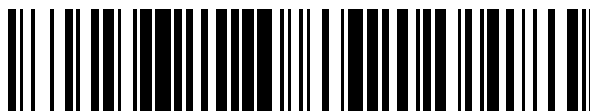


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 332**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05820603**
- 96 Fecha de presentación: **05.11.2005**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1807465**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.07.2007**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de policarbonato modificado utilizando el procedimiento de cristalización por pulverización**

30 Prioridad:
06.11.2004 KR 20040090155
01.04.2005 KR 20050027575

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.09.2012

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/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 387 332 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de policarbonato modificado utilizando el procedimiento de cristalización por pulverización

Sector técnico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una resina de policarbonato modificado. El método comprende la polimerización por condensación y cristalización por pulverización para disminuir la fracción molar de arilcarbonato existente en un diarilcarbonato no reaccionado y en un grupo terminal de un subproducto de la reacción que tiene un grado de polimerización menor de 3, producido por condensación en fusión, de manera que
10 un incremento del peso molecular de la resina de policarbonato modificada producida por polimerización sólida se pueda hacer máximo. En este procedimiento, se utiliza el procedimiento de cristalización por pulverización y no se requieren procesos separados de molturación y secado. La cristalización por pulverización y la polimerización sólida, secuencialmente o simultáneamente en un reactor tiene lugar sin procesos adicionales de secado, molturación y fraccionamiento, de manera que el tiempo requerido para preparar un policarbonato modificado se reduce sustancialmente.

15 Estado de la técnica

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 diferentes aplicaciones, tales como discos compactos, hojas transparentes, materiales de envasado, películas de bloqueo de radiaciones ultravioletas (UV) y, por lo tanto, la demanda de resinas de policarbonato es creciente.

20 No obstante, los policarbonatos tienen una baja resistencia a los disolventes y baja resistencia al impacto a baja temperatura. Por ejemplo, cuando los policarbonatos son sometidos a los disolventes utilizados habitualmente, tiene lugar el cuarteamiento o agrietamiento. Por esta razón, se han hecho muchos esfuerzos para superar estos problemas y se han desarrollado varios policarbonatos modificados. Por policarbonatos modificados se entiende el policarbonato que tiene, no solamente grupos carbonato, sino también otros grupos funcionales, por ejemplo, grupos
25 éster, grupos éter, grupos sulfuro, grupos sulfóxido y grupos siloxano, etc. en sus estructuras químicas. En particular, los policarbonatos modificados con siloxanos muestran una resistencia superior al impacto a baja temperatura y capacidad de proceso.

Los procesos de fabricación convencionales para producir policarbonatos modificados pueden ser clasificados en procesos de polimerización interfacial, en el que se utiliza fosgeno, y procesos de polimerización en fusión y proceso
30 de polimerización sólida, en los que no se utiliza fosgeno.

En primer lugar, en el caso del policarbonato modificado con un grupo éster, se pueden citar los siguientes.

Proceso de polimerización interfacial que se da a conocer en la patente US 4.983.706, que incluye la reacción del compuesto dihidroxi aromático, tal como bisfenol A con un fosgeno y un ácido dicarboxílico. No obstante, el proceso
35 está acompañado del riesgo provocado por la utilización de materiales químicos peligrosos, el fosgeno y un disolvente orgánico basado en cloruros que es un contaminante medioambiental y, por lo tanto, el coste de los equipos y de fabricación son elevados.

La patente US 6.232.429 da a conocer el procedimiento por el que se puede producir un policarbonato modificado mediante polimerización en fusión después de reacción en transesterificación entre un compuesto dihidroxi aromático y un diéster de ácido carbónico y reacción de esterificación de un compuesto dihidroxi aromático con un
40 compuesto de ácido bicarboxílico, que son llevados a cabo al mismo tiempo utilizando un catalizador de metal alcalinotérreo y un catalizador de amonio cuaternario. Este proceso de polimerización en fusión es relativamente estable porque no se utiliza un material tóxico. No obstante, a efectos de producir policarbonato modificado de alto peso molecular, para extrusión, los reactivos altamente viscosos deben ser manipulados a alta temperatura y con un grado de vacío elevado y estas condiciones llevan a un policarbonato modificado de baja calidad.

45 La patente US 6.365.702 da a conocer un procedimiento de polimerización sólida para un policarbonato modificado. Más particularmente, un oligómero del policarbonato, un compuesto de ácido carboxílico y un compuesto de diarilcarbonato son sometidos a esterificación y transesterificación utilizando un catalizador basado en antimonio, y el producto resultante es enfriado y sometido a molturación. El producto de la molturación es sometido a la polimerización sólida. En este procedimiento, se requieren procesos separados de molturación y secado.

50 Además, en el caso del policarbonato modificado con siloxano, se pueden citar los siguientes.

La patente US 5.530.083 da a conocer un proceso de polimerización interfacial que comprende la reacción de un

5 compuesto hidroxí aromático, un compuesto dihidroxí y un dioganopolisiloxano con terminación de hidroxiarilo con un fosgeno, utilizando un catalizador. En este caso, se puede producir de manera continua un policarbonato de alto peso molecular modificado con resina de siloxano. No obstante, el proceso es arriesgado debido a la utilización de un gas tóxico y un disolvente orgánico basado en cloruros que s peligroso desde el punto de vista medioambiental y, por lo tanto, el coste de los equipos y de la fabricación es elevado.

10 Un proceso de polimerización en fusión incluye la polimerización de un material inicial fundido, tal como se da a conocer en la patente US 6.252.013. La polimerización por condensación en fusión es menos arriesgada porque no se utilizan materiales tóxicos. No obstante, a efectos de producir un policarbonato modificado de alto peso molecular para extrusión, los reactivos altamente viscosos pueden ser manipulados a elevada temperatura y en un elevado grado de vacío y estas condiciones llevan a un policarbonato modificado de baja calidad.

15 Un proceso de polimerización sólida es un proceso en el que un prepolímero de policarbonato modificado de bajo peso molecular es cristalizado y el prepolímero cristalizado es polimerizado adicionalmente a una temperatura inferior al punto de fusión del prepolímero cristalizado. En este caso, no se utiliza un material tóxico y la calidad del policarbonato modificado obtenido puede ser garantizada porque la polimerización tiene lugar en estado sólido. No obstante, de modo general, la cristalización y polimerización sólida son llevadas a cabo sin eliminar subproductos de reacción que tienen un grado de polimerización menor de 3 y diarilcarbonato no reaccionado que co-existe con un prepolímero de peso molecular relativamente bajo (peso molecular promedio en peso de 2.000 a 20.000 g/mol). Como resultado, el equilibrio estequiométrico entre el grupo hidróxilo y el grupo arilcarbonato se rompe y aumenta el tiempo de fabricación para un policarbonato modificado de alto peso molecular. En este procedimiento, el prepolímero amorfo es cristalizado por disolución en un disolvente y precipitación sucesiva. Por lo tanto, las dimensiones y la cristalinidad del prepolímero cristalizado son irregulares y se hace necesario un secado, molturación y fraccionamiento separados.

20 El documento WO 2004/041906, aplicación anterior del mismo solicitante, da a conocer un procedimiento para la preparación de una resina de policarbonato no modificado de alto peso molecular que utiliza un procedimiento de polimerización en estado sólido.

25 De acuerdo con lo anterior, es necesario llevar a cabo más investigación para desarrollar un procedimiento de fabricación de policarbonato modificado que es estable, garantiza la calidad y requiere poco tiempo para la producción de un policarbonato modificado de alto peso molecular.

Descripción de la invención

30 Solución técnica

35 La presente invención da a conocer un procedimiento para la producción de un policarbonato modificado de alto peso molecular, con propiedades físicas uniformes, al controlar de manera eficiente la cristalinidad y las dimensiones de las partículas de policarbonato modificado cristalizadas. El procedimiento no requiere procesos adicionales de secado, molturación y fraccionamiento y, por lo tanto, se puede reducir el tiempo de operación y los costes operativos.

La presente descripción se refiere también a un policarbonato modificado utilizando el procedimiento.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se da a conocer un procedimiento para la producción de la resina de policarbonato modificado de acuerdo con la reivindicación 1.

40 Además, la cristalinidad y dimensiones de las partículas cristalizadas son controladas de manera deficiente para proporcionar un policarbonato modificado de alto peso molecular con propiedades físicas homogéneas.

Efectos ventajosos

45 En el procedimiento de producción de la resina de policarbonato modificado de acuerdo con la presente invención, se puede llevar a cabo un proceso de polimerización en estado sólido sin procesos adicionales de secado, molturación y fraccionamiento, de manera que el tiempo de fabricación y los costes operativos se pueden reducir. Además, se puede controlar de manera eficiente la cristalinidad y tamaño de las partículas cristalizadas para producir un policarbonato modificado de alto peso molecular que tiene características uniformes.

Descripción de los dibujos

Las anteriores y otras características y ventajas de la presente invención quedarán más evidentes por la descripción, en detalle, de realizaciones a título de ejemplo de la misma, con referencia al dibujo adjunto, en el que

la figura 1 es una vista esquemática del aparato utilizado para la polimerización sólida intensiva de un policarbonato modificado.

Modalidad de la invención

5 En un procedimiento de producción de resina de policarbonato modificada por un proceso de polimerización en estado sólido, un policarbonato modificado amorfo debe ser cristalizado adicionalmente antes de una polimerización sólida, para incrementar el punto de fusión del policarbonato modificado amorfo e impedir la fusión del policarbonato modificado durante la polimerización sólida.

10 En una realización de la presente invención, la cristalización por pulverización y polimerización sólida se pueden llevar a cabo al mismo tiempo en un reactor de polimerización sólida, mostrado en la figura 1. El policarbonato modificado amorfo que se ha descrito puede ser un policarbonato modificado con grupos éster o grupos siloxano.

A continuación, se describirá un proceso de polimerización intensiva en estado sólido.

