

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 451 518**

51 Int. Cl.:

C08G 64/20 (2006.01)

C08G 64/40 (2006.01)

B29C 47/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2010 E 10726422 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.01.2014 EP 2445950**

54 Título: **Policarbonatos con una pureza extremadamente alta y una buena estabilidad de color propio y térmica, así como un dispositivo y un procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:

30.05.2009 EP 09007270

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

27.03.2014

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**KÖNIG, THOMAS;
KIRCHHOFF, JÖRG;
BIERDEL, MICHAEL;
KOHLEGRÜBER, KLEMENS;
RECHNER, JOHANN;
VAES, JOHAN;
VANDEN EYNDE, JOHAN;
BRUYNSEELS, FRANK y
RUYTINX, BERT**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 451 518 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

Policarbonatos con una pureza extremadamente alta y una buena estabilidad de color propio y térmica, así como un dispositivo y un procedimiento para su preparación

5 La invención se refiere a policarbonatos con valores residuales extremadamente reducidos de componentes volátiles y de productos de descomposición térmica, así como con propiedades ópticas mejoradas, especialmente el índice de amarillez (YI), y una buena estabilidad térmica, obtenidos a partir de masas fundidas de polímero que contienen disolvente. Además, la invención se refiere a un dispositivo y a un procedimiento para preparar estos policarbonatos mediante una extrusora de desgasificación con al menos tres zonas de desgasificación y en la que están presentes, antes de al menos tres zonas de desgasificación, zonas para introducir con dispersión agentes de arrastre.

10 En los procedimientos de interfase conocidos para la preparación de policarbonatos se usan disolventes tales como clorohidrocarburos aromáticos tales como clorobenceno y diclorometano, cuyo contenido residual en el producto final no es el deseado, debido a que suponen un trastorno en el policarbonato. Para eliminar estos componentes volátiles debe operarse la extrusora de desgasificación según los procedimientos conocidos por el estado de la técnica a temperaturas más elevadas, por lo que se generan daños y productos de descomposición térmicos, lo que
15 representa una desventaja por el empeoramiento de las propiedades ópticas debido a la formación de estructuras defectuosas.

Una concentración eficaz de la solución de policarbonato y la eliminación por evaporación del contenido residual de disolvente a temperaturas reducidas tienen, por lo tanto, una gran importancia para obtener policarbonatos con propiedades ópticas mejoradas.

20 El procedimiento para la síntesis de policarbonatos según el procedimiento de interfase está descrita diversas veces en la literatura, como, entre otros, por Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Volumen 9, Interscience Publishers, Nueva York, Londres, Sidney 1964, páginas 33-70.

25 En el procedimiento de interfase se realiza la fosgenación de una sal de sodio de un bisfenol (o una mezcla de distintos bisfenoles) presente en solución (o suspensión) acuosa-alcalina en presencia de un disolvente o mezcla de disolventes orgánicos inertes que forma una segunda fase. Los oligocarbonatos producidos, presentes principalmente en la fase orgánica, se condensan mediante catalizadores adecuados dando policarbonatos de alto peso molecular, disueltos en la fase orgánica. La fase orgánica se separa finalmente y se lava mediante un procedimiento de varias etapas, para eliminar restos de sodio y catalizador. Típicamente, la fase orgánica después de la reacción contiene el 10-20 % en peso de policarbonato.

30 El policarbonato debe aislarse, a continuación, a partir de la fase orgánica. Los procedimientos habituales para concentrar la solución de policarbonato y para aislar el policarbonato se describen en la literatura de patentes y en libros técnicos y son familiares para el experto. El aislamiento del policarbonato a partir de la solución se lleva a cabo preferentemente mediante evaporación del disolvente por medio de temperatura o vacío. Este procedimiento precisa, para obtener después de la evaporación del disolvente directamente la fase de material fundido, el uso de
35 un disolvente de alto punto de ebullición (> 100 °C), por ejemplo clorobenceno. Para mejorar la solubilidad del polímero en el disolvente durante la reacción, se usan también una mezcla de uno o varios disolventes de alto punto de ebullición y diclorometano de bajo punto de ebullición. Típicamente, la relación en peso de diclorometano con respecto al disolvente de alto punto de ebullición es aproximadamente de 1:1.

40 Una posibilidad de preparación de policarbonato sin cantidades detectables de disolvente residual es la preparación mediante el procedimiento de transesterificación. También este procedimiento es familiar para el experto y también se describe por Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates". En este procedimiento se transforman los monómeros, un bisfenol o una mezcla de distintos bisfenoles con un carbonato de diarilo o una mezcla de distintos carbonatos de diarilo en una reacción de equilibrio. A este respecto, como subproductos se producen un fenol o una mezcla de fenoles. Mediante la eliminación de estos fenoles se consigue el peso molecular deseado.

45 Los policarbonatos preparados por el procedimiento de transesterificación contienen inevitablemente los fenoles producidos en la reacción, así como restos de los monómeros de bisfenol y un carbonato de diarilo (por ejemplo carbonato de difenilo). El contenido residual de carbonato de diarilo se encuentra, por ejemplo, en el intervalo de 200 a 700 ppm. Estas sustancias resultan también un trastorno. Se liberan parcialmente durante el procesamiento, tal como moldeo por inyección y extrusión, en el procesador y causan mal olor y una carga medioambiental. Además,
50 pueden causar en el moldeo por inyección la formación de recubrimiento y, por ello, tiempos de exposición reducidos. También pueden transferirse, en caso de contacto con productos alimentarios, del policarbonato al producto alimentario y causar alteraciones del sabor. Particularmente sensible frente a alteraciones del sabor es el agua. Particularmente, los fenoles tienden a la formación de fenoles halogenados cuando se ponen en contacto recipientes de productos alimentarios de policarbonato, en caso de limpieza y/o desinfección, con agentes activos de
55 cloro u oxidantes fuertes en presencia de iones cloro o bromo. El umbral de detección del sabor de fenol en agua se indica en la literatura que es de 10 µg/l (Young & Crane y col., 1996), el de los fenoles halogenados es aproximadamente un factor de 500 inferior (.H. Burttschel y col., J. Am. Water Works Assoc., 51:205(1959) "Chlorine derivative of phenol causing taste and odor" y C. Joll y col., Curtin University of Technology, Centre for Applied

organic Geochemistry, "The Chemistry of Halophenol Tastes in Perth Drinking Water") . Por lo tanto, es particularmente inadecuado para el agua de productos alimentarios un contenido residual de fenol en el policarbonato.

