

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 704**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05808619 .0**  
96 Fecha de presentación: **21.10.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1809685**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.07.2007**

54 Título: **MÉTODO PARA LA PREPARACIÓN DE UNA RESINA DE POLICARBONATO.**

30 Prioridad:  
**21.10.2004 KR 20040084355**  
**03.12.2004 KR 20040101103**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**05.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**05.12.2011**

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

72 Inventor/es:  
**HONG, Mijeung;**  
**KIM, Jong-Hun;**  
**PARK, Sung-Kyou y**  
**WOO, Boo-Gon**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 369 704 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método para la preparación de una resina de policarbonato

Sector técnico

- 5 La presente invención se refiere a un método para la preparación de una resina de policarbonato, incluyendo dicho método una polimerización por condensación para disminuir la fracción molar de arilcarbonato existente en un diarilcarbonato sin reaccionar, y en un grupo terminado de un producto secundario de la reacción que tiene un grado de polimerización menor de 3, producido por transesterificación, haciendo máximo, por lo tanto, el incremento del peso molecular de la resina de policarbonato, tal como un policarbonato basado en siloxano producido por polimerización en estado sólido y reduciendo sustancialmente el tiempo de preparación para la resina de policarbonato.
- 10 Antecedentes técnicos
- Las resinas de policarbonato tienen una excelente resistencia al calor, resistencia al impacto, resistencia mecánica y transparencia. Debido a estas ventajas, las resinas de policarbonato son utilizadas en varias aplicaciones, tales como discos compactos, hojas transparentes, materiales de envasado, amortiguadores móviles y láminas de bloqueo de rayos ultravioleta (UV) y, por lo tanto, la demanda de resinas de policarbonato está aumentando.
- 15 No obstante, los policarbonatos tienen baja resistencia a los disolventes y baja resistencia al impacto a bajas temperaturas. Por ejemplo, cuando los policarbonatos se exponen a disolventes utilizados habitualmente, tiene lugar su agrietamiento. Se han hecho muchos esfuerzos para superar estos problemas, y se han desarrollado varios policarbonatos modificados. En particular, los policarbonatos basados en siloxano y los carbonatos de poliéster muestran mejores características de resistencia al impacto a baja temperatura, moldeo y fluidez.
- 20 Los procedimientos de fabricación convencionales para el policarbonato se pueden dividir en procesos de polimerización interfacial en los que se utiliza fosgeno procesos de polimerización por condensación y procesos de polimerización en estado sólido en los que no se utiliza fosgeno.
- 25 Un proceso de polimerización interfacial, tal como se da a conocer en la patente USA Nº 5.530.083, incluye una operación de reacción de un compuesto hidroxiaromático, un compuesto dihidroxi, fosgeno un catalizador con polidiorganosiloxano terminado en hidroxiarilo. Es este caso, las resinas de policarbonato basadas en siloxano con elevado peso molecular pueden ser fabricadas de manera prácticamente fácil por un proceso continuo. No obstante, el proceso está acompañado por el riesgo provocado por la utilización de gases tóxicos y un disolvente orgánico basado en cloruro, que es contaminante del medio ambiente y, por lo tanto, los costes de fabricación son elevados.
- 30 Un proceso de polimerización por condensación en fusión, tal como se da a conocer en las patentes USA Números 6.252.013 y 6.232.429, comprende una operación de la que se lleva a cabo polimerización para producir carbonato poliéster después de que el material inicial es disuelto. El proceso de polimerización por condensación en fusión es relativamente estable porque no se utilizan materiales tóxicos. No obstante, a efectos de producir policarbonato con elevado peso molecular para extrusión, se debe controlar una reacción entre elementos con elevada viscosidad a alta temperatura y elevado vacío, y estas condiciones comportan una baja calidad del policarbonato.
- 35 Un proceso de polimerización en estado sólido en un proceso en el que un prepolímero de policarbonato de bajo peso molecular es cristalizado y el prepolímero cristalizado es polimerizado a una temperatura inferior al punto de fusión del prepolímero cristalizado. En este caso, no se utilizan materiales tóxicos y la calidad del policarbonato obtenido puede ser garantizada porque la polimerización tiene lugar en estado sólido. No obstante, en general, la cristalización y la polimerización en estado sólido se llevan a cabo sin eliminar los productos secundarios o subproductos de la reacción, que tienen un grado de polimerización menor de 3 y el diarilcarbonato no reaccionado que co-existe simultáneamente con un prepolímero de peso molecular relativamente bajo (peso molecular promedio en peso de 2000 a 20000 g/mol). Como resultado, la diferencia entre moles de un grupo aromático y un grupo arilcarbonato aumenta, prolongando de esta manera el tiempo de fabricación para un policarbonato de alto peso molecular.
- 40
- 45 De acuerdo con ello, existe la necesidad de desarrollar un método de fabricación de policarbonato que sea estable, que garantice la calidad y que requiera solamente un corto periodo de tiempo para producir un policarbonato de alto peso molecular.

Materia de la invención

Solución técnica

Este objetivo se consigue por las características de la reivindicación independiente 1. Las realizaciones preferentes se dan a conocer en las reivindicaciones dependientes.

5 La presente invención da a conocer un método para la preparación de una resina de policarbonato. El método, que tiene un corto tiempo de reacción para la polimerización en estado sólido debido a la utilización de condensación a presión reducida, no presenta riesgos porque no se utiliza fosgeno tóxico y garantiza la calidad.

La presente invención da a conocer también una resina de policarbonato producida utilizando el método.

10 De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se da a conocer un método de preparación de una resina de policarbonato cuyo método comprende: transesterificación de diarilcarbonato, un compuesto dihidroxiaromático y polisiloxano en presencia de un catalizador para producir un prepolímero de policarbonato amorfo de bajo peso molecular, que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 1.500 a 20.000 g/mol; polimerización por condensación de un prepolímero de policarbonato amorfo de bajo peso molecular para producir un policarbonato amorfo de peso molecular medio con un Mw de 10.000 a 30.000 g/mol; cristalizando el policarbonato amorfo de peso molecular medio para producir un policarbonato cristalizado; y polimerizando en estado sólido el policarbonato cristalizado para producir un policarbonato de alto peso molecular que tiene Mw de 20.000 a 200.000 g/mol.

15 Efectos ventajosos

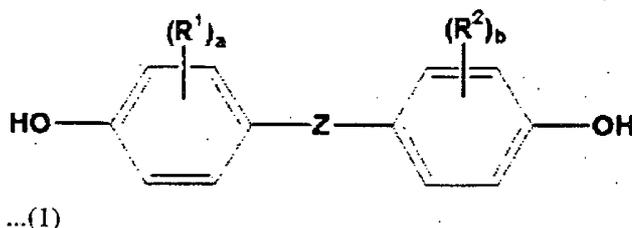
Un método para la preparación de un policarbonato, de acuerdo con la presente invención, comprende un método de condensación a presión reducida para reducir el tiempo de reacción para un proceso de polimerización en estado sólido. Además, el método es más estable debido a que no se utiliza fosgeno tóxico. Además, el método garantiza un policarbonato de elevada calidad.