En primer lugar, un policarbonato modificado amorfo es disuelto en un disolvente. El policarbonato modificado amorfo puede ser preparado por un proceso de polimerización interfacial, por transesterificación de dialquil (aril) carbonato y un compuesto dihidroxi aromático.

15 El disolvente utilizado para preparar la solución de policarbonato modificado puede ser cloruro de metileno, cloroformo, tetrahidrofurano, metracrezol, ciclohexano, dihexano, dimetilaldehído, piridina, o una mezcla de ellos.

20 La concentración de la solución de policarbonato modificado, en el resultado puede encontrarse en un rango de 5,0 - 50,0% en peso, y preferentemente, 10,0 - 30,0% en peso. Cuando la concentración de la solución de policarbonato modificado es menor de 5,0% en peso, la cristalinidad del policarbonato modificado producido es tan elevada que no se puede producir una resina de policarbonato modificado de alto peso molecular y se debe utilizar y recuperar una cantidad mayor del disolvente. Por otra parte, cuando la concentración de la solución de policarbonato modificado es superior a 50,0% en peso, la viscosidad del la solución de policarbonato modificado es tan elevada que la solución de policarbonato modificado no se pulveriza satisfactoriamente.

25 Por esta razón, la solución de policarbonato modificado preparada es transferida a un reactor de polimerización sólida, y pulverizada mediante una tobera en el reactor de polimerización sólida. En este momento, la solución de policarbonato modificado puede ser pulverizada por medio de una tobera a presión o una tobera neumática. Cuando se utiliza una tobera neumática se inyecta separadamente un gas portador comprimido.

30 Cuando se utiliza una tobera a presión, la presión de inyección puede estar comprendida de 2,0 a 51,0 kgf/ . Cuando la presión de pulverización es menor de 2,0 kgf/ , la entrada de la tobera de presión se puede obstruir fácilmente cuando se efectúa la pulverización de la solución del policarbonato modificado. Por otra parte, cuando la presión de inyección es superior a 51,0 kgf/ , se pulveriza una cantidad excesiva de la solución de policarbonato modificado, de manera que una parte de la solución no se evapora, y una cantidad excesiva del disolvente permanece en el subsiguiente proceso.

35 Cuando se utiliza una tobera neumática, la velocidad de inyección del gas comprimido puede encontrarse en un rango de 200-800L/hora, y preferentemente, de 300-600 L/hora. Cuando la velocidad de inyección del gas comprimido es menor de 200 L/hora, la cantidad de disolvente que no se evapora y, por lo tanto, se encuentra en las partículas de policarbonato modificado cristalizado producido, aumenta sustancialmente. Por otra parte, cuando la velocidad de inyección del gas comprimido es superior a 800 L/hora, la mayor parte de partículas cristalizadas producidas tienen un diámetro menor de 80µm y un grado de cristalinidad menor de 5%. El gas comprimido puede 40 incluir, como mínimo, un gas seleccionado entre el grupo que consiste en N₂, aire, CO₂, y sus mezclas.

La solución pulverizada es evaporada por contacto con gas a alta temperatura produciendo, por lo tanto, un policarbonato modificado cristalizado.

45 Tal como se ha descrito en lo anterior, cuando se produce un policarbonato modificado cristalizado, mediante cristalización por pulverización, el policarbonato modificado puede ser cristalizado y secado al mismo tiempo, y el tiempo de las partículas de policarbonato modificado cristalizado es muy regular. Por lo tanto, no se requieren los procesos adicionales de secado, molturación y fraccionamiento, y el proceso de fabricación se simplifica y los costes de fabricación son bajos.

El gas caliente que es utilizado para evaporar la solución de policarbonato modificado puede ser N₂, aire, CO₂, o mezcla de estos. El gas puede tener una temperatura suficientemente alta para poder evaporar el disolvente de la

solución. Por ejemplo, la temperatura del gas puede encontrarse en un rango de 40-250°C, y preferentemente, de 60-150°C.

5 Cuando la temperatura del gas caliente es inferior a 40°C, el disolvente se evapora lentamente y de manera insuficiente, y no puede ser sometido directamente a un proceso de polimerización sólida. Por lo tanto, se requiere un proceso de secado adicional para evaporar adicionalmente el disolvente. Cuando la temperatura del gas caliente es superior a 250°C, el disolvente se evapora muy rápidamente y, por lo tanto, disminuye el grado de cristalinidad. Por lo tanto, las partículas de policarbonato modificado cristalizado resultantes no pueden ser sometidas directamente a un procedimiento de polimerización sólida, porque, se funden durante la polimerización en estado sólido.

10 Un diámetro promedio de las partículas de policarbonato modificado cristalizado se puede encontrar en un rango de 80-3000µm. El rango de error en el diámetro de las partículas es menor que 30%.

15 Cuando las partículas tienen un diámetro menor de 80µm o superior a 3000µm, el grado de cristalinidad de las mismas puede ser demasiado bajo o demasiado alto. Además, las partículas que tienen estos rangos de diámetro no son adecuadas para las condiciones de inyección a presión reducida o de nitrógeno, requeridas para la polimerización sólida. Además, cuando rango de error en el tamaño de partículas que permanecen después de la evaporación del disolvente es superior al 30%, las propiedades físicas del poliéster carbonato cristalino no son homogéneas.

El procedimiento para la producción de un policarbonato modificado cristalizado, de acuerdo con una realización de la presente invención, se describirán a continuación, en detalle, haciendo referencia a la figura 1.

20 El policarbonato modificado amorfo es agitado en un disolvente en un agitador 1, para su disolución.

25 La solución resultante es transferida a un reactor de polimerización sólida 5 a través del tubo de transferencia 2, mientras se efectúa su pulverización mediante un gas comprimido 3, mediante una tobera de pulverización 4. Una velocidad de inyección óptima del gas comprimido 3, inyectado en la tobera de pulverización 4, puede variar de acuerdo con la concentración de la solución. Cuando se utiliza una tobera a presión en vez de una tobera neumática, el gas comprimido no se utiliza y, en vez de ello, la presión de inyección de la solución se incrementa a 2,0 kgf/ o más.

30 Un gas caliente 8 (alta temperatura) es inyectado mediante un tubo de entrada para el gas caliente en dirección opuesta a la dirección en la que se pulveriza la solución, para evaporar el disolvente de la solución. El disolvente evaporado y el gas caliente 8 son separados en disolvente líquido y gas. El disolvente líquido es sometido a reflujos en el agitador 1, y el gas es calentado e inyectado dentro del reactor de polimerización sólida 5.

Se recoge policarbonato modificado en el recipiente de coagulación 12, montado por debajo del reactor de polimerización sólida 5, y se recogen en un ciclón de agregación 6 micropartículas con baja cristalinidad.

35 En otra realización, se puede llevar a cabo, de manera secuencial, un proceso de cristalización por pulverización y un proceso de polimerización sólida. Es decir, la presente invención comprende también la cristalización por pulverización de un policarbonato amorfo para producir un policarbonato modificado cristalizado y, a continuación, polimerizar, en estado sólido, el policarbonato modificado cristalizado para producir un policarbonato modificado de alto peso molecular.

Cuando el policarbonato modificado amorfo es policarbonato modificado con grupos éster, el procedimiento puede incluir:

40 (a) cristalización de un carbonato modificado amorfo con grupos éster que tienen un peso molecular promedio en número de 3.000-20.000 g/mol para producir un carbonato modificado cristalizado, con grupos éster; y

(b) polimerizar en estado sólido el carbonato cristalizado modificado con grupos éster, para producir un carbonato modificado cristalino con grupos éster con un peso molecular promedio en número de 15.000-200.000 g/mol.

45 Cuando el policarbonato modificado amorfo es un carbonato modificado amorfo con grupos siloxano, el procedimiento puede incluir:

(a') cristalizar un carbonato modificado amorfo con grupos siloxano, que tienen un peso molecular promedio en peso de 10.000-30.000 g/mol para producir un carbonato modificado cristalizado con grupos siloxano; y

(b') polimerizar en estado sólido el carbonato modificado cristalizado con grupos siloxano para producir un carbonato modificado con grupos siloxano con un peso molecular promedio en peso de 20.000 a 200.000 g/mol.

5 El policarbonato modificado amorfo puede ser preparado mediante un proceso de polimerización interfacial, mediante transesterificación de dialquil (aril) carbonato, y un compuesto dihidroxi aromático, o por transesterificación y condensación de dialquil (aril) carbonato y un compuesto dihidroxi aromático.

El proceso de cristalización por pulverización puede incluir la disolución de un policarbonato modificado amorfo en un disolvente para preparar una solución, pulverizar la solución a través de una tobera y establecer contacto de la solución pulverizada y un gas caliente para evaporar el disolvente, de manera que el disolvente es eliminado, y se produce un policarbonato modificado cristalizado.

10 Las condiciones para la cristalización por pulverización pueden ser las mismas que las condiciones antes mencionadas para la polimerización sólida.

15 La polimerización en estado sólido puede ser llevada a cabo transfiriendo el policarbonato modificado cristalizado preparado a un reactor de polimerización en estado sólido y proporcionando de manera continua un gas caliente al mismo para producir una resina de policarbonato modificado de alto peso molecular. De forma alternativa, la polimerización en estado sólido puede ser llevada a cabo por transferencia del policarbonato modificado cristalizado preparado a un reactor de polimerización en estado sólido a una presión reducida de 0-50 mmHg para producir una resina de policarbonato modificado de alto peso molecular, mientras que los subproductos son eliminados. Cuando la resina de policarbonato modificado producida por polimerización en estado sólido es una resina de policarbonato modificado con grupos éster, se produce una resina de policarbonato modificado con grupos éster que tienen un peso molecular promedio en número de 15.000 a 200.000 g/mol. Cuando la resina de policarbonato modificado producida por polimerización en estado sólido es una resina de policarbonato modificado con grupos siloxano, se produce una resina de policarbonato con grupos siloxano que tiene un peso molecular promedio en peso de 20.000 a 200.000 g/mol.