Además, los policarbonatos preparados mediante el procedimiento de transesterificación contienen inevitablemente restos de catalizadores. Estos catalizadores son conocidos por el experto y se divulgan en numerosos documentos de patente. Pueden ser, por ejemplo, compuestos alcalinos de metales alcalinos o alcalinotérreos tales como, por ejemplo, fenolato de sodio, por ejemplo en concentraciones superiores a 30 ppb (con respecto al sodio). Los compuestos de este tipo son desventajosos para la calidad y estabilidad del policarbonato. Debido a que en el procedimiento de transesterificación deben reaccionar de forma conocida grupos terminales OH fenólicos y grupos terminales arilo con aumento de peso molecular, los policarbonatos preparados mediante el procedimiento de transesterificación contienen inevitablemente una proporción mínima determinada de grupos terminales OH fenólicos. Los policarbonatos preparados técnicamente según el procedimiento de transesterificación tienen concentraciones de grupos terminales OH fenólicos que son, por ejemplo, superiores a 200 ppm. Los grupos terminales OH fenólicos son para el policarbonato particularmente perjudiciales, ya que influyen negativamente en la estabilidad del policarbonato y, por ejemplo, pueden causar directamente la retrodisociación del fenol, así como la retroformación de carbonatos de diarilo. Los catalizadores de fosfonio usados, por ejemplo, para la preparación de policarbonato tales como, por ejemplo, fenolato de tetrafenilfosfonio tienen, ciertamente, la ventaja de que se descomponen con la temperatura, pero también permanecen en restos reducidos en el producto y también disminuyen la estabilidad del policarbonato.

Otra posibilidad de preparación de policarbonato consiste en la fosgenación de bisfenoles en presencia de piridina o mezclas de piridina y clorobenceno, tal como se describe, por ejemplo, en el documento US 3 114 432. Los policarbonatos con contenidos residuales de piridina son, debido a su olor intenso desagradable, totalmente inadecuados para aplicaciones de productos alimentarios.

Los disolventes halogenados muestran umbrales sensoriales reducidos similares a los fenoles y sus derivados halogenados. Poseen, ciertamente, solubilidades reducidas y migran debido a su reducida constante de difusión más lentamente, pero se transforman según las condiciones en agua y provocan, por lo tanto, alteraciones del sabor. En el ensayo del sabor los expertos del ensayo determinaron ya alteraciones del sabor en el caso de contenidos de clorobenceno en agua de 1 ppb. Para determinar con seguridad dicha alteración del sabor, es necesario un contenido residual de clorobenceno en el recipiente de agua de bebida preparado a partir de policarbonato inferior a 10 ppm.

En caso de degradación térmica de policarbonatos también pueden producirse fenoles que, debido a su sabor intenso, también pueden provocar alteraciones en el sabor en productos alimentarios. Otra posibilidad de preparación de policarbonato consiste en la reacción en la interfase con aislamiento posterior del policarbonato a partir del disolvente orgánico mediante inyección de un gas calentado, sobre todo vapor de agua, para expulsar los componentes volátiles. A este respecto, se pulveriza gas portador a la solución de policarbonato y el policarbonato precipita como un sólido, sobre todo como suspensión humedecida con agua. Otros procedimientos de aislamiento son la cristalización y la precipitación, así como la eliminación por calentamiento de los restos de disolvente en fase sólida. El último procedimientos precisa del uso de diclorometano como disolvente, pudiendo lograrse contenidos residuales de disolvente volátil de aproximadamente 2 ppm de diclorometano.

Los contenidos residuales de diclorometano suponen, de todas las maneras, un trastorno en el policarbonato de forma particular, debido a que el diclorometano se disocia de un modo conocido en el proceso de procesamiento con humedad residual junto a ácido clorhídrico y, de este modo, puede provocar la decoloración del policarbonato y la corrosión de las herramientas. El diclorometano también puede provocar a temperaturas elevadas en el procedimiento de procesamiento pérdidas de calidad tales como decoloración y amarilleo.

En la preparación de fosgeno a partir de cloro y monóxido de carbono, que para el procedimiento de interfase es necesaria, se transforma un, dado el caso presente, componente secundario metano de un modo conocido en tetracloruro de carbono. En el procedimiento de pulverización se enriquece el tetracloruro de carbono de punto de ebullición alto con respecto al diclorometano de punto de ebullición bajo, de modo que después del procedimiento de pulverización también puede quedar un contenido residual de tetracloruro de carbono en el intervalo de hasta 2 ppm. Contenidos residuales de tetracloruro son, tal como sabe el experto, particularmente indeseables en el producto.

Otro procedimiento es el aislamiento de policarbonato a partir de una solución mediante inyección de vapores de compuestos aromáticos, compuestos aromáticos no clorados tales como, por ejemplo, benceno, tolueno, etilbenceno y distintos xilenos en una solución de policarbonato en diclorometano con solidificación y secado posteriores, tal como se describe, por ejemplo, en el documento DE 3 429 960. El contenido residual de compuestos aromáticos puede actuar también como modificador del sabor. El documento DE 3 429 960 no enseña un procedimiento para retirar con seguridad el tetracloruro de carbono y el diclorometano. Una desventaja significativa de este procedimiento surge en la transformación industrial. Para ello es, por motivos económicos y de protección medioambiental, totalmente necesario cerrar el circuito de materias. Sobre todo, los compuestos aromáticos usados después de su retirada desde el policarbonato deben reciclarse de nuevo al proceso. Los componentes de bajo peso molecular del policarbonato tales como, por ejemplo, bisfenoles térmicamente inestables, se evaporan en el secado

junto con el disolvente. Se cargan en el circuito térmicamente y, dado el caso, oxidativamente. El experto sabe que, por ejemplo, los bisfenoles, expuestos a una carga de temperatura, se transforman en compuestos coloreados, sobre todo amarillos. Estos compuestos coloreados se enriquecen en el circuito, por lo que provocan en una operación duradera un empeoramiento constante de los colores del policarbonato producido. Una producción industrial de policarbonatos con un color propio claro no es posible, por lo tanto, con este procedimiento. En el caso de ensayos cortos, tales como los que se representan en el documento DE 3 429 960, no aparece este efecto. También se enriquece en caso de operaciones prolongadas en este circuito el tetracloruro de carbono, lo que es causante, con el paso del tiempo, de contenidos inaceptablemente altos de tetracloruro de carbono en el policarbonato.