20 Características de la invención

25 Los inventores de la presente invención han estudiado la forma de incrementar el peso molecular del policarbonato en un tiempo reducido y han descubierto que cuando se lleva a cabo un proceso de polimerización por condensación a una temperatura, bajo una presión reducida o en atmósfera de nitrógeno, la fracción molar de arilcarbonato, que existe en una grupo terminado de un subproducto de la reacción que tiene un grado de polimerización menor de 3 obtenido como resultado de transesterificación y en un diarilcarbonato no reaccionado, disminuye. Como resultado, el incremento de peso molecular del policarbonato después de la polimerización en estado sólido se puede hacer máximo y se puede producir un policarbonato de elevado peso molecular en un tiempo sustancialmente corto.

Etapa 1: proceso de transesterificación

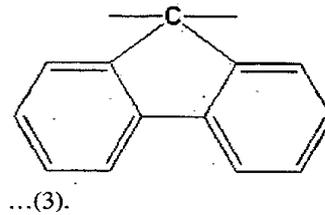
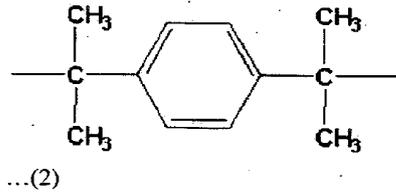
30 Un compuesto dihidroxiaromático que es un material inicial, de acuerdo con una realización de la presente invención, puede ser un compuesto representado por la fórmula 1:



35 en la que cada uno de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente un átomo de halógeno o un grupo C1-C8 alquilo, en el que el átomo de halógeno puede ser F, Cl, Br ó I, y el grupo C1-C8 alquilo puede ser un grupo metilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo t-butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo ciclohexilo, un grupo heptilo o un grupo octilo;

40 Z es un enlace único, un grupo C1-C8 alquileno, un grupo C2-C8 alquilideno, un grupo C5-C15 cicloalquileno, un grupo C5-C15 cicloalquilideno, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -O-, -CO-, un compuesto representado por la fórmula 2, o un compuesto representado por la fórmula 3, en los que el grupo C1-C8 alquileno o el grupo C2-C8 alquilideno pueden ser un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo propileno, un grupo butileno, un grupo pentileno, un grupo hexileno, un grupo etilideno, un grupo isopropilideno o similares, y el grupo C5-C15 cicloalquileno o el grupo C5-C15 cicloalquilideno pueden ser un grupo ciclopentileno, un grupo ciclohexileno, un grupo ciclopentilideno, o un grupo ciclohexilideno; y

cada uno de a y b son independientemente un entero de 0 a 4:



El compuesto dihidroxiaromático representado por la fórmula 1 puede ser

bis(hidroxiaril)alcano, tal como bis(4-hidroxifenil)metano,

- 5 bis(3-metil-4-hidroxifenil)metano, bis(3-cloro-4-hidroxifenil)metano,  
 bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)metano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano,  
 1,1-bis(2-t-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)etano,  
 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano(bisfenol A),  
 2,2-bis(3-metil-4-hidroxifenil)propano,
- 10 2,2-bis(2-metil-4-hidroxifenil)propano,  
 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano,  
 1,1-bis(2-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propano,  
 2,2-bis(cloro-4-hidroxifenil)propano,  
 2,2-bis(3-fluoro-4-hidroxifenil)propano,
- 15 2,2-bis(3-bromo-4-hidroxifenil)propano,  
 2,2-bis(3,5-difluoro-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-  
 hidroxifenil)propano,  
 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)octano,  
 2,2-bis(4-hidroxifenil)fenilmetano, 2,2-bis(4-hidroxi-1-metilfenil)propano,
- 20 1,1-bis(4-hidroxi-t-butilfenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-bromofenil)propano,  
 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)propano,  
 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-dimetilfenil)propano,  
 2,2-bis(4-hidroxi-3-clorofenil)propano,  
 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-diclorofenil)propano,

- 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-dibromofenil)propano,  
 2,2-bis(4-hidroxi-3,5-dibromofenil)propano,  
 2,2-bis(3-bromo-4-hidroxi-5-clorofenil)propano,  
 2,2-bis(3-fenil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano,
- 5 2,2-bis(3-metil-4-hidroxifenil)butano,  
 1,1-bis(2-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)butano,  
 1,1-bis(2-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)butano,  
 1,1-bis(2-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)isobutano,  
 1,1-bis(2-t-amil-4-hidroxi-5-metilfenil)butano,
- 10 2,2-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)butano,  
 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)butano, 4,4-bis(4-hidroxifenil)heptano,  
 1,1-bis(2-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)heptano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)octano,  
 1,1-(4-hidroxifenil)etano, o similares; bis(hidroxiaril)cicloalcano, tal como  
 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclopentano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano,
- 15 1,1-bis(3-metil-4-hidroxifenil)ciclohexano,  
 1,1-bis(3-ciclohexil-4-hidroxifenil)ciclohexano,  
 1,1-bis(3-fenil-4-hidroxifenil)ciclohexano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,5,5-trimetilciclohexano, o similares; bis(hidroxiaril)éter,  
 tal como  
 bis(4-hidroxifenil)éter, bis(4-hidroxi-3-metilfenil)éter, o similares;
- 20 bis(hidroxiaril)sulfuro, tal como bis(4-hidroxifenil)sulfuro,  
 bis(3-metil-4-hidroxifenil)sulfuro, o similares; bis(hidroxiaril)sulfóxido, tal como  
 bis(hidroxifenil)sulfóxido, bis(3-metil-4-hidroxifenil)sulfóxido,  
 bis(3-fenil-4-hidroxifenil)sulfóxido, o similares; bis(hidroxiaril)sulfona, tal como  
 bis(4-hidroxifenil)sulfona, bis(3-metil-4-hidroxifenil)sulfona,
- 25 bis(3-fenil-4-hidroxifenil)sulfona, o similares; o dihidroxibifenil, tal como  
 4,4'-dihidroxifenilo, 4,4'-dihidroxi-2,2'-dimetilbifenilo,  
 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimentilbifenilo, 4,4'-dihidroxi-3,3'-diciclohexilbifenilo,  
 3,3'-difluoro-4,4'-dihidroxibifenilo, o similares.
- 30 El compuesto dihidroxiaromático puede ser, además del compuesto representado por la fórmula 1, dihidroxibenceno  
 sustituido por dihidroxibenceno, halógeno o un grupo alquilo. Por ejemplo, el compuesto dihidroxiaromático puede ser  
 resorcinol, 3-metilresorcinol, 3-etilresorcinol,  
 3-propilresorcinol, 3-butilresorcinol, 3-t-butilresorcinol, 3-fenilresorcinol,

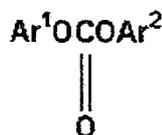
3-cumilresorcinol, 2,3,4,6-tetrafluororesorcinol, 2,3,4,6-tetrabromoresorcinol,  
catecol, hidroquinona, 3-metilhidroquinona, 3-etilhidroquinona

3-propilhidroquinona, 3-butilhidroquinona, 3-t- butilhidroquinona,  
3-penilhidroquinona, 3-cumilhidroquinona, 2,5-diclorohidroquinona,

5 2,3,5,6-tetrametilhidroquinona, 2,3,5,6-tetra-t-butilhidroquinona,  
2,3,5,6-tetrafluorohidroquinona, 2,3,5,6-tetrabromohidroquinona, o similares.