25 El policarbonato modificado producido por cristalización por pulverización, no requiere procesos separados de molturación y secado para su utilización.

El proceso de polimerización en estado sólido es llevado a cabo a una temperatura de polimerización en estado sólido T_P , que se puede mantener constante o se puede aumentar dentro del rango de temperatura, tal como se ha indicado por la desigualdad siguiente:

$$T_m - 50 \leq T_P \leq T_m \dots (1)$$

30 en la que T_m es el punto de fusión.

En el proceso de polimerización en estado sólido, en caso necesario, se pueden añadir aditivos tales como un agente de terminación, un agente de ramificación, un antioxidante, y similares, en forma de polvo, líquido o gas, para incrementar la calidad de la resina de policarbonato modificado producida.

35 Cuando una resina de policarbonato modificado preparada a través de las etapas antes descritas, es una resina de policarbonato modificado con grupos éster, el peso molecular promedio en número de la misma puede encontrarse en un rango de 15.000-200.000 g/mol. Cuando una resina de policarbonato modificado preparada por las etapas antes descritas es una resina de policarbonato modificado con grupos siloxano, el peso molecular promedio en peso puede encontrarse en un rango de 20.000 a 200.000 g/mol. Estas resinas de policarbonato modificado son adecuadas para extrusión y moldeo por soplado.

40 Cuando un policarbonato modificado producido utilizando un procedimiento de cristalización convencional es polimerizado en estado sólido, el índice de polidispersidad del policarbonato modificado se incrementa en 55-65% después de polimerización en estado sólido. Por otra parte, cuando un policarbonato modificado cristalino producido, de acuerdo con una realización de la presente invención, es polimerizado en estado sólido, el índice de polidispersidad del policarbonato modificado se incrementa poco, del orden de 14,5% o menos, porque el policarbonato modificado cristalino tiene un tamaño uniforme de partículas y una cristalinidad homogénea, de manera que se puede producir una resina de policarbonato de alto peso molecular que tiene un peso molecular uniforme y características físicas homogéneas.

50 Cuando un policarbonato modificado amorfo utilizado en un proceso de cristalización por pulverización, según una realización de la presente invención, es un policarbonato modificado amorfo con grupos éster, el procedimiento de producción del policarbonato modificado amorfo con grupos éster puede incluir:

a) llevar a cabo, simultáneamente, la esterificación de un compuesto de ácido dicarboxílico y un compuesto dihidroxi aromático y transesterificación entre un compuesto de diaril (alquil) carbonato y un compuesto dihidroxi aromático en presencia de un catalizador para producir un pre-polímero de carbonato de poliéster amorfo de bajo peso molecular, con un peso molecular promedio en número de 1.500 a 15.000 g/mol; y

- 5 b) polimerización por condensación del policarbonato modificado amorfo de bajo peso molecular con pre-polímero con grupos éster obtenido en la fase a).

A continuación, se explicará en detalle el procedimiento de producción del policarbonato modificado amorfo con grupos éster.

Etapa 1: Transesterificación y Esterificación

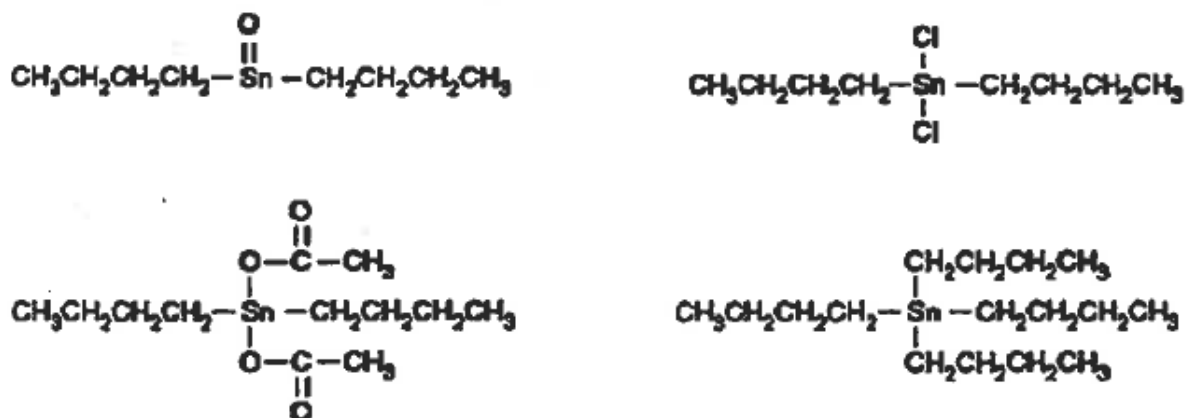
- 10 La concentración del catalizador incluido puede estar en un rango de 10^{-6} a 10^{-1} mol, preferentemente, 10^{-5} a 10^{-2} mol, y más preferentemente de 10^{-4} a 10^{-3} mol, basándose en 1 mol de compuesto hidroxil utilizado como material inicial para el procedimiento de transesterificación, de acuerdo con una realización de la presente invención. Cuando la concentración del catalizador es menor de 10^{-6} mol, basado e 1 mol de compuesto dihidroxil, el catalizador deja de ejercer su actividad de manera suficiente en el inicio de la reacción. Cuando la concentración del catalizador es superior a 10^{-1} mol, basado en 1 mol del compuesto dihidroxil, los costes de producción son elevados.

20 El catalizador utilizado en una realización de la presente invención, puede ser un catalizador basado en estaño. El catalizador basado en estaño es más adecuado que un catalizador basado en un metal alcalinotérreo, un catalizador de una sal de amoniaco cuaternario y un catalizador basado en antimonio en términos de color, transparencia y reactividad.

El catalizador basado en estaño es más adecuado que un catalizador basado en un metal alcalinotérreo, un catalizador de una sal de amonio cuaternario y un catalizador basado en antimonio en términos de color, transparencia y reactividad.

- 25 El catalizador basado en estaño puede ser un compuesto de estaño seleccionado entre el grupo que consiste en tricloruro de dialquilestaño, dicloruro de dialquilestaño, óxido de dialquilestaño, dialcóxido de dialquilestaño, dicarboxilato de dialquilestaño, y tetralquil estaño, en los que el alquilo puede ser un C1-C20 alquilo, preferentemente, un C1-C10 alquilo y, más preferentemente, un C1-C6 alquilo.

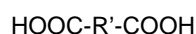
El catalizador basado en estaño puede ser uno de los compuestos representados por



- 30 y preferentemente, óxido de dibutilestaño.

El compuesto de ácido dicarboxílico, que es uno de los materiales iniciales, según una realización de la presente invención, puede estar representado por la fórmula 1:

[Fórmula 1]



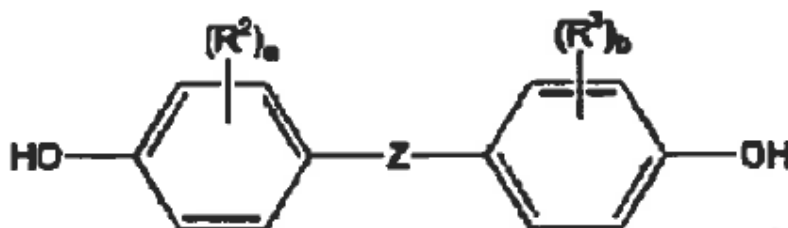
en la que R^1 es un grupo arilo C4-C30 sustituido o no sustituido, un grupo alquilo C1-C10 o un grupo cicloalquilo C5-C30.

5 El compuesto de ácido dicarboxílico puede ser un ácido seleccionado del grupo que consiste en un ácido oxálico, un ácido succínico, un ácido glutárico, un ácido adípico, un ácido pimelínico, un ácido sebácico, un ácido decandiónico, un ácido dodecandiónico, un ácido tereftálico, un ácido isoftálico, y una combinación de los mismos.

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

El compuesto dihidroxi aromático que constituye el material inicial, de acuerdo con una realización de la presente invención, puede ser un compuesto representado por la fórmula 2:

[Fórmula 2]



10

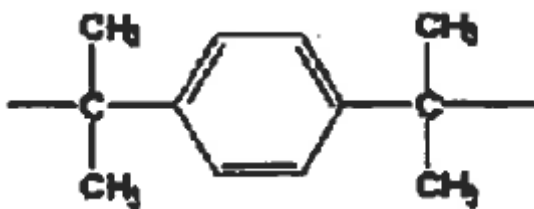
en la que R^2 y R^3 son cada uno independientemente un átomo de halógeno o un grupo alquilo C1-C8, en el que el átomo de halógeno puede ser F, Cl, Br o I, y el grupo alquilo C1-C8 puede ser un grupo metil, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo sec-butilo, un grupo t-butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo ciclohexilo, un grupo heptilo o un grupo octilo;

15 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-, -SO₂-, -O-, -CO-, un compuesto representado por la fórmula 3, o un compuesto representado por la fórmula 4, en el que el grupo C1-C8 alquileno o C2-C8 alquilideno puede 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 C5-C15 cicloalquilideno puede ser un grupo ciclopentileno, un grupo ciclohexileno, un grupo ciclopentilideno, o un grupo ciclohexilideno; y

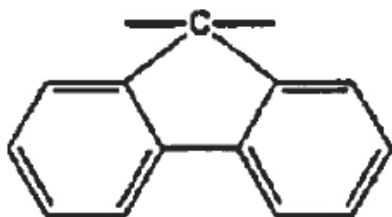
20

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

[Fórmula 3]



[Fórmula 4]