El contenido residual de disolventes de alto punto de ebullición tales como hidrocarburos aromáticos y clorohidrocarburos resulta también un trastorno. Durante el procesamiento, tal como moldeo por inyección y extrusión, se liberan parcialmente en el procesador y causan mal olor y una carga medioambiental. Además, pueden causar en el moldeo por inyección la formación de recubrimiento y, con ello, tiempos de exposición reducidos. También pueden transferirse en caso de contacto con producto alimentario del policarbonato al producto alimentario y causar alteraciones en el sabor. Una influencia negativa sobre el sabor puede determinarse ya en el caso de contenidos residuales superiores a 10 ppm de clorohidrocarburos aromáticos en el policarbonato. Por el estado de la técnica no se conoce ningún procedimiento que reduzca el contenido residual de hidrocarburos aromáticos, en particular de clorohidrocarburos, a un nivel de entre 0,1 ppm y 10 ppm y simultáneamente proporcione un producto que reduzca a un nivel inferior al límite de detección de 0,5 ppm de diclorometano y un nivel inferior a 15 ppm de fenoles y que simultáneamente, eventualmente, puedan limitar el tetracloruro de carbono producido a un contenido residual inferior al límite de detección de 0,01 ppm y que simultáneamente proporcionen un buen color y estabilidad térmica.

En los procedimientos conocidos para la evaporación o también la evaporación rápida, se calientan soluciones de policarbonato de forma repetida con una ligera sobrepresión a temperaturas superiores al punto de ebullición y estas soluciones sobrecalentadas se dejan relajar a continuación en un recipiente, reinando en el recipiente una presión inferior que la que corresponde a la presión de vapor de la solución. La repetición del procedimiento es, en general, favorable, debido a que la concentración de policarbonato en la solución después de la reacción es relativamente reducida y mediante la repetición del procedimiento se puede evitar un sobrecalentamiento fuerte. Los procedimientos habituales para evaporar con aparatos soluciones de policarbonato son familiares para el experto. Por ejemplo, puede relajarse la presión de la solución sobrecalentada en un tubo helicoidal calentado, que desemboca en un separador.

Por encima de una concentración determinada de policarbonato (aproximadamente el 60 % en peso) la evaporación mediante evaporación rápida, debido a la alta viscosidad, es complicada. La evaporación hasta aproximadamente el 60 % se denomina en adelante preevaporación. En general es favorable retirar el disolvente residual con otros procedimientos, aparatos y máquinas. Estos pueden ser, por ejemplo, unas extrusoras de desgasificación o evaporadores de tubos verticales. Como última etapa pueden usarse también evaporadores de cuerdas o de espuma, para lograr un contenido residual particularmente reducido.

En la evaporación de policarbonato, según el estado de la técnica, se usan en su mayor parte temperaturas del aparato altas y tiempos de permanencia prolongados de la masa fundida en los aparatos, en los que, ciertamente, se logra una desgasificación residual suficiente de la masa fundida de policarbonato de los componentes volátiles, pero de todas las maneras se produce un daño al policarbonato preparado. Estos daños en el producto son la mayor parte de las veces una consecuencia directa de la alta carga de temperatura junto con un tiempo de permanencia prolongado de la masa fundida de polímero en los aparatos de desgasificación. A este respecto, se producen reacciones secundarias en el policarbonato que provocan un empeoramiento de las propiedades ópticas, en particular la formación de estructuras defectuosas que en los cuerpos moldeados preparados a partir de dicho policarbonato son visibles solo, en su mayor parte, con luz UV. Ejemplos de dichas estructuras defectuosas son partículas finas y cuerpos de gel. En el procesamiento de policarbonato para dar soportes de datos ópticos, tales como, por ejemplo CD o DVD, dichas estructuras defectuosas provocan en el producto final una pérdida de calidad considerable, que no es tolerable ya y que debe evitarse.

El documento EP 1 088 019 divulga la desgasificación de policarbonato que se ha preparado mediante el procedimiento de interfase, por medio de una preevaporación de varias etapas con un evaporador de cuerdas. En este documento se describe la consecución de una concentración de clorohidrocarburos aromáticos (clorobenceno) de 20 ppm.

Las concentraciones de soluciones de policarbonato que contienen clorobenceno se describen en los documentos EP-A 1 265 944 y EPA1 113 848, cuyos ejemplos describen la preparación de soluciones de policarbonato al 65 % en peso. Las soluciones de policarbonato de este tipo pueden evaporarse posteriormente también en extrusoras de desgasificación para la desgasificación residual del policarbonato, a diferencia de las etapas de procedimiento posteriores descritas en dicho documento.

En el documento EP 1 265 944 se divulga un procedimiento para desgasificar policarbonato que se había preparado según el procedimiento de interfase, con evaporador de cuerdas o tubular. El contenido residual de

clorohidrocarburos aromáticos mínimo logrado en los ejemplos es de 25 ppm.

En el documento EP 1.113.848 se divulga también un procedimiento para desgasificar policarbonato que se había preparado según el procedimiento de interfase, con evaporador de cuerdas o tubular como última etapa. El contenido residual de clorohidrocarburos aromáticos mínimo logrado en los ejemplos es de 50 ppm.

5 Dichas desgasificaciones residuales de soluciones de policarbonato mediante extrusoras de desgasificación se describen en los documentos DE 29 08 352 y EP 1 165 302. En estos dos procedimientos de extrusora se describe en la entrada de la extrusora una denominada desgasificación a contracorriente. A este respecto, una solución de polímero dado el caso precalentada se lleva a una extrusora de dos husillos y se espuma en la misma. Después, los gases se expulsan a través de los pasos de tornillo de la extrusora de dos husillos a contracorriente a un domo de desgasificación. En general, una desgasificación a contracorriente de este tipo es estado de la técnica y se describe, por ejemplo, en el manual "Der gleichläufige Doppelschneckenextruder", Klemens Kohlgrüber, Carl Hanser Verlag, ISBN 978-3-446-41252-1 [1], en las páginas 193-195. Una desventaja de la desgasificación a contracorriente es una limitación en la cantidad de disolvente expulsado en forma de vapor, porque los canales de los husillos son relativamente estrechos y, por ello, se alcanza una velocidad del gas elevada, que puede conducir al arrastre de impurezas por parte del producto al domo de desgasificación dispuesto a contracorriente. Por lo tanto, debe evaporarse una proporción relativamente alta de disolvente residual en las otras etapas de la extrusora, si se introducen en este aparato soluciones de policarbonato al 65 al 75 % en peso y deben evaporarse hasta unos pocos ppm, con respecto a la masa de policarbonato total, de contenido de disolvente residual en el policarbonato. A este respecto, se producen daños térmicos al policarbonato, tales como amarilleo, formación de componentes no solubles, manchas, disociación de cadenas de polímero, formación de monómeros residuales y otros componentes de bajo peso molecular, etc. También es una desventaja cuando se alimenta directamente a una extrusora una solución de policarbonato con contenidos residuales de disolventes tales como diclorometano, debido a que el calentamiento, conocido bien por el experto, de la solución en las crestas del husillo en presencia de, por ejemplo, diclorometano provoca un daño local en el producto y, con ello, la decoloración de la totalidad del producto. La frecuencia de giro indicada en el documento EP 1 165 302 de hasta 390/min es, ciertamente, para una buena desgasificación totalmente necesaria, pero provoca simultáneamente un aumento pronunciado de la temperatura en el producto y, por lo tanto, coloraciones y la formación de componentes de bajo peso molecular en el policarbonato.