El compuesto dihidroxiaromático según una realización de la presente invención puede ser un bisfenol A.

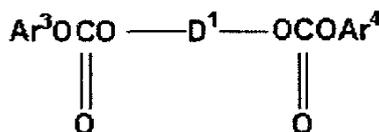
El diarilcarbonato según una realización de la presente invención puede ser un compuesto representado por la fórmula 4 o un compuesto representado por la fórmula 5:



...(4)

10

en la que cada uno de Ar<sup>1</sup> y Ar<sup>2</sup> son independientemente un grupo arilo, y



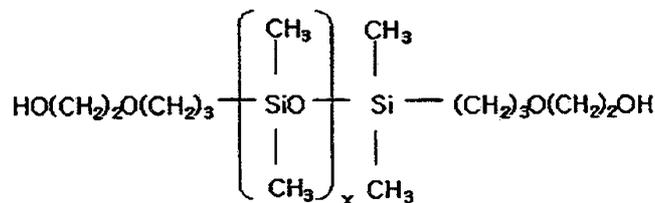
...(5)

en la que Ar<sup>3</sup> y Ar<sup>4</sup> son, cada uno de ellos independientemente, un grupo arilo, y D<sup>1</sup> es un residuo obtenido eliminando dos grupos de hidroxilo del compuesto dihidroxiaromático representado por la fórmula 1.

15 El diarilcarbonato representado por la fórmula 4 ó 5 puede ser difenil carbonato, ditolil carbonato, bis(clorofenil)carbonato, bis(m-cresil)carbonato, dinaftil carbonato, bis(difenil)carbonato, bisfenol A-bisfenolcarbonato, o similares.

Preferentemente, el diarilcarbonato es difenilcarbonato.

El compuesto de polisiloxano es un compuesto representado por la fórmula 7:



...(7)

20

en la que x es un entero con valor de 1 a 500.

Un ácido dicarboxílico de acuerdo con una realización de la presente invención puede ser un compuesto representado por la fórmula 8:

**HOOC-R<sup>9</sup>-COOH ... (8)**

en la que R<sup>9</sup> es un grupo C4-C30 arilo sustituido o no sustituido, un grupo C1-C10 alquilo sustituido o no sustituido, o un grupo C5-C30 cicloalquilo sustituido o no sustituido.

5 El ácido dicarboxílico puede ser un ácido seleccionado entre un grupo que consiste en ácido 1,10-decandicarboxílico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimelínico, ácido sebácico, ácido decandiónico, ácido dodecandiónico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, y una combinación de éstos.

Por ejemplo, el ácido dicarboxílico puede ser el ácido 1,10-decandicarboxílico.

10 La concentración del ácido dicarboxílico puede encontrarse en un rango de 10<sup>-4</sup> a 1 mol, preferentemente, 10<sup>-3</sup> a 0,5 mol, más preferentemente, 0,05 a 0,1 mol, basado en 1 mol del diarilcarbonato. Cuando la concentración del ácido dicarboxílico se encuentra fuera de este rango, un poliéster carbonato puede no exhibir las características físicas deseadas.

La concentración del diarilcarbonato se puede encontrar en un rango de 1,0 a 1,5 mol, preferentemente, de 1,0 a 1,3 mol, más preferentemente, de 1,0 a 1,2 mol, basándose en 1 mol del compuesto dihidroxi. Cuando la concentración del diarilcarbonato se encuentra fuera de este rango, el grado de polimerización resultado de la siguiente ecuación es bajo:

15 [Ecuación 1]

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

en la que r es una proporción molar del compuesto hidroxi con respecto a un grupo carbonato, X<sub>n</sub> es un grado de polimerización, y p es la magnitud de la reacción. Cuando p es 1,0, la ecuación 1 pasa a ser la ecuación 2. En este caso, cuando r se encuentra muy próximo a 1,0, el grado de polimerización se puede hacer máximo en poco tiempo:

20 [Ecuación 2]

$$\bar{X}_n = \frac{1+r}{1-r}$$

25 En el compuesto de polisiloxano, la cantidad de unidades repetidas de siloxano puede estar en el rango de 0,01 a 20 mol%, preferentemente, de 0,1 a 15 mol%, y más preferentemente, de 0,5 a 5 mol%, basado en 1 mol del compuesto dihidroxi. Cuando la cantidad de unidades repetidas de siloxano es menor de 0,01 mol%, no tiene efectos. Cuando la cantidad de la unidades repetidas de siloxano es superior a 20 mol%, la concentración del polisiloxano aumenta localmente y el polisiloxano gelifica. Esta gelificación afecta de manera desventajosa la reacción.

30 Un catalizador de polimerización que se utiliza en la realización actual puede ser un catalizador compuesto metálico, un catalizador compuesto no metálico, o una combinación de éstos. El catalizador compuesto metálico puede ser un compuesto en forma de sal, tal como un hidróxido, acetato, alcóxido, carbonato, hidruro, hidrato u óxido de un metal alcalino o de un metal alcalinotérreo; un compuesto organometálico que contiene un metal de transición, tal como Zn, Cd, Ti o Pb; un hidruro de aluminio; o un borohidruro.

35 El catalizador compuesto no metálico puede ser una sal de amonio cuaternaria, tal como hidróxido de tetrametilamonio, acetato de tetrametilamonio, formato de tetrametilamonio, carbonato de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio, hidróxido de tetrafenilamonio, hidróxido de trimetilfenilamonio, o similares; una sal cuaternaria de fosfonio, tal como hidróxido de tetrametilfosfonio, acetato de tetrametilfosfonio, formato de tetrametilfosfonio, carbonato de tetrametilfosfonio, hidróxido de tetraetilfosfonio, hidróxido de tetrapropilfosfonio, hidróxido de tetrabutilfosfino, hidróxido de tetrafenilfosfonio, hidróxido de trimetilfenilfosfonio, o similares; un compuesto amina primario, secundario, terciario; o un derivado aromático que contiene nitrógeno, tal como piridina.

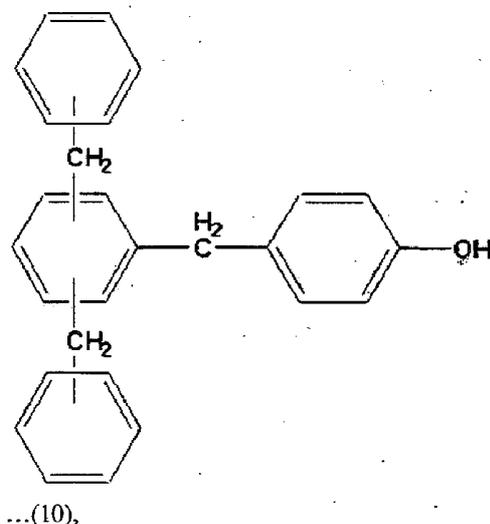
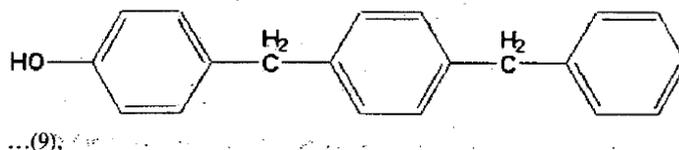
5 La concentración del catalizador compuesto no metálico puede estar en un rango de  $10^{-6}$  a  $10^{-1}$  mol, preferentemente,  $10^{-5}$  a  $10^{-2}$  mol, y más preferentemente,  $10^{-4}$  a  $10^{-3}$  mol, basado en 1 mol del compuesto dihidroxi que se utiliza como material inicial para el proceso de transesterificación en la realización actual de la presente invención. Cuando la concentración del catalizador compuesto no metálico es menor de  $10^{-6}$  mol basado en 1 mol del compuesto dihidroxi, el catalizador compuesto no metálico no llega a ejercer suficientemente su actividad al inicio de la reacción. Cuando la concentración del catalizador compuesto no metálico es superior a  $10^{-1}$  mol basado en 1 mol del compuesto dihidroxi, los costes de producción son elevados.