25

El compuesto dihidroxi aromático representado por la fórmula 2 puede ser un

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

- 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),
- 5 2,2-bis (3-metil-4-hidroxifenil) propano,
 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 (3-cloro-4-hidroxifenil) propano,
- 10 2,2-bis (3-fluoro-4-hidroxifenil) propano,
 2,2-bis (3-bromo-4-hidroxifenil) propano,
 2,2-bis (3,5-difluor-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,
- 15 2,2-bis (4-hidroxifenil) octano, 2,2-bis (4-hidroxifenil) fenilmetano,
 2,2-bis (4-hidroxi-1-metilfenil) propano, 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,
- 20 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 ,
- 25 2,2-bis (3-fenil-4-hidroxifenil) propano, 2,2-bis (4-hidroxifenil) butano,
 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,
- 30 1,1-bis (2-t-amil-4-hidroxi-5-metilfenil) butano,
 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; un bis (hidroxiaril) cicloalcano tal como 1,1-bis (4-hidroxifenil) ciclopentano, 1,1-bis (4-hidroxifenil) ciclohexano,

5 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;

un bis (hidroxiaril) éter tal como bis (4-hidroxifenil) éter,

10 bis (4 -hidroxi-3-metilfenil) éter, o similares; un bis (hidroxiaril) sulfuro, tal como bis (4-hidroxifenil) sulfuro, bis (3-metil-4-hidroxifenil) sulfuro, o similares;

un bis (hidroxiaril) sulfóxido tal como bis (hidroxifenil) sulfóxido,

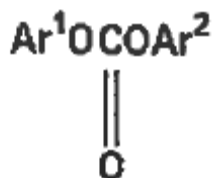
15 bis (3-metil-4-hidroxifenil) sulfóxido, bis (3-fenil-4-hidroxifenil) sulfóxido, o similares; un bis (hidroxiaril) sulfona tal como bis (4-hidroxifenil) sulfona, bis (3-metil-4-hidroxifenil) sulfona, bis (3-fenil-4-hidroxifenil) sulfona, o similar, o un dihidroxibifenilo tal como 4,4'-dihidroxifenil, 4,4'-dihidroxi- 2,2'-dimetilbifenilo, 4,4'-dihidroxi-3, 3'-dimetilbifenilo, 4,4'-dihidroxi-3, 3'-dicrohexilbifenil, 3,3-difluor-4,4'-dihidroxibifenilo, o similares.

20 El compuesto dihidroxi aromático puede ser, además del compuesto representado por la fórmula 2, dihidroxibenceno que está sustituido con dihidroxibenceno, halógeno o un grupo alquilo. Este compuesto dihidroxi aromático 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-fenilhidroquinona, 3-cumilhidroquinona, 2,5-dichlorohidroquinona, 2,3,5,6-tetrametilhidroquinona 2,3,5,6-tetra-t-butilhidroquinona, 2,3,5,6-tetrafluorohidroquinona 2,3,5,6-tetrabromohidroquinona o similar.

El compuesto dihidroxi aromático, de acuerdo con una realización de la presente invención, puede ser bisfenol A.

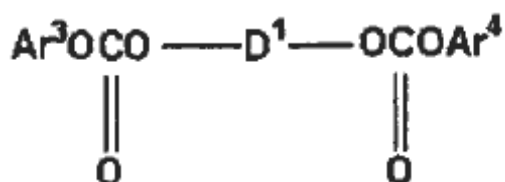
25 El diarilcarbonato que es uno de los materiales iniciales utilizados para la transesterificación puede ser un compuesto representado por la fórmula 5 o un compuesto representado por la fórmula 6:

[Fórmula 5]



en la que Ar¹ y Ar² son cada uno independientemente un grupo arilo, y

30 [Fórmula 6]



en la que Ar³ y Ar⁴ son cada uno independientemente un grupo arilo, y

D¹ es un residuo obtenido eliminando dos grupos hidroxilo del compuesto dihidroxi aromático representado por la fórmula 2.

5 El diarilcarbonato representado por la fórmula 5 o fórmula 6 puede ser difenil carbonato, ditolil carbonato, bis(clorofenil)carbonato, bis(m-cresil)carbonato, dinaftil carbonato, bis(difenil)carbonato, bisfenol A-bisfenolcarbonato, o similares.

Por ejemplo, el diarilcarbonato que es un material inicial utilizado para la transesterificación, de acuerdo con una realización de la presente invención, puede ser difenil carbonato.

10 El compuesto de ácido dicarboxílico puede tener una concentración de 10⁻⁴ a 1 mol, preferentemente, 10⁻³ a 0,5 moles, y más preferentemente, 0,05 a 0,1, basada en 1 mol del compuesto diarilcarbonato. Cuando la concentración del compuesto de ácido dicarboxílico se encuentra fuera de este rango, el policarbonato modificado puede no mostrar las características físicas deseadas.

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

[Ecuación 1]

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

20 en la que r es una relación molar del compuesto hidroxilo con respecto a un grupo carbonato, X_n es el grado de polimerización, y p es la extensión de la reacción. Cuando p es 1,0, la ecuación 1 pasa a ecuación 2. En este caso, cuando r está muy próximo a 1,0, el grado de polimerización se puede hacer máximo en poco tiempo:

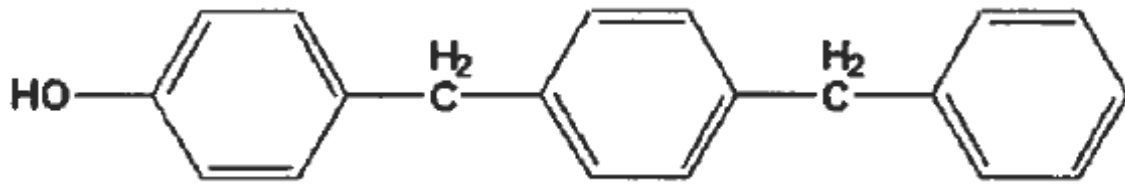
[Ecuación 2]

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

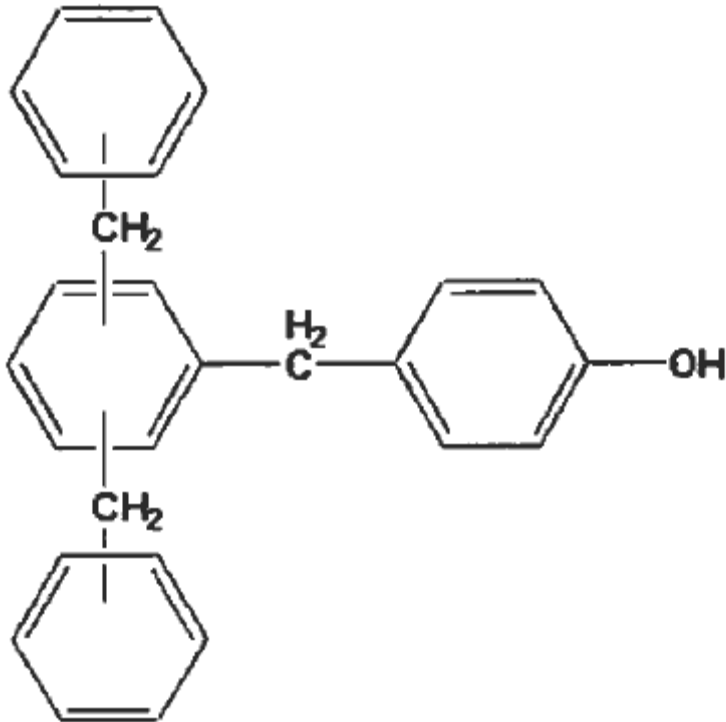
25 Cuando la resina de policarbonato modificado se produce a través de esterificación y transesterificación, de acuerdo con una realización de la presente invención, si es necesario se pueden utilizar adicionalmente aditivos, tales como un grupo terminal, antioxidantes, y similares.

30 El grupo terminal puede 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-di-cumilfenol, 3,5-dicumilfenol, un compuesto representado por la fórmula 7, un compuesto representado por la fórmula 8, 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, o un fenol monovalente, tal como un derivado croman representado por la fórmula 13 o fórmula 14:

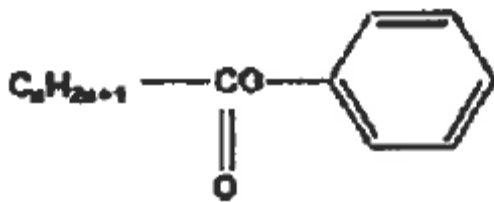
[Fórmula 7]



[Fórmula 8]



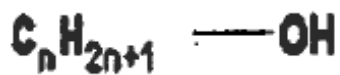
[Fórmula 9]



5

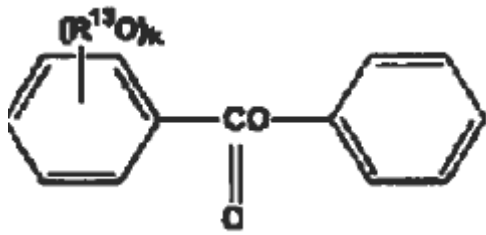
en la que n es un número entero de 7 a 30,

[Fórmula 10]



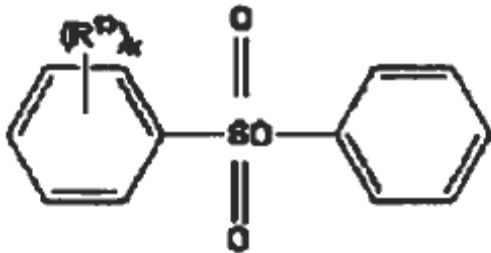
en la que n es un número entero de 7 a 30,

10 [Fórmula 11]



en la que R^{13} es un grupo C1-C12 alquilo y k es un número entero de 1 a 3,

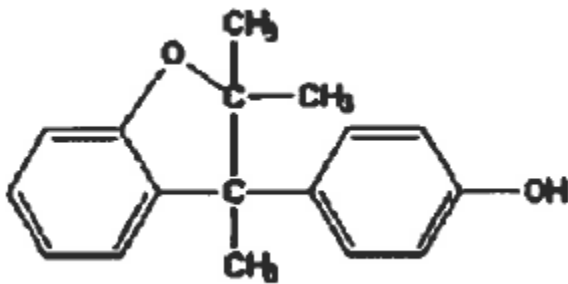
[Fórmula 12]



5 en la que R^{13} es un grupo C1-C12 alquilo y k es un número entero de 1 a 3,

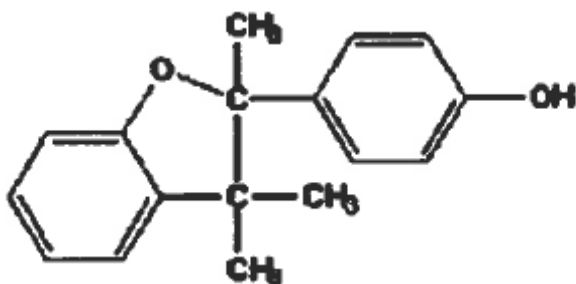
y,

[Fórmula 13]



, y

10 [Fórmula 14]



Por ejemplo, el grupo de terminación puede ser un grupo p-t-butilfenol, p-cumilfenol, p-fenilfenol, y los compuestos representados por las fórmulas 11 a 14.