Un procedimiento para desgasificar residualmente soluciones de policarbonato mediante agentes de espumado es el documento WO 2005/103114. A este respecto, se describe la evaporación de disolventes orgánicos hasta un contenido de policarbonato del 90 al 99,5 % en peso, dado el caso el mezclado de la masa fundida obtenida de este modo con un agente de espumado y la desgasificación de la masa fundida anterior mediante conducción a través de aberturas de entrada a un recipiente de separación al vacío. Los contenidos residuales indicados en los ejemplos fueron como mínimo de 7 ppm de clorohidrocarburos aromáticos (clorobenceno). Los elementos de conducción indicados para la masa fundida al vacío, que conducen a contenidos residuales particularmente reducidos, son inadecuados debido al riesgo de formación de gel.

Un procedimiento para reducir el contenido residual de monómeros y fenoles en policarbonatos, que se habían preparado mediante el procedimiento de transesterificación, se describe en el documento EP 1 742 983. Estos procedimientos consiguen una reducción del contenido residual hasta aproximadamente 30 ppm de carbonato de diarilo (en este caso carbonato de difenilo). Los elementos de conducción indicados para la masa fundida al vacío, que conducen a contenidos residuales particularmente reducidos, son inadecuados debido al riesgo de formación de gel. Tampoco es adecuado este procedimiento, debido a la reactividad del policarbonato preparado mediante transesterificación, para reducir el contenido residual de fenol a menos de 15 ppm.

Otro estado de la técnica para la desgasificación residual de soluciones de polímeros termoplásticos es el documento EP 1 556 418, en el que se describe la inyección y distribución de líquidos, en particular agua, con exposición a presión a través de distribuidores de líquidos especialmente diseñados en la corriente de masa fundida de polímero. Al relajar su presión en una cámara de separación se obtiene, mediante el líquido que se va a evaporar, un espumado de la masa fundida de polímero y, con ello, su concentración mediante evaporación del disolvente. El uso de agua como agente de espumado para la desgasificación residual de masa fundida de policarbonato no es aconsejable, debido al riesgo de degradación del polímero por hidrólisis. El documento EP-PS no proporciona además ninguna enseñanza suficiente sobre la configuración del aparato en el que tiene lugar la relajación y la concentración.

Otro estado de la técnica para desgasificar residualmente soluciones de polímero termoplástico es el documento EP 905 149, en el se describe la inyección de agente espumante en la corriente de polímero en dirección contraria a su dirección de flujo y la distribución de agente espumante, tal como, por ejemplo, agua o hidrocarburos alifáticos muy volátiles, en esta corriente de polímero. El uso de agua como agente espumante para la desgasificación residual de masas fundidas de policarbonato no es aconsejable debido al riesgo de degradación del polímero por hidrólisis y el uso de otro disolvente, con respecto a la recuperación de material en los circuitos, así como el contenido residual remanente en el producto, no se indican.

Además, el documento EP-A 027 700 divulga la combinación de un evaporador rápido con una extrusora de desgasificación para concentrar las soluciones de polimerizados de olefina, inyectándose antes de la etapa rápida

vapor de agua como agente de arrastre en la corriente de masa fundida de polímero. En caso de masas fundidas de policarbonato, el agua puede provocar a temperatura elevadas la degradación del polímero por hidrólisis. A este respecto, dicho procedimiento para la desgasificación residual de masas fundidas de policarbonato no es aconsejable. Además, en dicho documento se describe que el producto, en el recipiente de desgasificación, se "recoge" en el fondo del aparato y se suministra en contacto con el fondo del recipiente de desgasificación a la extrusora, lo que conduce a tiempos de residencia del polímero elevados y, con ello, a daños térmicos.

En el documento EP 1 113 848 B1 se ha descrito para la última etapa la evaporación de una combinación de evaporadores tubulares y de cuerdas. A este respecto, la solución de polímero se concentra en primer lugar en un intercambiador de calor de haz tubular vertical con separador conectado posteriormente, partiendo de una solución al 60 al 75 % en peso de policarbonato, al 98 al 99 % en peso y posteriormente se concentra en un evaporador de cuerdas a un contenido residual de 5 a 500 ppm de clorobenceno. Con el uso de un evaporador de cuerdas se conforma la masa fundida de polímero en un separador al vacío y a temperatura aumentada dando cuerdas finas y, de este modo, se libera disolvente. La desventaja de la técnica de evaporación con formación de cuerdas es que una desgasificación eficaz solo se asegura mediante cuerdas estables, es decir, que no puedan romperse en el aparato. La estabilidad de las cuerdas está influida por la viscosidad de la solución de polímero. Una viscosidad demasiado reducida puede provocar la rotura de las cuerdas. Esto significa una limitación de los parámetros de operación con respecto a la temperatura y contenido en la entrada de componentes volátiles residuales. Además de la influencia negativa sobre la viscosidad, una concentración de entrada demasiado elevada de componentes volátiles tiene consecuencias desventajosas sobre el éxito que puede lograrse en la desgasificación, debido a que la transferencia de masa está determinada puramente por difusión. La superficie para la transferencia de masa se determina, por el contrario, mediante la geometría de la cuerda. La superficie grande necesaria del distribuidor de masa fundida, que es necesaria para producir las cuerdas, precisa además de aparatos grandes, caros. Estos aparatos grandes tienen, a su vez, superficies necesariamente grandes por las que se hacen circular, sobre todo en la descarga, velocidades de flujo reducidas. Las velocidades de flujo reducidas de este tipo conducen a tiempos de permanencia del policarbonato prolongados en las cercanías de las paredes e inducen allí alteraciones no deseadas en el policarbonato, tales como decoloración y formación de gel.

En [1], p. 193, Fig. 10.1 se indican esquemáticamente dos procedimientos de desgasificación de monómeros o cantidades reducidas de disolvente.