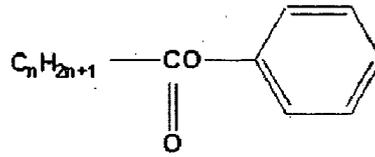
El compuesto que contiene un metal alcalino o un metal alcalinotérreo puede ser, sin que ello sea limitativo, un hidróxido, carbonato, acetato, alcóxido o boridruro que contiene Li, Na, K, Ru, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, o similares.

10 La concentración del compuesto que contienen un metal alcalino o un metal alcalinotérreo se puede encontrar en un rango de  $10^{-8}$  a  $10^{-3}$  mol, preferentemente, se  $10^{-7}$  a  $10^{-4}$  mol, y más preferentemente, de  $10^{-6}$  a  $10^{-5}$  mol, basado en 1 mol del compuesto dihidroxi que se utiliza como material inicial para el proceso de transesterificación en la realización actual de la presente invención. Cuando la concentración del compuesto que contiene un metal alcalino o un metal alcalinotérreo es menor de  $10^{-8}$  mol basado en 1 mol del compuesto dihidroxi, el catalizador deja de ejercer suficientemente su actividad después de la reacción. Cuando la concentración del compuesto que contiene un metal alcalino o un metal alcalinotérreo es superior a  $10^{-3}$  mol, los costes de producción son elevados y las características físicas, tales como resistencia al calor y resistencia a la hidrólisis de la resina de policarbonato basado en siloxano, en el producto final pueden quedar afectadas.

20 Cuando la resina de policarbonato es producida por el proceso de transesterificación, en caso necesario, se pueden utilizar adicionalmente aditivos, incluyendo un producto de terminación, un antioxidante, o similares.

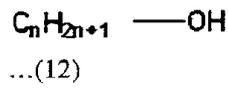
25 Los productos de terminación pueden ser o-n-butilfenol, m-n-butilfenol, p-n-butilfenol, o-isobutilfenol, m-isobutilfenol, p-isobutilfenol, o-t-butilfenol, m-t-butilfenol, p-t-butilfenol, o-n-pentilfenol, m-n-pentilfenol, p-n-pentilfenol, o-n-hexilfenol, m-n-hexilfenol, p-n-hexilfenol, o-ciclohexilfenol, m-ciclohexilfenol, p-ciclohexilfenol, o-fenilfenol, m-fenilfenol, p-fenilfenol, o-n-nonilfenol, m-n-nonilfenol, p-n-nonilfenol, o-cumilfenol, m-cumilfenol, p-cumilfenol, o-naftilfenol, m-naftilfenol, p-naftilfenol, 2,6-di-t-butilfenol, 2,5-di-t-butilfenol, 2,4-di-t-butilfenol, 3,5-di-t-butilfenol, 3,5-dicumilfenol, 3,5-dicumilfenol, un compuesto representado por la fórmula 9, un compuesto representado por la fórmula 10, un compuesto representado por la fórmula 11, un compuesto representado por la fórmula 12, un compuesto representado por la fórmula 13, un compuesto representado por la fórmula 14, o un fenol monovalente tal como un derivado crown representado por la fórmula 15 ó 16:





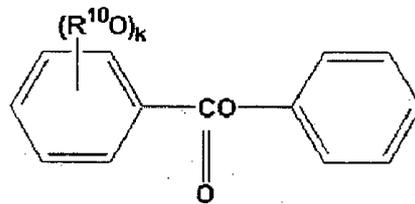
...(11)

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



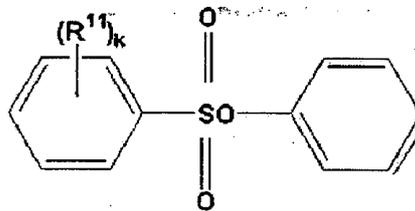
...(12)

5 en la que n es un entero de 7 a 30,



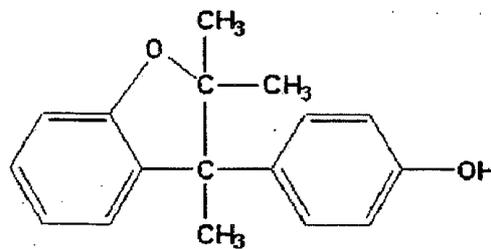
...(13)

en la que R<sup>10</sup> es un grupo C1-C12 alquilo y k es un entero de 1 a 3,

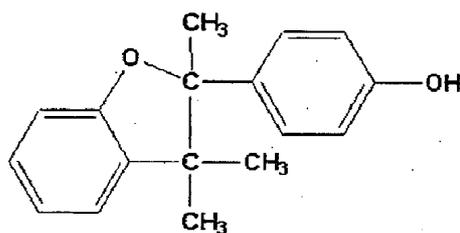


...(14)

en la que R<sup>11</sup> es un grupo C1-C12 alquilo y k es un entero de 1 a 3,



...(15), y



...(16).

Preferentemente, el componente de terminación es uno de p-t-butifenol, p-cumilfenol, p-fenilfenol, y los compuestos presentados por las fórmulas 13 a 16.

5 La concentración del producto de terminación se puede encontrar dentro de un rango de 0,01 a 10 mol% basado en 1 mol del compuesto dihidroxiaromático utilizado como material inicial para el proceso de transesterificación en la realización actual de la presente invención.

10 La cantidad total del compuesto de terminación se puede añadir al principio de la transesterificación. De manera alternativa, el componente de terminación se puede añadir gradualmente en partes a lo largo de la transesterificación. De manera alternativa, la cantidad total del producto de terminación se puede añadir en un tiempo específico después del inicio de la transesterificación del compuesto dihidroxiaromático y del diarilcarbonato.