La concentración del grupo de terminación se puede encontrar dentro de un rango de 0,01 a 10 mol% basado en 1 mol del compuesto dihidroxi aromático, utilizado como material inicial, utilizado para el proceso de transesterificación, de acuerdo con una realización de la presente invención.

5 La cantidad total del grupo de terminación se puede añadir al inicio de la transesterificación. Alternativamente, el grupo de terminación puede ser añadido gradualmente en porciones a lo largo de la transesterificación. De manera alternativa, se puede añadir en un momento determinado, después del inicio de la transesterificación del compuesto dihidroxi aromático y el diarilcarbonato, la cantidad completa del grupo de terminación.

10 El antioxidante puede ser un antioxidante basado en fósforo. Se incluyen entre los ejemplos de antioxidante basado en fosfito, un trialquil fosfito, tal como trimetil fosfito, trietil fosfito, tributil fosfito, trioctil fosfito, trionil fosfito, tridecil fosfito, trioctadecil fosfito, distearil pentaeritritol difosfito, tris(2-cloroetil)fosfito, o tris(2,3-dicloropropil)fosfito, o similares; un tricicloalquil fosfito tal como triciclohexil 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 procedimiento de producción de la resina de policarbonato modificado, de acuerdo con una realización de la presente invención, el compuesto dihidroxi aromático y el diaril carbonato están sometidos a transesterificación en presencia de un catalizador de polimerización. En este caso, se pueden añadir, además, aditivos tales como un grupo de terminación, un agente ramificante, un antioxidante y similares.

25 La temperatura para la transesterificación no está limitada, y la transesterificación puede tener lugar de 100 a 330°C, preferentemente, 180 a 300°C, y más preferentemente, una temperatura que aumenta gradualmente de 180°C 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 modificado generada puede mostrar coloraciones.

La presión para la transesterificación no está limitada, y puede estar controlada de acuerdo con una presión de vapor de un monómero utilizado y una temperatura de reacción. Al inicio de la transesterificación, la presión puede estar en un rango de 1 a 10 atm, y al final de la transesterificación, la presión se puede reducir a 0,1 a 100 mbar.

30 El tiempo de reacción para la transesterificación se puede prolongar hasta obtener un peso molecular promedio en peso deseado, que se encuentra en un rango de 1.500 a 15.000 g/mol. El tiempo de reacción para la transesterificación, se puede encontrar en un rango de 0,2 a 10 horas.

35 La transesterificación puede ser llevada a cabo en ausencia de un disolvente inerte. No obstante, en caso necesario, la transesterificación puede tener lugar en presencia de 1 a 150% en peso de un disolvente inerte basado en el peso total de la resina de policarbonato modificado producida. El disolvente inerte puede ser un compuesto aromático, tal como difenil éter, difenil éter alogenado, benzofenona, polifenil en éter, diclorobenceno, metilnaftaleno, o similares, o bien un cicloalcano tal como triciclo(5,2,10)decano, ciclooctano, ciclodecano, o similar.

En algunos casos, la transesterificación puede tener lugar en una atmósfera de gas inerte. El gas inerte puede ser un gas tal como Ar₂, CO₂, N₂O, o N₂; clorofluoruro carbohidrato; alcano, tal como etano o propano; o un alqueno, tal como etileno o propileno.

40 Como resultado de la transesterificación en las condiciones antes mencionadas, se puede separar del reactor un fenol que corresponde al diarilcarbonato utilizado o a un éster del mismo, agua, y un disolvente inerte, que se separan del reactor. Estos elementos separados pueden ser a su vez separados, purificados y reproducidos. La transesterificación puede ser llevada a cabo utilizando un aparato determinado por lotes o de forma continua.

Etapa 2: Polimerización por Condensación

45 El prepolímero de policarbonato modificado de bajo peso molecular con grupos éster, que tiene un peso molecular promedio en peso de 1.500 a 20.000 g/mol, que es preparado por medio de 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 existe sin reaccionar durante la transesterificación, productos secundarios que tienen un grado de polimerización menor de 3, y un subproducto de la reacción, producido durante la misma, tal como fenol, se eliminan, y se produce un policarbonato modificado amorfo con un peso molecular medio con grupos éster que tiene un peso molecular superior al prepolímero de policarbonato amorfo de bajo peso molecular.

- 5 En la polimerización por condensación, el diarilcarbonato sin reaccionar, que no ha intervenido en la reacción debido a su punto de ebullición comparativamente bajo, y subproductos de reacción que tienen un grado de polimerización menor de 3, son evaporados junto con fenol, que es un subproducto de reacción, a extraer fuera del reactor. Este proceso de eliminación es más eficaz para incrementar el peso molecular de un policarbonato modificado durante la polimerización en estado sólido que un proceso convencional.
- 10 En un proceso convencional, el diarilcarbonato en exceso, no utilizado en el proceso de transesterificación y los productos secundarios que tienen un grado de polimerización menor de 3, no son eliminados por un proceso de polimerización por condensación antes de la polimerización en estado sólido. Además, dado que el peso molecular del prepolímero aumenta, la diferencia de fracción molar entre el grupo terminal del arilcarbonato y el grupo terminal hidroxil aromático, aumenta. Por lo tanto, se prolonga el proceso de polimerización en estado sólido utilizado para producir un policarbonato modificado de peso molecular elevado con grupos éster.
- 15 La polimerización por condensación, según la presente realización de la presente 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 película delgada.
- 15 La polimerización por condensación se puede llevar a cabo de 180 a 330°C, y preferentemente, de 200 a 300°C.
- En el proceso de polimerización por condensación, el dialquil(aril)carbonato sin reaccionar, que existe después de la transesterificación y esterificación, subproductos de reacción que tienen un grado de polimerización menor de 3, fenol producido como subproducto y agua, son eliminados a una presión reducida de 0-50 mmHg, preferentemente de 0-20 mmHg, en el rango de alta temperatura descrito anteriormente.
- 20 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 inyectada se encuentra en un rango de 0,01 a 1,0 Nm³/kg · h. El tiempo de reacción puede variar de acuerdo con las condiciones de la reacción, y se puede encontrar dentro de un rango de 2 a 120 minutos.
- 25 El peso molecular promedio en peso del policarbonato modificado amorfo de peso molecular medio con grupos éster preparados en el proceso antes descrito, se puede encontrar dentro del rango de 3.000 a 20.000 g/mol.
- Cuando un policarbonato modificado amorfo que se utiliza en un proceso de cristalización por pulverización, de acuerdo con una realización de la presente invención, es un policarbonato modificado amorfo con grupos siloxano, un procedimiento para la producción del policarbonato modificado amorfo con grupos siloxano puede incluir:
- 30 a) llevar a cabo la transesterificación entre diarilcarbonato, dihidroxil polisiloxano, y un compuesto dihidroxil aromático en presencia de un catalizador para producir un prepolímero de policarbonato modificado amorfo con grupos siloxano, que tiene un peso molecular promedio en peso de 1.500 - 20.000 g/mol; y
- b) polimerización por condensación del prepolímero de policarbonato modificado amorfo con grupos siloxano (obtenido en la operación a').
- 35 A continuación, se describirá, en detalle, el método de producción de policarbonato modificado amorfo con grupos siloxano.
- Etapa 1: Transesterificación
- 40 Un catalizador de polimerización utilizado en una realización de la presente invención, puede ser un catalizador de un compuesto metálico, un catalizador de un compuesto no metálico, o una combinación de los mismos. El catalizador de 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 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.
- 45 El catalizador de compuesto no metálico puede ser una sal de amonio cuaternario, tal como 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 trimetilfenil amonio, o similares; una sal de fosfonio cuaternario, tal como hidróxido de tetrametil fosfonio, acetato de tetrametil fosfonio, formato de tetrametil fosfonio, carbonato de tetrametil fosfonio, hidróxido de tetraetil fosfonio, hidróxido de tetrapropil fosfonio, hidróxido de tetrabutil fosfonio, hidróxido de tetrafenil fosfonio, hidróxido de trimetilfenil fosfonio, o similares; un compuesto de amina primario, secundario, o terciario o un derivado aromático que contiene nitrógeno, tal como piridina.
- 50

La concentración del catalizador del compuesto no metálico se puede encontrar dentro de un rango de 10^{-6} a 10^{-1} mol, preferentemente, de 10^{-5} a 10^{-2} mol, y más preferentemente, de 10^{-4} a 10^{-3} mol, basándose en 1 mol del compuesto dihidroxi utilizado como material inicial utilizado para el proceso de transesterificación, de acuerdo con una realización de la presente invención. Cuando la concentración del catalizador de compuesto no metálico es menor de 10^{-6} mol basado en 1 mol del compuesto dihidroxi, el catalizador de compuesto no metálico deja de ejercer suficientemente su actividad en el inicio de la reacción. Cuando la concentración del catalizador de 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 compuesto de hidróxido, carbonato, acetato, alcóxido, o borohidruro, que contienen Li, Na, K, Ru, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, o similares.