Un procedimiento descrito en dicho documento (líneas centrales de la figura) consiste esquemáticamente en una zona de adición, una zona de amasado, una adición de agente de arrastre en una zona de mezclado, una zona de desgasificación, otra adición de agente de arrastre en una zona de mezclado, otra zona de desgasificación y una granulación posterior. La zona de amasado en este procedimiento es causante de una carga de energía alta, lo que es perjudicial para la calidad del producto. Debido a que solo se prevén dos zonas de desgasificación, solo se logra un éxito de desgasificación reducido. Otro aumento del número de zonas de desgasificación no es posible en esta disposición, debido a que la carga de temperatura de las mismas aumentaría a un valor demasiado elevado.

Otro procedimiento descrito en dicho documento (líneas inferiores de la figura) consiste esquemáticamente en una zona de adición, una zona de amasado, una zona de desgasificación, una adición de agente de arrastre en una zona de mezclado, otra zona de desgasificación y una granulación posterior. La zona de amasado en este procedimiento conduce a una alimentación de energía alta, lo que es perjudicial para la calidad del producto. No se indica el rendimiento en la primera zona de desgasificación en caso de concentraciones de entrada pequeñas debido a la ausencia de agente de arrastre, de modo que el rendimiento total de desgasificación de esta configuración esquemática es más reducido que en el caso de la configuración de las líneas centrales.

La invención se basa en el objetivo de preparar un policarbonato con valores residuales extremadamente reducidos de componentes volátiles y productos de descomposición térmica, así como propiedades ópticas mejoradas, especialmente el índice de amarillez (YI), y una buena estabilidad térmica, a partir de masas fundidas de polímero que contienen disolvente.

Este policarbonato presente preferentemente un contenido reducido de compuestos aromáticos de cloro (sobre todo de clorobenceno), diclorometano, tetracloruro de carbono, fenol, carbonatos de diarilo (sobre todo carbonato de difenilo), bisfenoles (sobre todo bisfenol A), cresoles, compuestos aromáticos no halogenados, sodio y otros metales alcalinos, metales alcalinotérreos, piridina y OH fenólico. También debe poseer un color propio claro y una buena estabilidad térmica.

El objetivo se logra, sorprendentemente, usando un dispositivo y un procedimiento para preparar estos policarbonatos mediante una extrusora de desgasificación con al menos tres zonas de desgasificación en el que están presentes, antes de al menos tres zonas de desgasificación, zonas para introducir con dispersión agentes de arrastre.

Las extrusoras de evaporación y desgasificación son conocidas, en principio, por el experto y se describen, por ejemplo, en [1]. Son características de las extrusoras de desgasificación los denominados domos de desgasificación o aberturas de desgasificación o zonas de desgasificación. Esto son carcassas con aberturas a través de las que pueden escaparse vapores generados. Se pueden operar distintos domos de desgasificación de forma conocida a

distintas presiones, cuando el producto se queda estancado entre los domos de desgasificación, de modo que se forma una obturación entre las distantes presiones.

5 La extrusora de desgasificación puede combinarse además con un evaporador de espuma y, dado el caso, un evaporador de tubo descendente calentable. Preferentemente, esta combinación de aparatos se construye después de modo que el cono del evaporador de espuma esté dispuesto verticalmente a una de las primeras carcasas de la extrusora de desgasificación y que al menos el 70 %, preferentemente el 100 %, de la sección transversal abierta hacia arriba del husillo esté a disposición, como abertura de entrada, para la masa fundida que desciende del evaporador de tubo descendente.

10 Preferentemente, se liberan en este dispositivo muy ampliamente de los componentes volátiles soluciones de policarbonato que se preparan según el procedimiento de interfase en clorohidrocarburos como, por ejemplo, clorobenceno como disolvente o en una mezcla de clorohidrocarburos aromáticos con diclorometano. En una combinación de la extrusora de desgasificación con un evaporador de espuma y, dado el caso, un evaporador de tubo descendente calentable, se hace pasar la masa fundida de policarbonato por el evaporador de tubo descendente, en caso de estar presente, como primera etapa, por el evaporador de espuma en la segunda etapa y por la extrusora de desgasificación como tercera etapa.

20 Por lo tanto, un objeto de la invención es además un procedimiento de preparación para eliminar componentes volátiles de masas fundidas de polímero que contienen disolvente, en particular de masas fundidas de policarbonato que contienen clorohidrocarburos aromáticos, mediante una extrusora de desgasificación con al menos tres zonas de desgasificación y en la que antes de al menos tres zonas de desgasificación están presentes zonas para introducir con dispersión agentes de arrastre. El agente de arrastre se añade a una presión superior a la presión de la masa fundida de polímero en la extrusora. En una forma de realización preferente se usa una combinación de aparatos de al menos un evaporador de espuma y una extrusora de desgasificación.

En otra forma de realización preferente se usa una combinación de aparatos de al menos un evaporador de tubo descendente, al menos un evaporador de espuma y una extrusora de desgasificación.

25 En una forma de realización particularmente preferente se dispone esta combinación de aparatos de modo que la eliminación de los vapores que contienen disolvente generados en el evaporador de espuma se realiza directamente en la carcasa del evaporador de espuma mediante los denominados conductos de vapores.

30 En otra forma de realización particularmente preferente de esta combinación de aparatos hay una inyección y mezclado de componentes inertes tales como, por ejemplo, nitrógeno, argón, dióxido de carbono, agua, metano o helio o una mezcla de uno o varios de estos componentes, preferentemente nitrógeno con agente de arrastre en la corriente de masa fundida de polímero antes del evaporador de espuma.

En otra forma de realización particularmente preferente de esta combinación de aparatos se realiza la inyección de gas inerte como gas de arrastre en una o varias carcasas de la extrusora de desgasificación.

35 Mediante la evaporación previa a la extrusora en el evaporador de tubo descendente, en caso de estar presente, y el evaporador de espuma puede reducirse de nuevo la frecuencia de giro de la extrusora y, por lo tanto, la temperatura y, con ello, reducirse daños en los productos.

40 El evaporador de tubo descendente usado según la invención contiene al menos un intercambiador de calor de haz tubular calentable, que está dispuesto verticalmente a un separador y está unido al mismo directamente. Los tubos del intercambio de calor de haz tubular, que se cargan con la masa fundida de policarbonato, desembocan de forma libre en este separador, que a su vez está unido mediante el cono inferior libremente y de forma no bloqueable directamente a una bomba de descarga.

45 El separador del evaporador de tubo descendente dispone en una forma de realización particularmente preferente en su región superior de al menos una abertura de salida para descargar vapores gaseosos, de al menos un recipiente de separación, en cuyo fondo se pueden separar partículas de masa fundida arrastradas por la corriente de vapor, y de un dispositivo de condensación, que puede estar constituido por uno o varios condensadores, bombas de vacío y válvulas de regulación. El diseño de dispositivos de condensación de este tipo es conocido por el experto.