15 El antioxidante puede ser un antioxidante basado en fósforo. El antioxidante basado en fosfino puede ser un trialquil fosfito, tal como trimetil fosfito, trietil fosfito, tributil fosfito, trioctil fosfito, trionil fosfito, tridecil fosfito, trioctadecil fosfito, distearil pentaeritriol difosfito, tris(2-cloroetil)fosfito, o tris(2,3-dicloropropil)fosfito, o similares; un tricicloalquil fosfito, tal como tricicloaxil fosfito, o similares; un triaril fosfito, tal como trifenil fosfito, tricresil fosfito, tris(etilfenil)fosfito, tris(butilfenil)fosfito, tris(nonilfenil)fosfito, tris(hidroxifenil)fosfito, o similares; un monoalquil diaril fosfito, tal como 2-etilhexil difenil fosfito, o similares; un trialquil fosfato, tal como trimetil fosfato, trietil fosfato, tributil fosfato, trioctil fosfato, tridecil fosfato, trioctadecil fosfato, distearil pentaeritritol difosfato, tris(2-cloroetil)fosfato, tris(2,3-dicloropropil)fosfato, o similares; un tricicloalquil fosfato, tal como triciclohexil fosfato o similares; o un triaril fosfato, tal como trifenil fosfato, tricresil fosfato, tris(nonilfenil)fosfato, 2-etilfenil difenil fosfato, o similares.

20 De acuerdo con el método de producción de una resina de policarbonato según una realización de la presente invención, el compuesto dihidroxiaromático y el diaril carbonato son sometidos a transesterificación en presencia del catalizador de polimerización. En este caso, se pueden añadir además aditivos, que incluyen un componente de terminación, un agente ramificante, un antioxidante, y similares.

25 El componente de terminación, el agente de ramificación y el antioxidante que se añaden pueden encontrarse en estado de polvo, líquido o gaseoso. La utilización del componente de terminación, del agente de ramificación y del antioxidante contribuye a la calidad de la resina de policarbonato basada en siloxano.

30 La temperatura para la transesterificación no está limitada, no obstante, la transesterificación puede tener lugar a una temperatura de 100° a 330°C, preferentemente de 180° a 300°C, y más preferente, a una temperatura que se incrementa gradualmente de 180° a 300°C. Cuando la temperatura de reacción es inferior a 100°C, la transesterificación tiene lugar lentamente. Cuando la temperatura de reacción es superior a 330°C, pueden tener lugar reacciones secundarias o la resina de policarbonato basada en siloxano que se ha generado puede tomar color.

35 La presión para la transesterificación no está limitada y puede ser controlada de acuerdo con la presión de vapor de un monómero que se utiliza y de la temperatura de reacción. Al inicio de la transesterificación, la presión se encuentra en un rango de 1 a 10 atmósferas (estado de presión incrementada) y al final de la transesterificación la presión se reduce a 0,1 a 100 mbar (estado de presión reducida).

El tiempo de reacción para la transesterificación se puede prolongar hasta que se obtiene el peso molecular deseado. De manera típica, el tiempo de reacción para transesterificación puede encontrarse en un rango de 0,2 a 10 horas.

40 El peso molecular promedio deseado (Mw) puede encontrarse en un rango de 1.500 a 20.000 g/mol. Más particularmente, cuando se produce el policarbonato basado en siloxano, el Mw se encuentra en un rango de 1.500 a 20.000 g/mol, y cuando se produce un poliéster carbonato, el Mw se encuentra en un rango de 1.500 a 20.000 g/mol.

De manera típica, la transesterificación tendrá lugar en ausencia de un disolvente inerte. No obstante, en caso necesario, la transesterificación tendrá lugar en presencia de 1 a 150 partes en peso de un disolvente inerte basado en 100 partes de peso de la resina de policarbonato producida. El disolvente inerte puede ser un compuesto aromático, tal

como difenil éter, difenil éter halogenado, benzofenona, polifenilén éter, diclorobenceno, metilnaftaleno, o similares; o un cicloalcano, tal como triciclo(5,2,10)decano, ciclooctano, ciclodecano, o similares.

5 En algunos casos, la transesterificación puede tener lugar en una atmósfera de un gas inerte. El gas inerte puede ser un gas, tal como Ar, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O ó N<sub>2</sub>; clorofluoro hidrocarbonato; alcano tal como etano o propano; o alqueno tal como etileno o propileno.

10 Como resultado de la transesterificación en las condiciones mencionadas, un fenol que corresponde al diarilcarbonato utilizado o un éster del mismo, o un disolvente inerte son separados de los elementos de reacción. Estos elementos separados pueden ser separados, purificados y reproducidos. La transesterificación puede ser llevada a cabo por lotes o de manera continua utilizando un aparato predeterminado. En este caso, el reactor para la transesterificación puede ser cualquier reactor que tiene una función de mezclado. Por ejemplo, el reactor puede tener una función de mezcla de tipo de alta viscosidad dado que la viscosidad de los elementos de la reacción se incrementa en la parte final de la reacción.

El reactor puede tener forma de contenedor o de un dispositivo de extrusión utilizado.

Etapa 2: polimerización por condensación.

15 El prepolímero de policarbonato de bajo peso molecular con Mw de 1.500 a 20.000 g/mol, que es preparado por la transesterificación, es sometido a polimerización por condensación a presión reducida y elevada temperatura o en atmósfera de nitrógeno. Como resultado de la polimerización por condensación, el diarilcarbonato que no reacciona durante la transesterificación, un subproducto de la reacción que tiene un grado de polimerización menor de 3, y un subproducto de la reacción producido durante la reacción son retirados, y se produce un policarbonato amorfo con un peso molecular superior al peso molecular bajo del prepolímero de policarbonato amorfo.

20 Mediante la polimerización por condensación, se vaporizan para su extracción hacia fuera del reactor, fenol, diarilcarbonato no reaccionado, y el subproducto de reacción que tiene un grado de polimerización menor de 3. Este proceso de eliminación es eficaz para conseguir un policarbonato cristalizado de alto peso molecular, que es producido mediante polimerización en estado sólido, con un peso molecular superior al de un proceso convencional.

25 En un proceso convencional, el diarilcarbonato en exceso no utilizado en el proceso de transesterificación y el subproducto de la reacción que tiene un grado de polimerización menor de 3 no se eliminan por el proceso de polimerización por condensación antes de la polimerización en estado sólido. Además, al aumentar el peso molecular del prepolímero, la diferencia entre un mol de arilcarbonato dispuesto en un extremo del prepolímero producido y un mol del compuesto hidroxiaromático aumenta. Por lo tanto, se requiere un tiempo prolongado para producir un policarbonato de alto peso molecular a través del proceso de polimerización en estado sólido.

30 La polimerización por condensación, de acuerdo con la presente realización de la invención, se puede llevar a cabo utilizando un reactor de condensación convencional, tal como un reactor de disco rotativo, un reactor de jaula rotativa o un reactor de lámina delgada.

La polimerización por condensación se puede llevar a cabo a una temperatura de 180° a 330°C, y preferentemente, de 200° a 300°C.

35 En el proceso de polimerización por condensación, el dialquil(aril)carbonato que no ha reaccionado y que existe después de la transesterificación, el subproducto de la reacción que tienen un grado de polimerización menor de 3 y el fenol que es un subproducto de la transesterificación son eliminados a presión reducida de 0-50 mmHg, preferentemente de 0-20 mmHg, a la gama de temperatura elevada que se ha descrito anteriormente.

40 De acuerdo con una realización de la presente invención, se puede utilizar inyección de nitrógeno en vez de presión reducida para eliminar los subproductos de la reacción. En este caso, la cantidad de nitrógeno que es inyectada se encuentra en un rango de 0,01 a 1,0 Nm<sup>3</sup>/kg - h. El tiempo de reacción varía de acuerdo con las condiciones de reacción y se puede encontrar en un rango de 2 a 120 minutos.

