 14. Uso de una o varias bomba(s) para producir de manera continua policarbonato o carbonato de diarilo según el procedimiento de interfases, en el que la(s) bomba(s)
- funciona (funcionan) según el principio de estator-rotor
 - puede (pueden) termostatzarse y
 - presenta (presentan) al menos respectivamente una entrada para una fase orgánica y una acuosa.
- 20 15. Uso de una o varias bomba(s) según la reivindicación 14, **caracterizado porque** están presentes otras entradas para interruptores de cadena, ramificadores y/o adicionalmente solución de hidróxido alcalino, catalizador así como al menos una salida para la mezcla que contiene oligocarbonatos o mezcla que contiene ésteres arílicos del ácido clorofórmico y/o carbonatos de diarilo.
- 25 16. Uso de una o varias bomba(s) según la reivindicación 15, **caracterizado porque** en esta/estas bombas se realiza tanto la mezcla continua de las fases orgánica y acuosa, conteniendo la fase orgánica al menos un disolvente adecuado para el policarbonato o carbonato de diarilo y total o parcialmente el fosgeno y conteniendo la fase acuosa el o los difenol(es) o monofenol(es), agua y solución de hidróxido alcalino, como también la reacción del o de los difenol(es) o monofenol(es) y fosgeno para dar oligocarbonatos o ésteres arílicos del ácido clorofórmico y/o carbonatos de diarilo.
- 30 17. Uso de una o varias bomba(s) según una de las reivindicaciones 13 a 16, **caracterizado porque** en caso de la o las bomba(s) se trata de bombas centrífugas.
18. Uso de una o varias bomba(s) según la reivindicación 17, **caracterizado porque** en caso de la o las bomba(s) centrífuga(s) se trata de bombas de rueda periférica.