50 En una forma de realización preferente, el evaporador de tubo descendente está constituido por un intercambiador de calor de haz tubular. La solución de policarbonato se introduce a través de una abertura de entrada en el extremo superior del evaporador de tubo descendente y se conduce mediante un fondo distribuidor a una pluralidad de tubos que se calientan desde el exterior. Preferentemente, el calentamiento se realiza mediante vapor de agua condensado, un portador de calor orgánico que se condensa o mediante un portador de calor orgánico líquido. A través de la superficie interior de los tubos se introduce la energía térmica para la evaporación del disolvente en la masa fundida de policarbonato. A este respecto, las fracciones del disolvente se evaporan y forman una mezcla bifásica gas-líquido. De este modo se evita de forma apropiada un sobrecalentamiento de la masa fundida de polímero. El disolvente en forma de vapor generado proporciona un mezclado continuo y la renovación en superficie de la masa fundida de policarbonato, lo que causa su concentración eficaz. Esta masa fundida se carga menos

térmicamente, por lo que la formación de subproductos no deseados se reduce claramente. Mediante la eliminación separada de vapores desde el evaporador de tubo descendente se mejora, además, el balance de rendimiento del evaporador de espuma/extrusora de desgasificación.

5 La solución de policarbonato que penetra en el evaporador de tubo descendente contiene preferentemente del 65 al 95 % en peso de policarbonato, con respecto al peso total de la solución de policarbonato.

Mediante la introducción adicional en una forma de realización preferente de gases de arrastre antes del evaporador de tubo descendente y/o en la extrusora de desgasificación se mejora adicionalmente el grado de desgasificación residual de la masa fundida de policarbonato de un modo cuidadoso.

10 En una forma de realización particularmente preferente, el evaporador de tubo descendente presenta preferentemente un intercambiador de calor de haz tubular, con tubos verticales calentados con o sin mezclador estático incorporado con un diámetro interno de 5 a 30 mm, preferentemente de 5 a 15 mm, una longitud de 0,5 a 4 m, preferentemente de 1 a 2 m y un caudal en cada tubo del intercambiador de calor a través de los mismos de 0,5 a 10 kg/h, preferentemente de 3 a 7 kg/h, con respecto al polímero. La temperatura de calentamiento de los tubos es de 240 °C a 360 °C, preferentemente de 250 °C a 340 °C y de modo particularmente preferente de 260 °C a 300 °C.

15 El material para el intercambiador de calor debe ser estable frente al ataque de la corrosión por diclorometano y no dañar el policarbonato. Preferentemente se usa un material con poco hierro o carente de hierro. Son preferentes materiales basados en níquel con contenidos en hierro inferiores al 4 % en peso, de modo particularmente preferente las aleaciones con el número de material (lt Stahlschlüssel 2007, Verlag Wegst GmbH): 2.4605 (NiCr23Mo16Al) y 2.4610 (NiMo16Cr16Ti).

20 En el evaporador de espuma se lleva a cabo la evaporación preferentemente de aproximadamente el 90 % de disolvente hasta el 0,1 % de disolvente hasta un contenido residual de 10 ppm a 250 ppm. El evaporador de espuma puede diseñarse, por ejemplo, tal como se describe en el documento EP 1 740 638. Consta preferentemente de un distribuidor, que está dispuesto verticalmente a un separador y que está unido a este directamente. La abertura del distribuidor, que se carga con policarbonato, desemboca preferentemente de forma libre en este separador.

25 Antes del evaporador de espuma puede añadirse opcionalmente un agente espumante, para mejorar la evaporación. Para iniciar el espumado de la masa fundida de policarbonato en el evaporador de espuma y, con ello, lograr una desgasificación particularmente eficaz, debe estar presente suficiente disolvente en la masa fundida de policarbonato. Por consiguiente, la sobresaturación de la masa fundida de policarbonato con componentes volátiles al penetrar en la abertura de entrada es de al menos 10 kPa, preferentemente de al menos 50 kPa y de modo

30 particularmente preferente de al menos 100 kPa. La sobresaturación se define como la diferencia de la presión de vapor de todos los componentes volátiles al penetrar en la abertura de entrada y la presión en el recipiente de separación (denominado en adelante también separador o recipiente de desgasificación). La presión de vapor se establece como la suma de las presiones parciales de todos los componentes presentes en la masa fundida de polímero y depende de la temperatura y de la concentración de los componentes volátiles. Si la presión de vapor

35 necesaria se alcanza solo con restos de disolvente presentes en la masa fundida de policarbonato, se puede renunciar a la introducción de agente espumante.

El agente espumante, que se añade opcionalmente, está constituido por una sustancia de bajo peso molecular con una presión de vapor alta, tal como, por ejemplo, nitrógeno, metano, hidrógeno, helio, dióxido de carbono o agua. Son preferentes dióxido de carbono y nitrógeno, siendo particularmente preferente el nitrógeno. El modo en el que

40 se puede añadir el agente de espumado es conocido por el experto y se describe, por ejemplo, en el documento EP 1740638. Preferentemente se usa un mezclador estático para la adición. La presión de vapor del agente de espumado para la temperatura dominante al penetrar en la abertura de entrada del evaporador de espuma para la concentración ajustada de agente de espumado en la masa fundida es preferentemente de 10 a 1000 kPa, de modo particularmente preferente de 50 a 6000 kPa y de modo muy particularmente preferente de 100 a 4000 kPa.

45 En una forma de realización preferente la parte inferior del separador está unida de forma libre y no bloqueante a la extrusora de desgasificación, de modo que la masa fundida de policarbonato puede alcanzar directamente la extrusora de desgasificación.

En otra forma de realización preferente está dispuesto un órgano de descarga, preferentemente una bomba de

50 ruedas dentadas, en el extremo inferior del separador, desde el que puede bombearse la masa fundida de policarbonato fuera del mismo a la extrusora de desgasificación.

El separador dispone en la región superior de al menos una abertura de salida para descargar vapores gaseosos a través de al menos un recipiente de separación, en cuyo fondo se pueden separar partículas de masa fundida arrastradas por la corriente de vapores, y de un dispositivo de condensación de vapores, así como un generador de vacío con regulador de la presión.

55 En una forma de realización preferente, el distribuidor consta de un cuerpo de boquilla con perforaciones. El diámetro preferente de las perforaciones es preferentemente de 0,8 a 5 mm, de modo particularmente preferente de 1 a 4 mm.