El Mw del policarbonato amorfo de peso molecular medio preparado en el proceso antes mencionado puede encontrarse en un rango de 3.000 a 30.000 g/mol.

45 Cuando se produce un policarbonato basado en siloxano, el Mw puede encontrarse en un rango de 10.000 a 30.000 g/mol, y cuando se produce un poliéster carbonato el Mw puede encontrarse en un rango de 10.000 a 30.000 g/mol.

Etapa 3: proceso de cristalización y polimerización en estado sólido.

El policarbonato amorfo con Mw de 3.000 a 30.000 g/mol preparado por la polimerización por condensación es sometido a polimerización en estado sólido para producir una resina de policarbonato.

5 El policarbonato prepolimerizado obtenido por la transesterificación y la polimerización por condensación es calentado hasta estado sólido en una atmósfera de gas inerte o a presión reducida. Es decir, el policarbonato prepolimerizado pasa a ser un policarbonato de alto peso molecular por la polimerización en estado sólido.

El Mw del policarbonato de peso molecular medio que se utiliza para la polimerización en estado sólido se puede encontrar en un rango de 3.000 a 30.000 g/mol, y preferentemente, de 5.000 a 25.000 g/mol. Cuando el Mw del policarbonato de peso molecular medio es menor de 3.000 g/mol, se prolonga la polimerización en estado sólido.

10 No obstante, el policarbonato amorfo es cristalizado antes de llevar a cabo la polimerización en estado sólido. El proceso de cristalización puede aumentar el punto de fusión del policarbonato e impedir la fusión del policarbonato cuando tiene lugar la polimerización en estado sólido.

El método de cristalización no está limitado. Por ejemplo, se puede utilizar un método de proceso con disolvente o cristalización por calor.

15 De acuerdo con el método de proceso por disolvente, el policarbonato amorfo es disuelto en un disolvente apropiado y a continuación el disolvente es vaporizado. A continuación, se añade un no disolvente con respecto al policarbonato amorfo para precipitar un policarbonato amorfo sólido. De manera alternativa, un disolvente líquido o vapor que tiene baja solubilidad con respecto al policarbonato amorfo, establece contacto con el policarbonato amorfo de manera que el policarbonato amorfo es impregnado con el disolvente y, por lo tanto, cristalizado.

20 El disolvente adecuado para el proceso por disolvente para el policarbonato amorfo puede ser un hidrocarburo alifático halogenado, tal como clorometano, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, cloroetano, dicloroetano, tricloroetano, tricloroetileno, tetracloroetano, o similares; un hidrocarburo aromático halogenado, tal como clorobenceno, diclorobenceno, o similares; un compuesto éter, tal como tetrahidrofurano, dioxano, o similares; un compuesto éster, tal como acetato de metilo, acetato de etilo, o similares; un compuesto cetona, tal como acetona o metiletilcetona, o similares; o bien un hidrocarburo aromático, tal como benceno, tolueno, xileno, o similares.

25 La cantidad de disolvente adecuado para el método de proceso con disolvente depende de los tipos de policarbonato amorfo o del disolvente, del grado de cristalización requerido, la temperatura de proceso, u otras condiciones. Más particularmente, la cantidad de disolvente adecuada para el proceso por disolvente puede ser de 0,05 a 100 veces, y preferentemente, 0,1 a 50 veces, la cantidad de policarbonato amorfo.

30 De acuerdo con el método de cristalización por calor, el policarbonato amorfo es calentado a una temperatura, que es igual o superior a la temperatura de transición a estado vítreo de una resina de policarbonato deseada y que es menor que el punto de fusión del policarbonato amorfo. El método de cristalización por calor puede ser utilizado fácilmente porque el carbonato amorfo solamente puede cristalizar por calentamiento.

35 La temperatura para el método de cristalización por calor  $T_c$  (°C) puede encontrarse en un rango de la temperatura de transición a estado vítreo  $T_g$  de una resina de policarbonato deseada hasta una temperatura de fusión  $T_m$  (°C) de un policarbonato amorfo. En particular, dado que el carbonato amorfo cristaliza lentamente a temperaturas bajas,  $T_c$  (°C) puede encontrarse representado por la desigualdad 3:

[Desigualdad 3]

$$T_m - 50^\circ\text{C} \leq T_c \leq T_m$$

40  $T_c$  puede ser constante dentro del rango de la desigualdad 3, o puede cambiar de manera continua o discontinua. De manera alternativa,  $T_c$  se puede controlar utilizando una combinación de estos métodos. Particularmente, cuando  $T_c$  se cambia,  $T_c$  se incrementa a una velocidad correspondiente a un incremento del punto de fusión del policarbonato amorfo. En general, al tener lugar el proceso de cristalización por calentamiento, el punto de fusión del policarbonato amorfo aumenta.

45 Cuando se utiliza el método de cristalización por calor con una temperatura variable, el policarbonato amorfo se cristaliza más rápidamente y tiene un punto de fusión más elevado que cuando se utiliza el método de método de cristalización por calor a temperatura constante.

El período de tiempo durante el cual se lleva a cabo el método de cristalización por calor depende de la composición química del policarbonato amorfo, de la utilización o no utilización de un catalizador, de la temperatura de cristalización,

del método de cristalización, o de otras condiciones. Particularmente, el período de tiempo durante el que se lleva a cabo el método de cristalización por calor puede encontrarse entre 1 y 200 horas.

5 La polimerización en estado sólido puede tener lugar sin la adición del catalizador porque subsiste el catalizador que se ha utilizado para la prepolimerización. Además, se produce un compuesto monohidroxi o un arilcarbonato como resultado de la polimerización en estado sólido, pudiendo ser extraído al exterior del sistema de reacción, facilitando de esta manera la reacción. Por ejemplo, el compuesto monohidroxi y el arilcarbonato pueden ser eliminados utilizando un gas inerte, tal como N<sub>2</sub>, Ar, He ó CO<sub>2</sub>, o un hidrocarburo de cadena corta en estado gaseoso o un compuesto monohidroxi y el arilcarbonato pueden ser eliminados a presión reducida. De manera alternativa, el compuesto monohidroxi y el arilcarbonato pueden ser eliminados utilizando una combinación de estos métodos. Cuando se utiliza el gas (gas inerte, gas hidrocarburo de cadena corta) el gas puede ser calentado a una temperatura próxima a la temperatura de reacción antes de la adición del mismo.

15 La forma del policarbonato que se utiliza para la polimerización en estado sólido no está limitada. Por ejemplo, el policarbonato puede tener forma de pastillas, bolas, o gránulos, o puede estar formado como polvo, porque un policarbonato con una forma grande y anormal dificulta la reacción y su manipulación es difícil. Además, se puede utilizar un carbonato sólido triturado a un tamaño predeterminado. En particular, el policarbonato que cristaliza utilizando un disolvente después de la prepolimerización es deseable porque es producido de manera típica en forma de gránulos o en forma de polvo. Además, dado que el policarbonato es poroso, el compuesto monohidroxi o arilcarbonato que es un subproducto de la reacción pueden ser extraídos fácilmente.