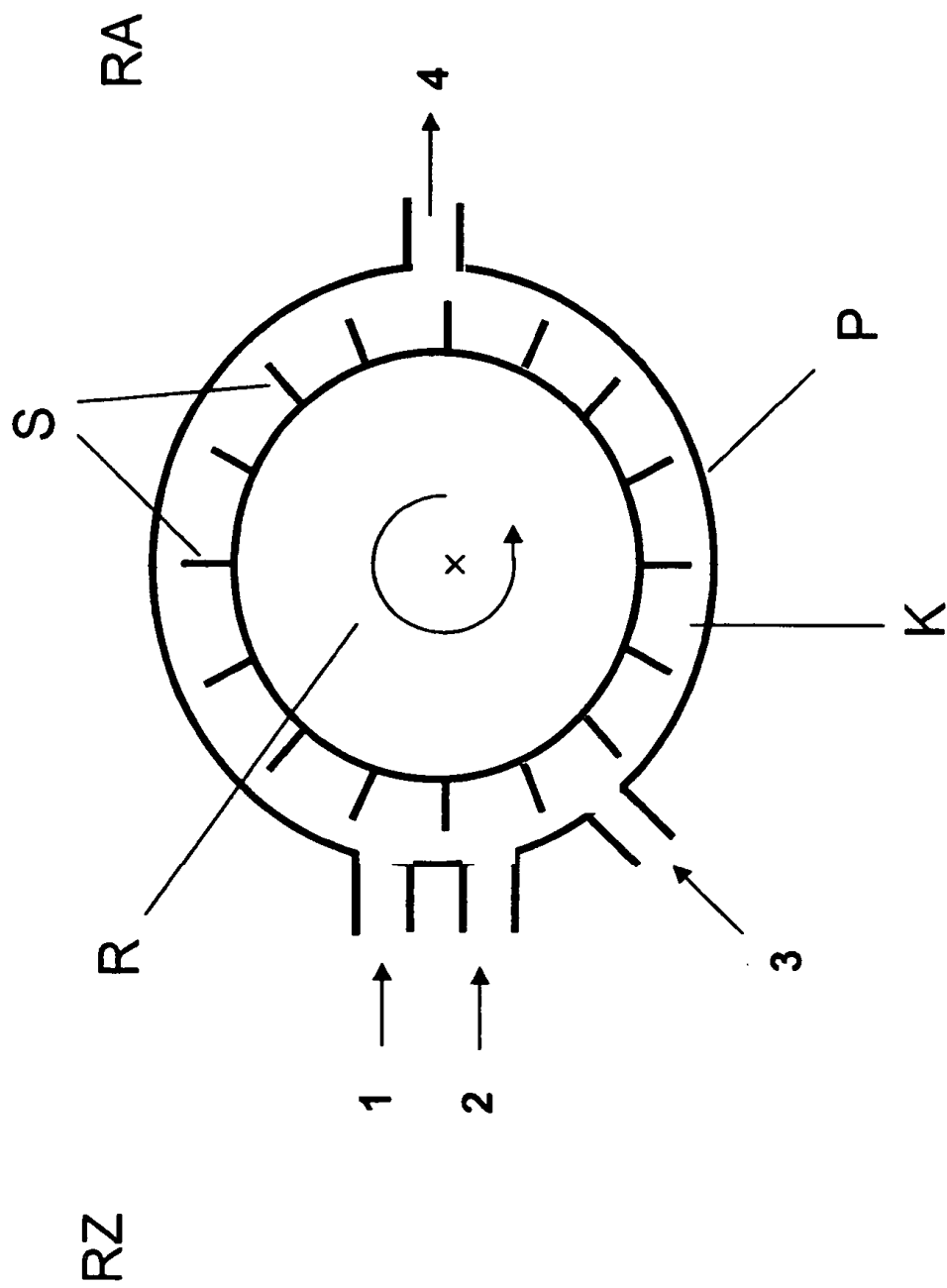


Fig. 1

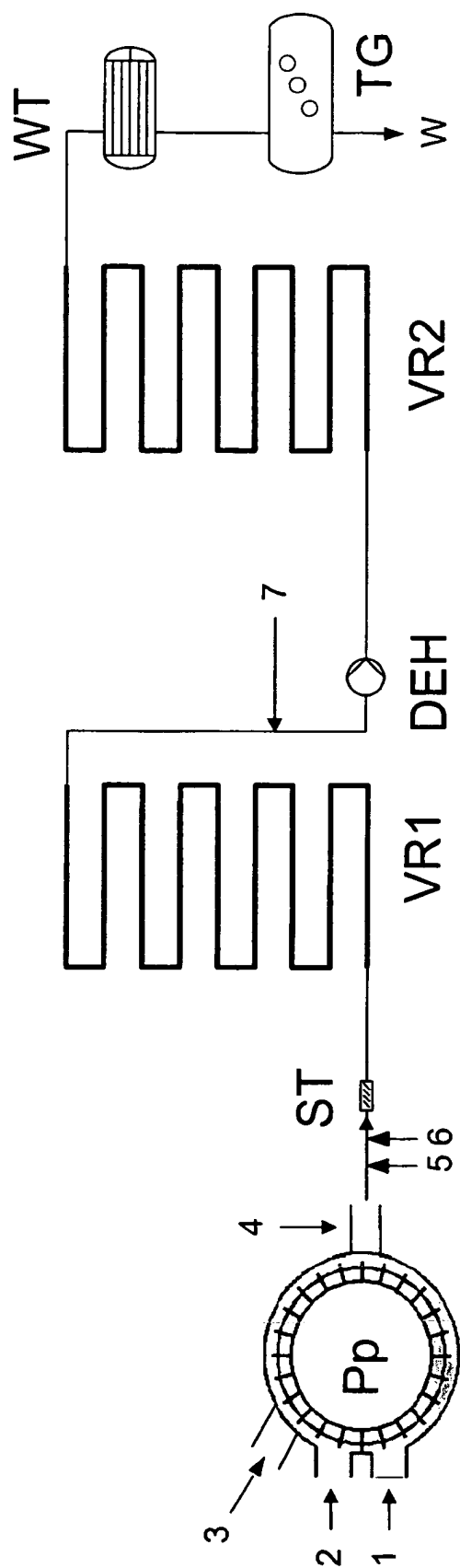