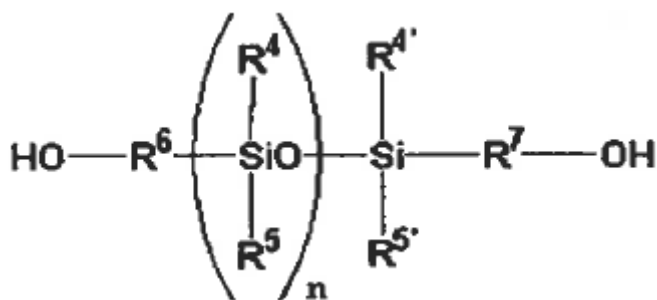
La concentración del compuesto que contiene el metal alcalino o alcalinotérreo puede estar comprendido dentro del rango de 10^{-8} a 10^{-3} mol, preferentemente, de 10^{-7} a 10^{-4} mol, y más preferentemente, de 10^{-6} a 10^{-5} mol, basado en 1 mol del compuesto dihidroxi aromático que es utilizado como material inicial para el proceso de transesterificación, de acuerdo con una realización de la presente invención. Cuando la concentración del compuesto que contiene un metal alcalino o alcalinotérreo es menor de 10^{-8} mol basado en 1 mol del compuesto dihidroxi, el catalizador deja de ejercer suficientemente su actividad en la última parte 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 la resistencia al calor y resistencia a la hidrólisis del policarbonato modificado con grupos siloxano que es el producto final, pueden no ser satisfactorios.

El compuesto dihidroxi aromático, que es uno de los materiales iniciales utilizados para la transesterificación, de acuerdo con una realización de la presente invención, puede ser representado por la fórmula 2:

El diarilcarbonato, que es uno de los materiales iniciales para la transesterificación, puede ser un compuesto representado por la fórmula 5 o un compuesto representado por la fórmula 6:

Un compuesto de polisiloxano, que es un material inicial para la transesterificación, puede ser un compuesto representado por la fórmula 15:

[Fórmula 15]



en la que n es un entero de 1 a 500;

R^4 , $R^{4'}$, R^5 y $R^{5'}$ son, cada uno de ellos, independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo C1-C20 alquilo, en el que algunos o todos los átomos de hidrógeno del grupo alquilo pueden ser sustituidos por átomos de halógeno; y

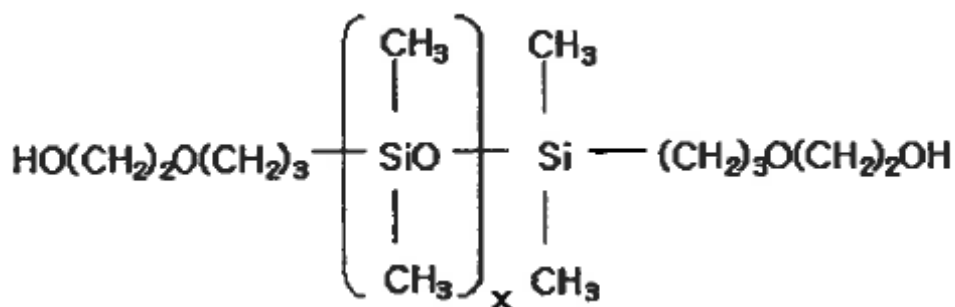
Cada uno de R^6 y R^7 son independientemente, un grupo C1 - C20 alquilo lineal o ramificado, un grupo arileno C6-C30 monocíclico o policíclico, o bien, $-R^8-X-R^9-$, en la que R^8 y R^9 son cada uno de ellos, independientemente, un grupo C1-20 alquilenos, sustituido o no sustituido, o un grupo C6 - C30 arileno, sustituido o no sustituido; y

X es -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, o -CO-.

El compuesto de polisiloxano representado por la fórmula 15 puede ser polidialquilsiloxano - bisalquioxialcohol, o similar.

En el compuesto de polisiloxano, que es un material inicial para la transesterificación, de acuerdo con una realización de la presente invención, puede ser un compuesto representado por la fórmula 16:

[Fórmula 16]



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

5 La concentración del diarilcarbonato puede encontrarse en un rango de 1,0 a 1,5 mol, preferentemente de 1,0 a 1,3 moles, y más preferentemente, de 1,0 a 1,2 mol, basado en 1 mol del compuesto dihidróxilo. Cuando la concentración del diarilcarbonato se encuentra fuera de este rango, el grado de polimerización es bajo. Igual que en el policarbonato modificado con grupos éster, el grado de polimerización puede ser facilitado por las ecuaciones 1 y 2.

10 El contenido de polisiloxano añadido puede encontrarse en un 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 el compuesto dihidróxilo. Cuando el contenido es menor de 0,01 mol%, el efecto de la modificación resulta despreciable. Cuando el contenido es superior a 20 mol%, la concentración del polisiloxano aumenta localmente y el polisiloxano queda gelificado. Esta gelificación afecta a la reacción desventajosamente.

15 Cuando se produce una resina de policarbonato modificado mediante la transesterificación, de acuerdo con una realización de la presente invención, en caso necesario, se pueden utilizar adicionalmente aditivos, tales como grupos de terminación, un antioxidante, un agente ramificante, y similares. Se han descrito anteriormente, ejemplos, condiciones y similares para los aditivos.

Además, se han descrito anteriormente las condiciones de reacción, tales como temperatura de reacción, presión de reacción o similares de la (etapa de transesterificación).

Etapa 2: Polimerización por Condensación

20 El prepolímero de policarbonato modificado de bajo peso molecular con grupos siloxano, que tienen un peso molecular promedio en peso de 1.500 a 20.000 g/mol, que es preparado por transesterificación, es sometido a polimerización por condensación a presión reducida a elevada temperatura, o bajo atmósfera de nitrógeno. Como resultado de la polimerización por condensación, el diarilcarbonato que existe en forma no reaccionada durante la transesterificación, productos secundarios que tienen un grado de polimerización menor de 3 y productos secundarios de la reacción, producidos durante la misma, tales como fenol, son eliminados, y se produce un policarbonato modificado amorfo de peso molecular medio con grupos siloxano, que tiene un peso molecular superior que el peso molecular bajo del policarbonato modificado amorfo con grupos siloxano.

30 En la polimerización por condensación, el diarilcarbonato sin reaccionar que no ha intervenido en la reacción debido a su punto de ebullición relativamente bajo, y productos secundarios de la reacción con un grado de polimerización menor de 3, son evaporados conjuntamente con fenol para su extracción fuera del reactor. Este proceso de eliminación, aumenta de manera efectiva el peso molecular de un policarbonato modificado durante la polimerización en estado sólido con respecto al proceso convencional.

35 En un proceso convencional, el exceso de diarilcarbonato no utilizado en la transesterificación y los subproductos de la reacción, que tienen un grado de polimerización menor de 3, no son eliminados por un proceso de polimerización por condensación antes de la polimerización en estado sólido. Además, al aumentar el peso molecular del prepolímero, la diferencia entre una fracción molar de un grupo extremo de arilcarbonato del prepolímero producido y el del grupo extremo hidróxilo aromático, resulta incrementada. Por lo tanto, se prolonga el proceso de polimerización en estado sólido, utilizado para producir el policarbonato modificado de alto peso molecular con grupos siloxano.

40 La polimerización por condensación, de acuerdo con la realización actual de la presente 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 película delgada.

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

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

10 De acuerdo con una realización de la presente invención, se puede utilizar nitrógeno inyectado en vez de la presión reducida, para eliminar subproductos de la reacción. En este caso, la cantidad de nitrógeno que se inyecta es del orden de 0,01 a 1,0 Nm³/kg · h. El tiempo de reacción puede variar de acuerdo con las condiciones de reacción, y puede encontrarse en un rango de 2 a 120 minutos.

El peso molecular promedio en peso del prepolímero de policarbonato modificado amorfo de peso molecular medio con grupos siloxano, preparados en el proceso anteriormente descrito, se puede encontrar en el rango de 1.000 a 30.000 g/mol.

15 La presente invención se describirá de manera más detallada haciendo referencia a los ejemplos siguientes. Estos ejemplos tienen solamente carácter ilustrativo, y no están destinados a limitar el alcance de la presente invención.

Ejemplos

Ejemplo 1

(Producción de Prepolímero de Policarbonato Modificado Amorfo con grupos Éster)

20 1.500g (6,57mol) de bisfenol-A, 1.463g (6,83mol) de difenilcarbonato, y 15,89g (6,9x10⁻²mol) de un ácido 1,10-decanedicarboxílico fueron mezclados y la mezcla fue añadida a un reactor en atmósfera de nitrógeno. A continuación, se añadieron 2,5x10⁻⁴ moles de un óxido de dibutilestano por mol de bisfenol-A al reactor como catalizador de polimerización. Los reactivos resultantes fueron mezclados y reaccionaron a una temperatura de la camisa de calentamiento de 230°C durante 5 minutos. A continuación, a una presión reducida de 1 a 4 Hg, se llevó a cabo durante 30 minutos una reacción de esterificación y una reacción de transesterificación. Como resultado, se produjo un prepolímero de policarbonato modificado amorfo de bajo peso molecular con grupos éster con un peso molecular promedio en número de 3.452g/mol.

(Producción de Policarbonato Modificado Amorfo con grupos Éster mediante Polimerización por Condensación)

30 El prepolímero de policarbonato modificado amorfo de bajo peso molecular con grupos éster que había sido preparado, fue alimentado a un reactor de película delgada a una temperatura de 300°C bajo la presión de reacción de 1 mmHg o menos. La polimerización por condensación del mismo tuvo lugar durante 30 minutos. Como resultado, se produjo un policarbonato modificado amorfo de peso molecular medio, con grupos éster con un peso molecular promedio en número de 5.342g/mol.