20 Además, en caso necesario, se pueden utilizar, para la polimerización en estado sólido, aditivos tales como material en polvo, líquido o un componente de terminación gaseoso, un agente de ramificación, un antioxidante, y similares. Estos aditivos pueden aumentar la calidad de la resina de policarbonato obtenida.

25 La temperatura para la polimerización en estado sólido  $T_p$  (°C) y el tiempo para la polimerización en estado sólido se pueden determinar por el tipo o forma del policarbonato (estructura química, peso molecular, o similares), el tipo o cantidad del catalizador, el grado de cristalización del policarbonato, el punto de fusión del policarbonato  $T_m'$  (°C), el grado de polimerización del policarbonato que se obtendrá, u otras condiciones. En particular,  $T_p$  puede encontrarse en el rango de la temperatura de transición a estado vítreo  $T_g$  de la resina de policarbonato que se obtendrá a una temperatura, a la que el policarbonato no está disuelto y se presenta en estado sólido. Por ejemplo, la polimerización en estado sólido se puede llevar al  $T_p$  expresado por la siguiente desigualdad 4 durante un tiempo de 1 minuto a 100 horas, y preferentemente de 0,1 minutos a 50 horas:

30 [Desigualdad 4]

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

Cuando se produce una resina de policarbonato de un bisfenol A, la polimerización en estado sólido se puede llevar a cabo a una temperatura de 150 a 260°C, y preferentemente de 180 a 230°C.

35 La polimerización en estado sólido puede ser llevada a cabo utilizando diferentes métodos de mezcla para calentar de manera uniforme un polímero o para extraer de manera fácil el compuesto monohidroxi o arilcarbonato que es un subproducto de la reacción. La mezcla puede ser realizada utilizando un agitador mezclador, un reactor rotativo o haciendo circular un gas de calentamiento.

El Mw de la resina de policarbonato producida por la polimerización en estado sólido se puede encontrar en un rango de 15.000 a 200.000 g/mol, y preferentemente, de 30.000 a 100.000 g/mol.

40 Por ejemplo, cuando se utiliza un policarbonato basado en siloxano, su Mw puede encontrarse en un rango de 20.000 a 200.000 g/mol.

La resina de policarbonato con el Mw descrito anteriormente según una realización de la presente invención puede ser adecuada para su utilización industrial.

45 La forma del policarbonato producido por la polimerización en estado sólido puede variar de acuerdo con la forma del policarbonato utilizado. En general, el policarbonato producido puede tener forma de bolas o de gránulos, o puede ser un material en polvo. Además, el policarbonato producido puede tener un grado más elevado de cristalización que un policarbonato típico. Es decir, una resina de policarbonato producida de acuerdo con una realización de la presente invención está constituida en forma de polvo. Además, la resina cristalizada formada con un peso molecular predeterminado en un material en polvo uniforme con intermedio de la polimerización en estado sólido se puede introducir directamente en un dispositivo de compresión sin refrigeración para formar una pastilla. De manera

alternativa, la resina cristalizada puede ser introducida directamente en el molde para su moldeo en una forma predeterminada sin refrigeración.

5 El reactor utilizado para la prepolimerización, cristalización y polimerización en estado sólido, que se llevan a cabo para producir una resina de policarbonato de acuerdo con una realización de la presente invención, puede ser un reactor que trabaja por lotes, un reactor de trabajo continuo o una combinación de ellos. En comparación con una prepolimerización convencional, que se utiliza para producir un prepolímero de policarbonato con peso molecular relativamente bajo, la prepolimerización que utiliza transesterificación según una realización de la presente invención, no requiere un reactor de elevado precio para un fluido de alta viscosidad utilizado para polimerización por condensación en fusión a alta temperatura, y la cristalización puede ser llevada a cabo por manipulación de un policarbonato amorfo utilizando un disolvente o por calentamiento del policarbonato amorfo, que no requiere ningún dispositivo específico. Además, la polimerización en estado sólido puede ser llevada a cabo utilizando cualquier dispositivo en el que se puede calentar un policarbonato y el compuesto monohidroxi o arilcarbonato que es un subproducto de la reacción puedan ser eliminados.

La presente invención se describirá de manera más detallada haciendo referencia a los siguientes ejemplos. Estos ejemplos tienen objetivo solamente ilustrativo y no se deben considerar que limitan el alcance de la presente invención.

## 15 Ejemplos

### Ejemplo 1

(Producción de un prepolímero de policarbonato basado en siloxano amorfo)

20 Se mezclaron y se inyectaron en un reactor en atmósfera de nitrógeno 1.484 g (6,50 mol) de bisfenol-A, 1.478 g (6,90 mol) de difenilcarbonato, 5,08 g ( $1,13 \times 10^{-3}$  mol) de polisiloxano (Dow Crning 3058). Se añadieron al reactor  $1 \times 10^{-6}$  moles de ácido acético sódico y  $2,5 \times 10^{-4}$  moles de hidróxido de tetrabutilfosfonio, que se utilizaron como catalizador de polimerización, por mol de bisfenol-A, se mezcló y se hizo reaccionar a una temperatura de la camisa de 230°C durante 5 minutos. A continuación, a presión reducida de 1 a 4 mmHg, se llevó a cabo una reacción éster y una reacción de transesterificación durante 30 minutos. Como resultado, se consiguió un prepolímero de policarbonato basado en siloxano amorfo, de bajo peso molecular con Mw de 9.095 g/mol.

25 (Producción de un policarbonato basado en siloxano amorfo por polimerización por condensación)

Se preparó el prepolímero de policarbonato basado en siloxano amorfo de bajo peso molecular, y a continuación se colocó en un reactor de capa delgada a una temperatura de 300°C bajo una presión de reacción igual o menor de 1 mmHg durante 30 minutos durante cuyo tiempo tuvo lugar la polimerización de condensación. Como resultado, se obtuvo un policarbonato basado en siloxano amorfo de peso molecular medio con Mw de 15.659 g/mol.

30 (Producción de policarbonato basado en siloxano cristalizado)

El policarbonato basado en siloxano amorfo de peso molecular medio fue disuelto a una concentración de 0,15 g/ml en cloruro de metileno a temperatura ambiente, y a continuación se utilizó 100% de metanol como no disolvente, de manera que se precipitó en forma de polvo policarbonato basado en siloxano cristalizado.

(Producción de policarbonato basado en siloxano cristalizado de alto peso molecular)

35 El polvo de policarbonato basado en siloxano fue colocado en un reactor de polimerización de estado sólido y a continuación se llevó a cabo un proceso de polimerización a 200°C a una presión reducida de 1 mmHg. El Mw del resultado se muestra en la tabla 1.

### Ejemplo comparativo 1

(Producción de policarbonato basado en siloxano cristalizado)

40 Se preparó un material en polvo de policarbonato basado en siloxano cristalizado de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que no se llevó a cabo el proceso de polimerización por condensación.

(Producción de resina de policarbonato basada en siloxano de alto peso molecular)

El policarbonato basado en siloxano cristalizado preparado fue sometido a la polimerización en estado sólido de igual manera que en el ejemplo 1. El Mw del resultado se muestra en la tabla 1.