ES 2 451 518 T3

- 5 En otra realización preferente, el distribuidor consta de un intercambiador de calor de haz tubular, en el que la solución de policarbonato se calienta o se enfría simultáneamente, preferentemente se calienta. El diámetro interior de los tubos del intercambiador de calor de haz tubular es preferentemente de 4 a 20 mm, de modo particularmente preferente de 5 a 15 mm. La longitud de los tubos es preferentemente de 300 a 2500 mm, de modo particularmente preferente de 500 a 2000 mm. La corriente de masa por abertura es preferentemente de 0,1 a 20 kg/h.
- En la entrada del evaporador de espuma, la concentración de policarbonato, que corresponde a la concentración en la salida del evaporador de tubo descendente, es preferentemente del 85 % al 99,99 %, de modo particularmente preferente del 90 % al 99,95 %.
- 10 Para garantizar un espumado suficiente y una buena desgasificación, debe elegirse la suma de las presiones de vapor de todos los componentes volátiles (disolvente residual y agente de espumado) para que sea preferentemente al menos 100 kPa superior a la presión presente en el separador.
- La presión en el recipiente separador es preferentemente de 0,1 hPa a 20 hPa, de modo particularmente preferente de 1 hPa a 10 hPa.
- 15 La concentración residual de disolvente es después del evaporador de espuma preferentemente de 10 ppm a 250 ppm, de modo particularmente preferente de 20 ppm a 100 ppm.
- La temperatura de la masa fundida de policarbonato en la salida del evaporador de espuma es preferente de 250 °C a 350 °C, de modo particularmente preferente de 280 °C a 320 °C.
- 20 La extrusora de desgasificación puede diseñarse con uno o más ejes, preferentemente con uno, dos o cuatro ejes, de modo muy particularmente preferente con dos ejes. El diseño de una extrusora de desgasificación de varios ejes puede ser de corrotación o de contrarrotación, de engranaje estrecho o tangencial, en caso de cuatro o más ejes, una combinación de engranaje estrecho y tangencial. De modo particularmente preferente, el diseño se realiza como una extrusora de doble husillo corrotante, de engranaje estrecho.
- Las zonas de desgasificación pueden diseñarse de dos o de tres entradas, preferentemente de dos entradas.
- 25 Se puede lograr una desgasificación elevada, particularmente, si según otra forma de realización particularmente preferente la extrusora presenta varias zonas de desgasificación en la dirección de transporte, en las que en cada caso está conectado un dispositivo de succión. La presión en cada zona de desgasificación es preferentemente de entre 10 Pa y 10 kPa, de modo particularmente preferente entre 100 Pa y 1 kPa. El número de zonas de desgasificación es al menos dos, preferentemente al menos tres y de modo particularmente preferente al menos cuatro. Cada una de las zonas de desgasificación dispone preferentemente de un domo de desgasificación, a través del que se expulsan los vapores. Entre las diversas zonas de desgasificación de la extrusora están dispuestas zonas de retención, en las que se producen mediante elementos neutrales o a contracorriente una caída de presión, con lo que la sección transversal libre de la extrusora se llena totalmente. Con ello se posibilitan diferentes presiones en el volumen de gas de las zonas de desgasificación. Preferentemente se usan para ello elementos de amasado o elementos de husillo a contracorriente.
- 30
- 35 En una forma de realización preferente, la desgasificación en la extrusora de desgasificación puede verse influenciada positivamente con un agente de arrastre que aumenta la superficie de desgasificación. En el procedimiento según la invención, se mezcla el agente de arrastre preferentemente en la dirección de transporte antes de cada una de las zonas de desgasificación. Como agente de arrastre puede usarse preferentemente nitrógeno. El agente de arrastre se dispersa, por ejemplo, en una zona de amasado o de mezclado. El diseño de zonas de amasado o de mezclado de este tipo es conocido por el experto y consiste, por ejemplo, como se representa en [1] en la página 199, en una serie (en la dirección de transporte) de una zona a contracorriente, una zona de mezclado de engranaje y otra zona a contracorriente. El agente de arrastre se dispersa después en la zona de mezclado de engranaje. En vez de las zonas de mezclado de engranaje también pueden usarse zonas de amasado conocidas por el experto. Zonas de amasado de este tipo también son conocidas por el experto y se describen, por ejemplo, en [1] en las páginas 107 y siguientes. La corriente volumétrica de agente de arrastre añadida, preferentemente, debería portar preferentemente el 0,05 % de masa al 0,3 % de masa. Después de la última zona de desgasificación se añaden más aditivos y, dado el caso, una corriente de policarbonato fundido, que se mezclan en una zona de restablecimiento de la presión con la corriente principal. Preferentemente, se mezclan previamente los aditivos en una corriente de policarbonato, usándose de modo particularmente preferente una mezcla de policarbonato según la invención y aditivos. Una alternativa según el estado de la técnica sería añadir aditivos en disolventes tales como, por ejemplo, clorometano, triclorometano, clorobenceno, tolueno, xileno, acetona, alcanos tales como, por ejemplo, ciclohexano o n-hexano. De todas las maneras, esto tiene la desventaja de que el contenido residual de este disolvente se encuentra de nuevo en el producto.
- 40
- 45
- 50
- 55 En otra forma de realización preferente pueden usarse también, por ejemplo, elementos de husillo con ejes de husillo en parejas corrotantes y en parejas que se rozan exactamente, presentando el perfil de husillo generatriz y generado una secuencia de región de obturación - región de paso - región de canal - región de paso, siendo una región de obturación una secuencia de región de cresta - región de flanco - región de cresta, siendo una región de canal una secuencia de región de ranura - región de flanco - región de ranura y siendo una región de paso una

5 secuencia de regiones de perfil de husillo que comienza con una región de flanco y finaliza con una región de flanco. Las regiones de un perfil de husillos que son iguales al radio exterior del husillo se denominan regiones de cresta. Las regiones de un perfil de husillos que son iguales al radio del núcleo se denominan región de ranura. Las regiones de un perfil de husillo, que son más pequeñas que el radio exterior del husillo y mayores que el radio del núcleo, se denominan regiones de flanco. Dichos elementos de husillo se describen, por ejemplo, en la publicación alemana aún no publicada en el momento de la solicitud DE 10 2008 029306.7. En una "región de cresta" los elementos de husillo tienen el diámetro más grande y limpian la pared. En una "región de ranura" los elementos de husillo tienen el diámetro más reducido. En una "región de transición" los elementos de husillo no tienen ni el diámetro más grande ni el más pequeño. De modo particularmente preferente se usan estos elementos de husillo para el restablecimiento de la presión a la salida de la extrusora, así como para el restablecimiento de la presión antes de las zonas de dispersión del agente de arrastre.