(Proceso de Polimerización Sólida Intensiva-Producción de Policarbonato Modificado de Alto Peso Molecular con Grupos Éster)

35 El policarbonato modificado con grupos éster con un peso molecular promedio en número de 5.342g/mol (índice de polidispersión (PDI)=2,69) que había sido preparado por polimerización por condensación en fusión fue disuelto en 2L de cloruro de metileno con agitación para producir una solución al 15% en peso. Tal como se ha mostrado en la figura 1, la solución fue pulverizada conjuntamente con gas nitrógeno comprimido, que fue inyectado a una velocidad de 400L/h a un reactor de polimerización de estado sólido intensivo, mediante una tobera. La solución pulverizada se llevó a contacto con gas nitrógeno caliente facilitado desde el lado inferior del reactor para evaporar la totalidad del disolvente, de manera que se recogió, en el recipiente de coagulación situado debajo del reactor, policarbonato modificado cristalizado con grupos éster, en forma de partículas secas.

45 Se enfrió a 140°C mediante una unidad de control de temperatura, gas nitrógeno caliente a 200°C, facilitado desde debajo de la unidad de polimerización y, a continuación, el nitrógeno enfriado gaseoso fue puesto en contacto con la solución. El disolvente evaporado y el gas nitrógeno de la unidad de secado se hicieron pasar a través de un ciclón acoplado a la cara superior del reactor y, a continuación, se sometió a una unidad de condensación para su separación en un disolvente líquido y nitrógeno gaseoso. El disolvente líquido fue sometido a reflujo hacia la cámara de disolución con agitador y el nitrógeno gaseoso fue sometido a reflujo hacia un dispositivo de calentamiento a través de un compresor. En la unidad de secado, se pudo obtener un pequeño número de partículas con una cristalinidad muy baja, menor de 5% y un diámetro menor de 80µm, siendo recogidas dichas partículas en el ciclón fijado en el lado superior del reactor y en reflujo hacia el agitador. Las dimensiones de las partículas cristalizadas

recogidas desde el fondo del reactor fueron investigadas por utilización del microscopio electrónico de barrido y un analizador de imagen. Como resultado, se descubrió que las partículas cristalizadas eran homogéneas en sus dimensiones y tenían un diámetro promedio de $400\mu\text{m} \pm 35\mu\text{m}$. Además, la cristalinidad de las partículas cristalizadas fue medida utilizando un calorímetro de barrido diferencial, y el grado de cristalinidad era de 22,8%.

- 5 Después de que las partículas cristalizadas fueron polimerizadas en estado sólido en el reactor durante 12 horas, se midió el peso molecular. Como resultado, el peso molecular promedio en número del policarbonato modificado con grupos éster de alto peso molecular era de 20.463g/mol, y el PDI de 3,06.

Los pesos moleculares promedio en número y los valores de PDI para diferentes tiempos de reacción, se muestran en la tabla 1.

10 Ejemplo Comparativo 1

(Transesterificación - Producción de Prepolímero de Policarbonato Modificado con Grupos Éster)

- 15 1.500g (6,57mol) de bisfenol-A, 1.463g (6,83mol) de difenilcarbonato, y 15,89g ($6,9 \times 10^{-2}$ mol) de ácido 1,10-decanedicarboxílico fueron mezclados, y la mezcla fue añadida a un reactor en atmósfera de nitrógeno. Los reactivos fueron mezclados y se hicieron reaccionar con una temperatura de la camisa de calentamiento de 230°C durante 5 minutos. A continuación, a una presión reducida de 1 a 4 mmHg, se llevó a cabo, durante 30 minutos, una reacción de esterificación y una reacción de transesterificación. Como resultado, se produjo un prepolímero de policarbonato modificado amorfo de bajo peso molecular con grupos éster con un peso molecular promedio en número de 3,452 g/mol.

(Cristalización - Producción de Policarbonato Modificado Cristalizado con Grupos Éster)

- 20 El prepolímero de policarbonato modificado de bajo peso molecular con grupos éster (PDI=2,38), que fue preparado a través de la transesterificación, fue disuelto en cloruro de metileno a una concentración de 0,1g/mL. Las partículas cristalizadas fueron precipitadas por adición de metanol como no disolvente en la solución. La cantidad de metanol fue 2 veces superior que la de la solución. En este caso, el diámetro promedio del policarbonato modificado cristalizado con grupos éster fue de $570\mu\text{m}$, y se observaron muchos grumos de las partículas cristalizadas con un diámetro superior a 10mm. De acuerdo con ello, a efectos de llevar a cabo la polimerización en estado sólido. Los grumos de las partículas cristalizadas tuvieron que ser sometidos a molturación y fraccionamiento. Las partículas sometidas a molturación y fraccionamiento tenían un diámetro $200\mu\text{m} \pm 42\mu\text{m}$, y el grado de cristalinidad que fue medido utilizando un calorímetro de barrido diferencial era de 20,2%.

- 30 (Proceso de Polimerización Sólida - Producción de Policarbonato Modificado de Alto Peso Molecular con Grupos Éster)

- 35 El policarbonato modificado producido con grupos éster, molido y fraccionado, fue añadido a un reactor de polimerización en estado sólido, y se inyectó nitrógeno de manera continuada a una velocidad de 3L/min desde debajo del reactor. El proceso de polimerización en estado sólido fue llevado a cabo a una temperatura constante de 200°C, produciendo un policarbonato modificado de alto peso molecular con grupos éster. Los resultados son los que se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Tiempo de Polimerización Sólida	Ejemplo 1		Ejemplo Comparativo 1	
	Peso Molecular Promedio en Número	Índice de Polidispersión	Peso Molecular Promedio en Número	Índice de Polidispersión
0	5,342	2.69	3,452	2.38
2	11,899	2.75	10,328	2.62
4	15,574	2.82	11,846	2.86
6	16,623	2.89	11,980	3.06
8	17,878	2.94	12,560	3.34
10	19,744	3.00	12,788	3.59
12	20,463	3.06	12,532	3.84

5 Tal como se ha mostrado en la tabla 1, de acuerdo con el ejemplo 1, en el que un policarbonato con grupos éster modificado amorfo fue polimerizado por condensación en fusión, y cristalizado por pulverización y, a continuación, polimerizado en estado sólido, para producir policarbonato con grupos éster purificado cristalizado de alto peso molecular, el peso molecular promedio en número del policarbonato modificado con grupos éster fue de más de 15.000g/mol después de 4 horas de la polimerización en estado sólido. Por otra parte, de acuerdo con el ejemplo comparativo 1, en el que un policarbonato modificado amorfo con grupos éster fue transesterificado y cristalizado por precipitación convencional sin disolvente y, a continuación polimerizado en estado sólido, el peso molecular promedio en número del policarbonato modificado con grupos éster, difícilmente pudo alcanzar 13.000g/mol, aunque el tiempo de polimerización en estado sólido fue de más de 10 horas.

15 Cuando se comparó el ejemplo 1 con el ejemplo comparativo 1, se observó que el grado de cristalinidad de las partículas cristalizadas producidas en el ejemplo 1, de acuerdo con la presente invención, se encontraba en un rango de 20% a 30% adecuado para la polimerización en estado sólido. Además, a diferencia de los resultados del ejemplo comparativo 1, las partículas cristalizadas producidas en el ejemplo 1 tenían una distribución estrecha de diámetros, con una desviación que se encontraba dentro del 20% de un diámetro promedio de 80 - 3.000µm, que fue controlado al variar las condiciones de pulverización sin molturación.

20 Además, la presente invención no requiere un proceso adicional de secado y proceso de molido y fraccionamiento que se requieren para un proceso convencional y, de este modo, se puede reducir sustancialmente el tiempo de funcionamiento y los costes operativos. Finalmente, después de polimerización en estado sólido durante 12 horas, el peso molecular promedio en número un policarbonato modificado de alto peso molecular con grupos éster producidos en el ejemplo 1, aumento hasta 30.463g/mol.

25 Después de la polimerización en estado sólido, el índice de polidispersión del policarbonato modificado con grupos éster, se incrementó solamente en 14,0% en el ejemplo 1, lo cual es una cuarta parte del incremento del índice de polidispersión de 61,3 del ejemplo comparativo 1. De acuerdo con ello, en el ejemplo 1, se pudo impedir la formación de un producto de baja calidad que queda indicado por un elevado índice de polidispersión y, se pudo obtener en cantidades grandes y de forma estable un producto con características homogéneas de peso molecular y propiedades físicas.

Ejemplo 2

30 (Producción de Prepolímero de Policarbonato Modificado Amorfo con Grupos Siloxano)

1.484g (6,50mol) de bisfenol-A, 1,478g (6,9 mol) de difenilcarbonato, y 5,08g ($1,13 \times 10^{-3}$ mol) de un dihidróxilo polisiloxano (Dow Corning 3058) se mezclaron, y la mezcla se colocó en un reactor con atmósfera de nitrógeno. A continuación, se utilizaron como catalizadores de polimerización 1×10^{-6} mol de ácido acético sódico y $2,5 \times 10^{-4}$ moles de hidróxilo de tetrabutilfosfonio por 1 mol de bisfenol-A, siendo añadidos al reactor. Los reactivos fueron mezclados y obligados a reaccionar con una temperatura de la camisa de calentamiento de 230°C durante 5 minutos. A continuación, a presión reducida de 1 a 4 mmHg, se llevó a cabo una reacción de transesterificación durante 30 minutos. Como resultado, se produjo un prepolímero de policarbonato modificado amorfo con grupos siloxano con un peso molecular promedio en peso de 8.804 g/mol.