Tabla 1

Tiempo de polimerización en estado sólido	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1
0	15.659	9.095
2	33.227	30.448
4	35.767	31.356
6	37.817	33.693
8	37.914	34.246
10	38.726	34.734
12	39.124	34.932

5 De acuerdo con la presente invención, se puede preparar una resina de policarbonato basada en siloxano con un Mw de 35.000 g/mol o superior en menos de 4 horas. De manera típica, de acuerdo con una polimerización convencional de fase sólida, una resina de policarbonato basada en siloxano con Mw de 35.000 g/mol o superior no puede ser producida con un tiempo de reacción menor de 10 horas.

Si bien la presente invención ha sido mostrada específicamente y descrita con referencia a sus realizaciones a título de ejemplo, se comprenderá por los técnicos ordinarios de la materia que se pueden introducir diferentes cambios en forma y detalles sin salir del espíritu y alcance de la presente invención tal como se define en las siguientes reivindicaciones.

10

**REIVINDICACIONES**

1. Método para la preparación de una resina de policarbonato, que comprende:

la transesterificación de diarilcarbonato, un compuesto dihidroxiaromático, y

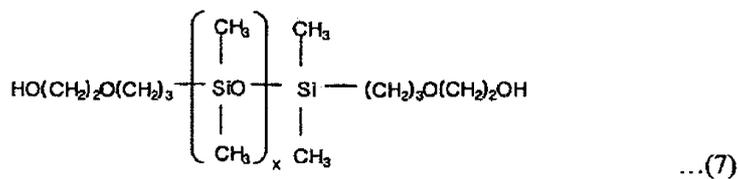
5 polisiloxano en presencia de un catalizador para producir un prepolímero de policarbonato amorfo, de bajo peso molecular, con un peso molecular promedio en peso (Mw) de 1.500 a 20.000 g/mol;

polimerización por condensación del prepolímero de policarbonato amorfo de bajo peso molecular para producir un policarbonato amorfo de peso molecular medio con un Mw de 10.000 a 30.000 g/mol;

cristalización del policarbonato amorfo de peso molecular medio para producir un policarbonato cristalizado; y

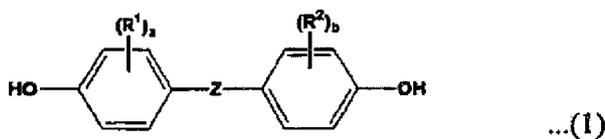
10 polimerización en estado sólido del policarbonato cristalizado para producir un policarbonato de alto peso molecular que tiene Mw de 20.000 a 200.000 g/mol,

en el que el compuesto de polisiloxano está representado por la fórmula 7:



en la que x es un entero de valor 1 a 500.

2. Método, según la reivindicación 1, en el que el compuesto dihidroxiaromático está representado por la fórmula 1:



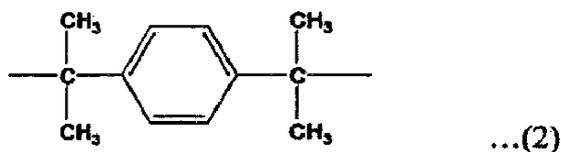
15

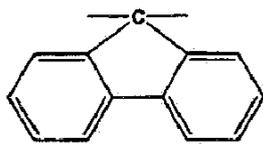
en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno de ellos independientemente un átomo de halógeno o un grupo C1-C8 alquilo;

a y b son cada una de ellas independientemente un entero de valor 0 a 4; y

Z es un grupo C1-C8 alquileo, un grupo C2-C8 alquilideno, un grupo C5-C15 cicloalquileo, un grupo C5-C15 cicloalquilideno, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -O-, -CO-, un compuesto representado por la fórmula 2, o un compuesto representado por la fórmula 3:

20





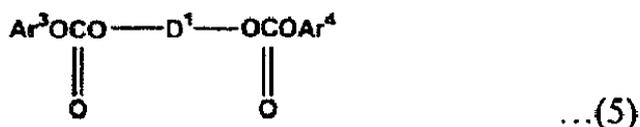
...(3).

3. Método, según la reivindicación 1, en el que el diarilcarbonato es un compuesto representado por la fórmula 4 ó 5:



...(4)

en el que Ar<sup>1</sup> y Ar<sup>2</sup> son cada uno de ellos independientemente un grupo arilo, y



...(5)

5

en el que Ar<sup>3</sup> y Ar<sup>4</sup> son cada uno de ellos independientemente un grupo arilo, y D<sup>1</sup> es un residuo obtenido al eliminar dos grupos hidróxilo del compuesto dihidroxiaromático representado por la fórmula 1.

4. Método, según la reivindicación 1, en el que la concentración del diarilcarbonato se encuentra en un rango de 1,0 a 1,5 mol% basado en 1 mol del compuesto dihidroxi.

10 5. Método, según la reivindicación 1, en el que la concentración del compuesto de polisiloxano se encuentra en el rango de 0,01 a 20 mol% basado en 1 mol del compuesto dihidroxi.

6. Método, según la reivindicación 1, en el que el catalizador es uno de un catalizador de un compuesto metálico, un catalizador de un compuesto no metálico, o la combinación de ambos.

15 7. Método, según la reivindicación 6, en el que el catalizador compuesto metálico es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de sal seleccionado del grupo que consiste en hidróxido, acetato, alcóxido, carbonato, hidruro, hidrato u óxido de metal alcalino o de un metal alcalinotérreo; un compuesto organometálico que contiene un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en Zn, Cd, Ti y Pb; o un hidruro de aluminio o un borhidruro.

20 8. Método, según la reivindicación 6, en el que el catalizador de compuesto no metálico es una sal de amonio cuaternario seleccionada entre el grupo que consiste en hidróxido de tetrametil amonio, acetato de tetrametil amonio, formato de tetrametil amonio, carbonato de tetrametil amonio, hidróxido de tetraetil amonio, hidróxido de tetrapropil amonio, hidróxido de tetrabutil amonio, hidróxido de tetrafenil amonio, hidróxido de trifenil amonio; una sal de fosfonio cuaternario seleccionada entre el grupo que consiste en hidróxido de tetrametil fosfonio, acetato de tetrametil fosfonio, formato de tetrametil fosfonio, carbonato de tetrametilfosfonio, hidróxido de tetraetil fosfonio, hidróxido de tetrapropil fosfonio, hidróxido de tetrabutil fosfonio, hidróxido de tetrafenil fosfonio, hidróxido de trimetilfenil fosfonio; un compuesto de amino primario, secundario o terciario; o piridina.

25

9. Método, según la reivindicación 6, en el que la concentración del catalizador compuesto metálico es de 10<sup>-8</sup> a 10<sup>-3</sup> mol y la concentración del catalizador compuesto no metálico es de 10<sup>-6</sup> a 10<sup>-1</sup> mol, basado en 1 mol del compuesto dihidroxiaromático.

10. Método, según la reivindicación 1, en el que el funcionamiento de la polimerización en condensación es llevado a cabo en un reactor seleccionado entre un grupo que consiste en reactor de disco rotativo, reactor de jaula rotativa y reactor de capa delgada.

11. Resina de policarbonato preparada con la utilización del método de la reivindicación 1.