Fig. 2

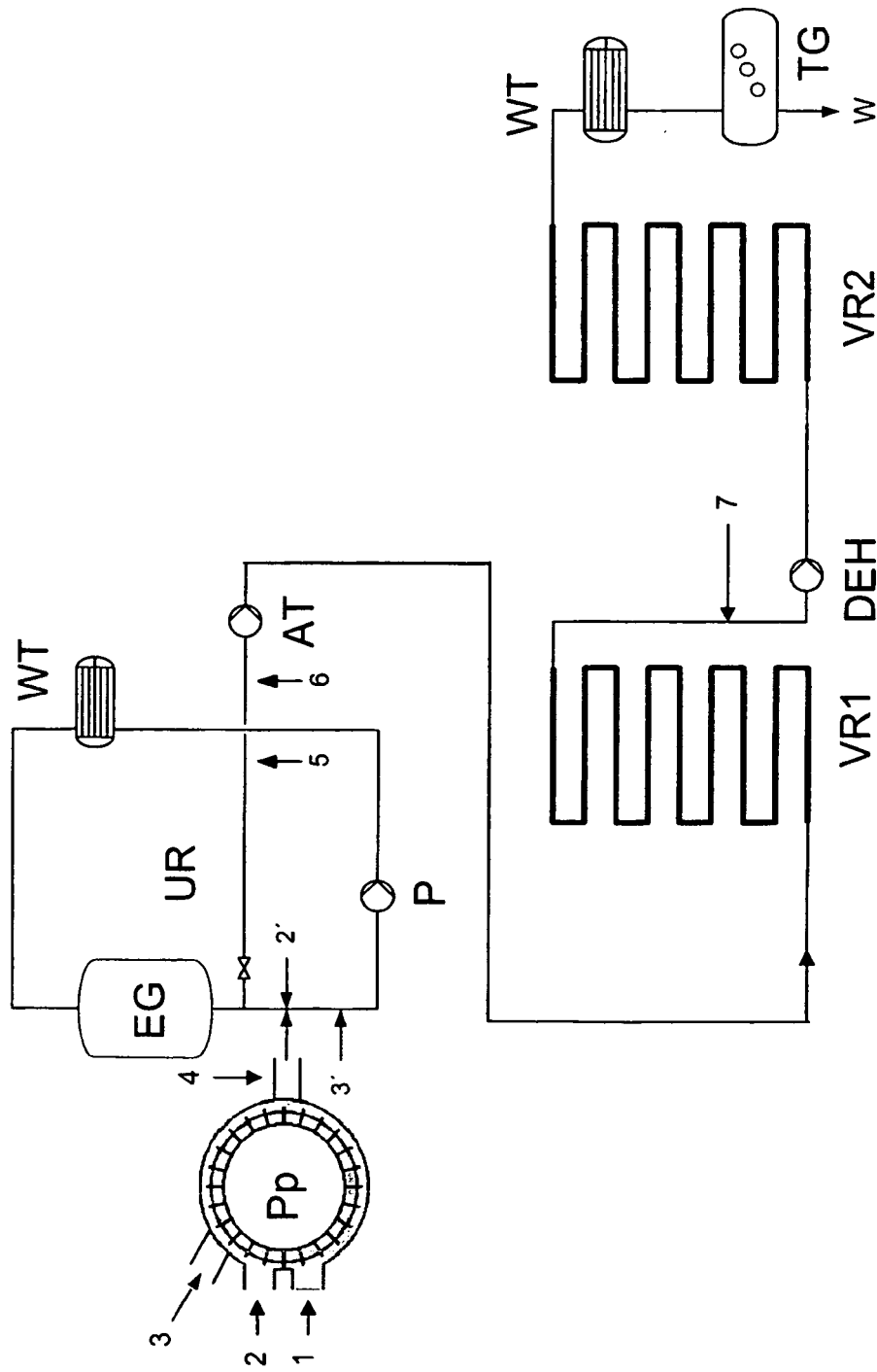


Fig. 2a

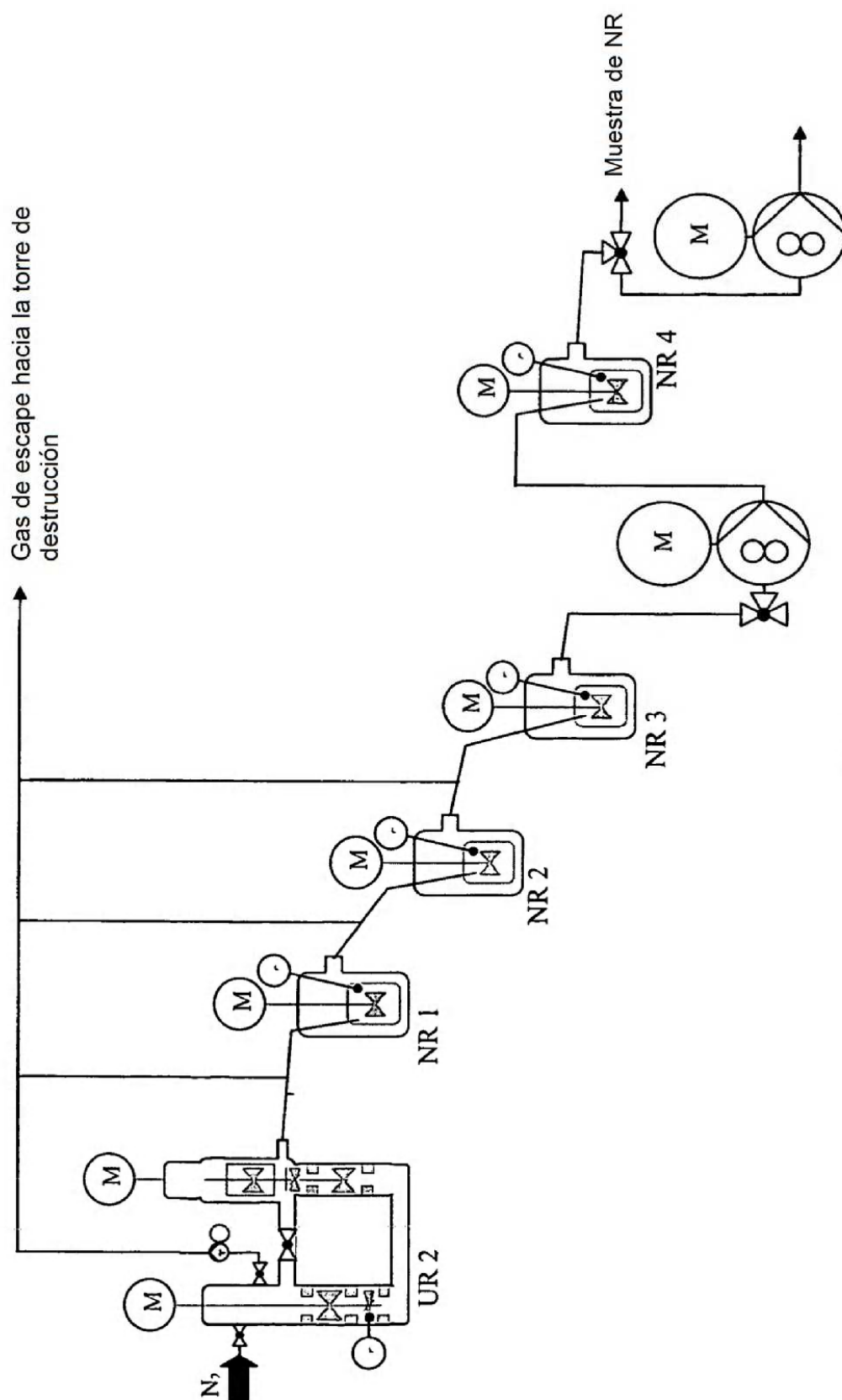