(Producción de Policarbonato Modificado Amorfo con Grupos Siloxano mediante Polimerización por Condensación)

El prepolímero de policarbonato modificado amorfo de bajo peso molecular con grupos siloxano fue alimentado a un reactor de película delgada a una temperatura de 300°C bajo una presión de 1 mmHg o menos. La polimerización por condensación del mismo tuvo lugar durante 30 minutos. Como resultado se produjo un policarbonato modificado amorfo con grupos siloxano con un peso molecular promedio en número de 15.578 g/mol.

(Proceso de Polimerización Sólida Intensiva - Producción de Policarbonato Modificado de Alto Peso Molecular con Grupos siloxano)

El policarbonato modificado amorfo con grupos siloxano con un peso molecular promedio de 15.578g/mol (PDI=2,79), preparado por polimerización por condensación en fusión fue disuelto en 2L de cloruro de metileno produciendo una solución al 15% en peso. Haciendo referencia a la figura 1, la solución fue pulverizada junto con gas nitrógeno comprimido, que fue inyectado a una velocidad de 400 L/h, hacia dentro de un reactor de polimerización intensiva en estado sólido a través de una tobera. La solución pulverizada se hizo entrar en contacto con gas nitrógeno caliente facilitado desde debajo del reactor para evaporar la totalidad del disolvente, de manera que se obtuvo policarbonato modificado cristalizado con grupos siloxano en forma de partículas secas.

Las dimensiones de las partículas cristalizadas obtenidas fueron medidas utilizando un microscopio electrónico de barrido y un analizador de imagen. Como resultado, se descubrió que las partículas cristalizadas eran homogéneas en sus dimensiones y tenían un diámetro promedio de $400 \mu\text{m}$ $35 \mu\text{m}$. Además, la cristalinidad de las partículas cristalizadas fue medida utilizando un calorímetro de barrido diferencial, y el grado de cristalinidad fue de 23,2%.

Cuando las partículas cristalinas permanecieron en la unidad de polimerización durante 10 horas, se midió el policarbonato modificado de elevado peso molecular resultante, con grupos siloxano. Como resultado, el peso molecular promedio en peso del copolicarbonato de alto peso molecular basado en siloxano fue de 39.500g/mol, y el PDI fue de 3,19.

Los pesos moleculares promedio en peso y los valores de PDI para diferentes tiempos de reacción, se indican en la tabla 2.

Ejemplo Comparativo 2

(Transesterificación - Producción de Prepolímero de Policarbonato Modificado con Grupos Siloxano)

1.484g (6,50mol) de bisfenol-A, 1,478g (6,9 mol) de difenilcarbonato, y 5,08g ($1,13 \times 10^{-3}$ mol) de un dihidróxilo polisiloxano (Dow Corning 3058) fueron mezclados, y la mezcla fue colocada en un reactor con atmósfera de nitrógeno. Los reactivos fueron mezclados y obligados a reaccionar con una temperatura de la camisa de calentamiento de 230°C durante 5 minutos. A continuación, a presión reducida 1 a 4 mmHg, se llevó a cabo una reacción de transesterificación durante 30 minutos. Como resultado, se produjo un prepolímero de policarbonato modificado amorfo de bajo peso molecular con grupos siloxano con un peso molecular promedio en peso de 8.804g/mol.

(Cristalización – Producción de policarbonato modificado cristalizado con grupos siloxano)

El prepolímero modificado de bajo peso molecular con grupos siloxano (PDI=2,40) preparado por transesterificación, fue disuelto en cloruro de metileno hasta una concentración de 0,1 g/ml. Las partículas cristalizadas fueron precipitadas por adición de metanol, cuya cantidad fue 2 veces superior a la de la solución, como no disolvente, de manera que se obtuvo policarbonato modificado cristalizado en polvo con grupos siloxano. En este caso, el diámetro promedio de las partículas cristalizadas puede ser $570 \mu\text{m}$, y se produjeron muchos grumos de las partículas cristalizadas con un diámetro superior a 10 mm. De acuerdo con ello, para llevar a cabo polimerización en estado sólido, los grumos de las partículas cristalizadas tuvieron que ser molidos y fraccionados. Las partículas molidas y fraccionadas tenían un diámetro de $200 \mu\text{m} \pm 42 \mu\text{m}$, y un grado de cristalinidad, que fue medido utilizando un colorímetro de barrido diferencial, fue de 20,5%.

(Proceso de Polimerización Sólida – Producción de Policarbonato Modificado de Alto Peso Molecular con Grupos Siloxano)

5 El policarbonato modificado cristalizado con grupos siloxano fue alimentado a un reactor típico de polimerización en estado sólido y se inyectó de manera continuada nitrógeno gaseoso caliente a una velocidad de 3 L/min desde debajo del reactor. En este estado, la polimerización en estado sólido fue llevada a cabo a una temperatura constante de 200°C produciendo un policarbonato modificado de alto peso molecular con grupos siloxano. Los resultados son los que se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

Tiempo	Ejemplo 2		Ejemplo comparativo 2	
	Peso molecular promedio en peso	PDI	Peso molecular promedio en peso	PDI
0	15578	2,79	8804	2,4
2	33876	2,88	30225	2,69
4	35957	2,97	30982	2,96
6	38002	3,04	33324	3,23
8	38624	3,12	33996	2,52
10	39500	3,19	34523	3,8

10 Tal como se ha mostrado en la tabla 2, de acuerdo con el ejemplo 2, el policarbonato modificado con grupos siloxano con un peso molecular promedio en peso de 35.000 g/mol fue producido dentro de cuatro horas. Por otra parte, de acuerdo con el ejemplo comparativo 2, el policarbonato modificado con grupos siloxano con peso molecular promedio en peso de 35.000 g /mol pudo difícilmente ser obtenido incluso después de 10 horas de tiempo de reacción.

15 Comparando el ejemplo 2 con el ejemplo comparativo 2, se observó que el grado de cristalinidad de las partículas cristalinizadas, producidas en el ejemplo 2, de acuerdo con la presente invención, era de 20% a 30% adecuado para polimerización en estado sólido, en comparación con el ejemplo comparativo 2. Adicionalmente, las partículas cristalinizadas, producidas de acuerdo con el ejemplo 2, tienen una distribución estrecha de diámetros, cuya desviación se encuentra dentro del 20% de diámetro promedio de 80-3.000 μm, que fue controlado por variación de las condiciones y pulverización sin molido ni fraccionamiento.

Además, la presente invención no requiere proceso de secado adicional, molturación, ni proceso de fraccionamiento, que se requieren para un proceso convencional y, de este modo, se pueden reducir sustancialmente el tiempo operativo y los costes operativos. Finalmente, después de una polimerización en estado sólido de unas 10 horas, el peso molecular promedio en peso del ejemplo 2 aumentó a 39.500 g/mol.

25 En el ejemplo 2, después de polimerización en estado sólido, el índice de polidispersión aumentó solamente en 14,5%, lo cual es una cuarta parte del incremento de la polidispersión de 58,1% en el ejemplo comparativo 2. De acuerdo con ello, en el ejemplo 2, se pudo impedir la formación de un producto de baja calidad, que se indica por un índice elevado de polidispersión y se pudo obtener de manera estable y en gran cantidad un producto con pesos moleculares y características físicas homogéneas.

30 Aplicabilidad industrial

La presente invención da a conocer un procedimiento de fabricación de policarbonato que es estable, garantiza la calidad y requiere un tiempo reducido para producir un policarbonato modificado de alto peso molecular.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de una resina de carbonato modificado de alto peso molecular que comprende: cristalinización por pulverización y polimerización en estado sólido de un policarbonato modificado amorfo, después de preparación del policarbonato modificado, de manera que el policarbonato modificado amorfo es un policarbonato modificado amorfo con grupos éster que tienen un peso molecular promedio en número de 3.000-20.000 g/mol, y el policarbonato polimerizado en estado sólido es un policarbonato modificado con grupos éster que tiene un peso molecular promedio en número de 15.000-200.000 g/mol; o en el que el policarbonato modificado amorfo es un policarbonato modificado amorfo con grupos siloxano que tienen un peso molecular promedio en peso de 10.000-30.000 g/mol y el policarbonato modificado polimerizado en estado sólido es un policarbonato modificado con grupos siloxano que tienen un peso molecular promedio en peso de 20.000-200.000 g/mol.
- 10 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que el disolvente es cloruro de metileno, cloroformo, tetrahidrofurano, metacrezol, ciclohexano, dioxano, dimetilaldehído, piridina o una mezcla de los mismos.
3. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la concentración de la solución de policarbonato modificado amorfo se encuentra en un rango de 5,0 a 50% en peso.
- 15 4. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la cristalización del policarbonato modificado amorfo comprende la pulverización de la solución de policarbonato modificado amorfo mediante una tobera y estableciendo contacto la solución pulverizada con un gas a alta temperatura para evaporar el disolvente, de manera que el disolvente es eliminado y se produce un policarbonato modificado cristalino.
5. Procedimiento, según la reivindicación 4, en el que la tobera es una tobera de presión o una tobera neumática.
- 20 6. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que la tobera es una tobera de presión, y la solución de policarbonato modificado amorfo es pulverizado a una presión de pulverización de 2,0-51,0 kgf/cm².
7. Procedimiento, según la reivindicación 5, en el que la tobera es una tobera neumática y el gas comprimido es inyectado a una velocidad de inyección de 200-800 l/hora.
- 25 8. Procedimiento, según la reivindicación 7, en el que el gas comprimido comprende, como mínimo, un gas seleccionado entre el grupo que consiste en N₂, aire y CO₂.
9. Procedimiento, según la reivindicación 4, en el que el gas a alta temperatura es N₂, aire y CO₂ a una temperatura de 40-250°C.
10. Procedimiento, según la reivindicación 4, en el que el diámetro promedio de las partículas de policarbonato modificado cristalizado es de 80-3000 μm y el rango de error del mismo es menor del 30%.

30

FIG. 1