Fig. 3

Gas de escape hacia la torre de destrucción

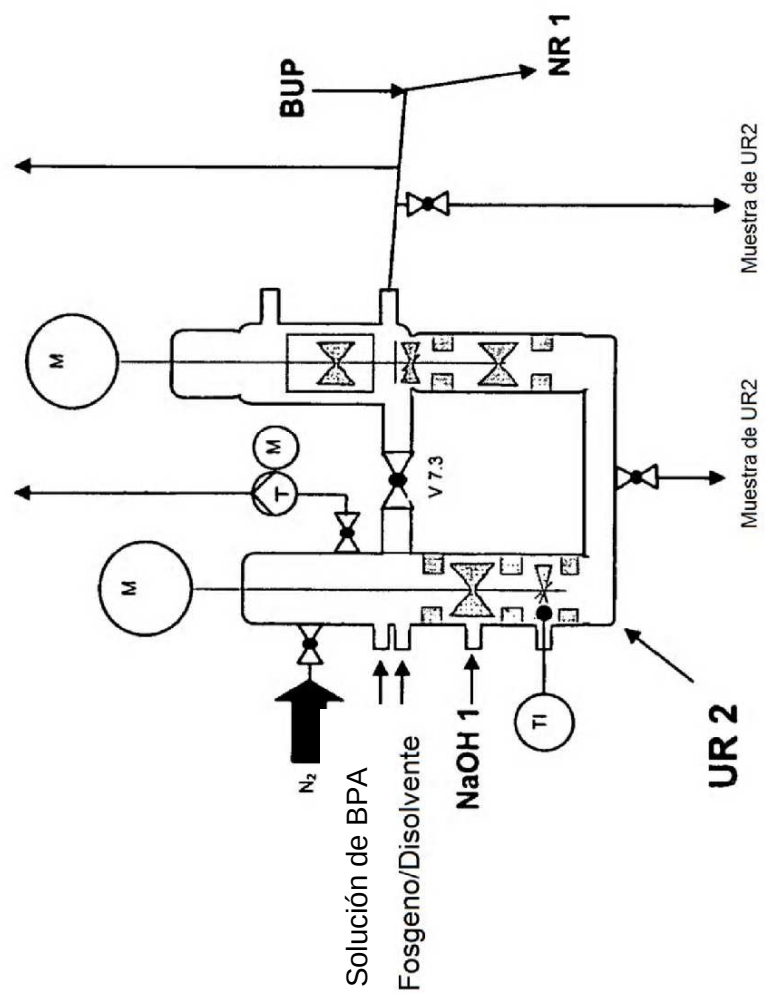


Fig. 4

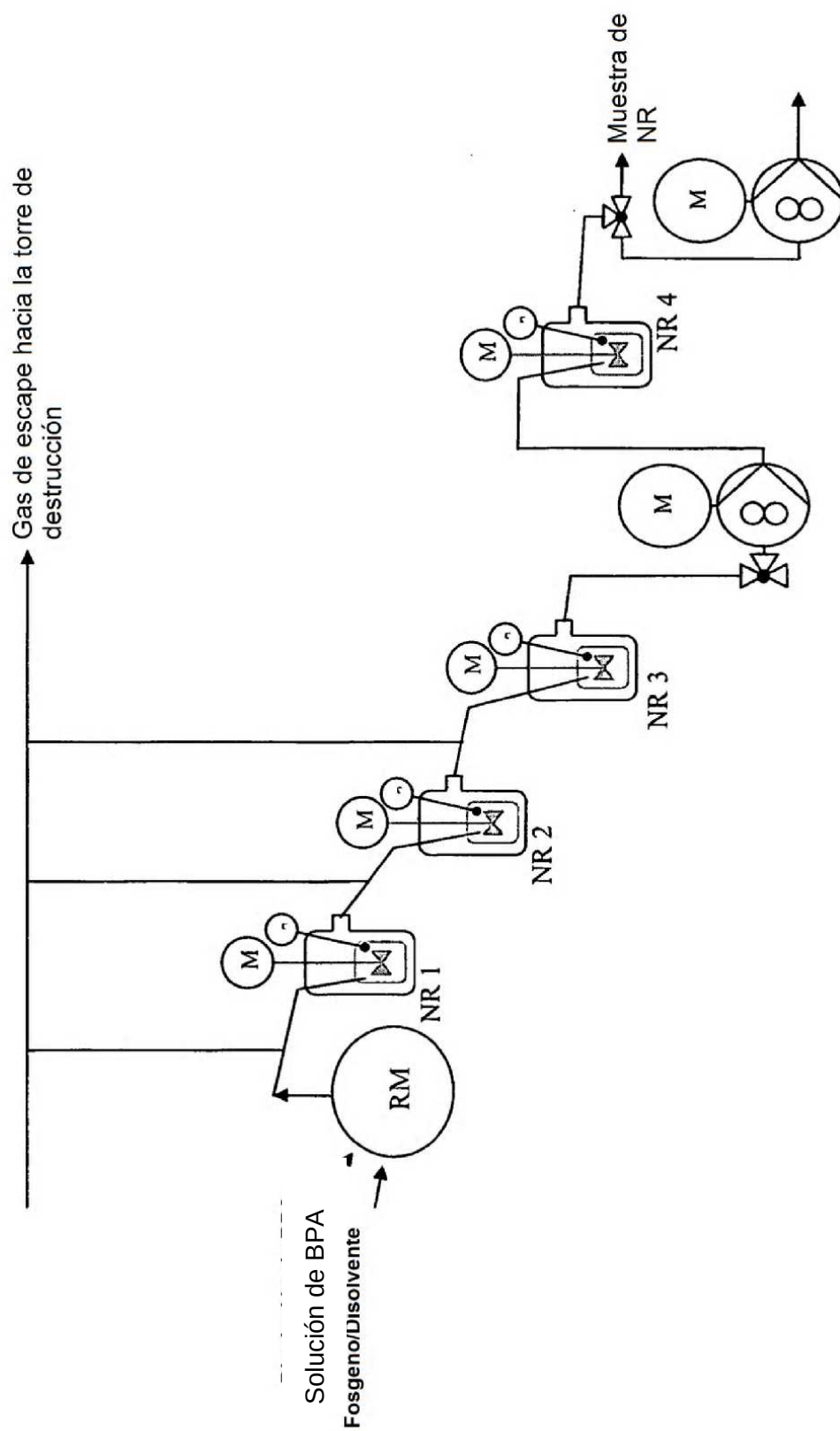


Fig. 5