10 En una forma de realización preferente, pueden usarse, por ejemplo, elementos de husillo para máquinas de husillo de varios ejes con ejes de husillo en parejas corrotantes o en parejas que se rozan exactamente, con dos o más entradas de husillo Z, con distancia de eje A y diámetro exterior DE, en los que la suma de ángulos de cresta de un

15
$$2\pi - 4Z \arccos\left(\frac{A}{DE}\right)$$
 par de elementos es superior a 0 e inferior a 2π . Dichos elementos de husillo se describen, por ejemplo, en la publicación para información de solicitud de patente alemana aún no publicada en el momento de la solicitud DE 10 2008 029305.7. De modo particularmente preferente se usan elementos de husillo de este tipo en las zonas de desgasificación.

20 Los policarbonatos termoplásticos que pueden obtenerse mediante el procedimiento según la invención tienen, preferentemente, un contenido residual de:

- clorobenceno y otros compuestos de cloro aromáticos inferior a 10 ppm, preferentemente inferior a 5 ppm y de modo particularmente preferente inferior a 2 ppm.
- diclorometano inferior a 1 ppm, preferentemente inferior a 0,5 ppm
- fenoles monohidroxílicos tales como fenol, terc-butilfenol y cumilfenol inferior a 15 ppm, preferentemente inferior a 5 ppm y de modo particularmente preferente inferior a 2 ppm
- alcanos inferior a 10 ppm, preferentemente inferior a 5 ppm

De modo particularmente preferente los policarbonatos termoplásticos producidos tienen un contenido residual de:

- tetracloruro de carbono inferior a 0,01 ppm
- carbonatos de diarilo, sobre todo carbonato de difenilo y fenolcarbonato de di-terc-butilo, inferior a 5 ppm, preferentemente inferior a 2 ppm.
- bisfenol A y otros bisfenoles inferior a 5 ppm, preferentemente inferior a 2 ppm y de modo particularmente preferente inferior a 0,5 ppm
- sodio y otros metales alcalinos y alcalinotérreos inferior a 0,05 ppm
- cresoles inferior a 1 ppm, preferentemente inferior a 0,2 ppm
- grupos OH fenólicos inferior a 300 ppm, preferentemente inferior a 200 ppm, de modo particularmente preferente inferior a 100 ppm
- metales alcalinotérreos inferior a 0,1 ppm, de modo particularmente preferente inferior a 0,05 ppm
- piridina inferior a 1 ppm, preferentemente inferior a 0,1 ppm

- compuestos aromáticos halogenados tales como xileno y tolueno inferior a 10 ppm, preferentemente inferior a 5 ppm

Difenoles adecuados para el procedimiento según la invención para la preparación de policarbonato están descritos numerosas veces en el estado de la técnica.

45 Difenoles adecuados son, por ejemplo, hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenilo, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis(hidroxifenil)-cicloalcanos, sulfuros de bis-(hidroxifenilo), bis-(hidroxifenil)-éteers, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, α,α' -bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos, así como sus compuestos alquilados, alquilados en el núcleo y halogenados en el núcleo.

Difenoles preferentes son 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenil-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-fenil-etano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,3-bis-[2-(4-hidroxifenil)-2-

propil)benceno (bisfenol M), 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfona, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,3-bis-[2-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-propil]-benceno y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC).

- 5 Difenoles particularmente preferentes son 4,4'-dihidroxidifenilo, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-fenil-etano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC).

10 En el caso de los homopolicarbonatos se usa solo un difenol, en el caso de los copolicarbonatos se usan varios difenoles, pudiendo estar, lógicamente, los difenoles usados, como también todos los otros productos químicos y coadyuvantes usados en la síntesis, con impurezas generadas en su propia síntesis, manejo y almacenamiento, aunque es deseable trabajar con materias primas lo más limpias posible.

15 Para la regulación del peso molecular, se suministran interruptores de cadena monofuncionales necesarios, tales como, por ejemplo, fenol o alquilfenoles, en particular fenol, p-terc- butilfenol, iso-octilfenol, cumilfenol, sus ésteres de ácido clorocarbónico o cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos o mezclas de estos interruptores de cadena, bien con el bisfenolato o los bisfenolatos a la reacción o, si no, se añaden en cualquier punto temporal discrecional de la síntesis, siempre que en la mezcla de reacción no estén presentes ya fosgeno o grupos terminales de ácido clorocarbónico o, en el caso de los cloruros de ácidos y ésteres de ácido clorocarbónico como interruptores de cadena, siempre que estén a disposición suficientes grupos terminales fenólicos del polímero que se está formando.

20 Preferentemente, se añade el interruptor o los interruptores de cadena, no obstante, después de la fosgenación, en un sitio o en un punto temporal en los que no esté presente más fosgeno, pero en los que no se haya dosificado aún el catalizador. Alternativamente también pueden dosificarse antes del catalizador, junto con el catalizador o de forma paralela al mismo.

25 Del mismo modo se añaden ramificadores o mezclas de ramificadores a la síntesis. Habitualmente se añaden ramificadores, no obstante, antes de los interruptores de cadena. Generalmente se usan trifenoles, tetrafenoles o cloruros de ácidos de ácidos tri- o tetracarboxílicos o mezclas de los polifenoles o de los cloruros de ácidos. Algunos de los compuestos adecuados como ramificadores con tres o más de tres grupos hidroxilo fenólicos son, por ejemplo, floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hepteno-2, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis-(4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano.

30 Algunos de los otros compuestos trifuncionales son ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido trimesínico, cloruro de cianuro y 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

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

35 Los catalizadores usados preferentemente en la síntesis de interfase de policarbonato son aminas terciarias, en particular trietilamina, tributilamina, trioctilamina, N-etilpiperidina, N-metilpiperidina, N-i/n-propilpiperidina, sales de amonio cuaternario tales como hidróxido, cloruro, bromuro, hidrogenosulfato, tetrafluoroborato de tetrabutilamonio, tributilbencilamonio, tetraetilamonio, así como los compuestos fosfonio correspondientes a los compuestos de amonio. Estos compuestos se describen en la literatura como catalizadores interfaciales de fases, están disponibles comercialmente y son familiares para el experto. Los catalizadores pueden añadirse solos, en mezcla o también conjuntamente o uno después de otro a la síntesis, dado el caso también antes de la fosgenación, preferentemente se usan, sin embargo, dosificaciones después de la introducción de fosgeno, a menos que se usen un compuesto de onio o una mezcla de compuestos de onio como catalizadores. En este caso es preferente una adición antes de la dosificación de fosgeno. La dosificación del catalizador o de los catalizadores puede realizarse sin disolvente, en un disolvente inerte, preferentemente el disolvente de la síntesis de policarbonato, o también como solución acuosa, en el caso de aminas terciarias como sus sales de amonio con ácidos, preferentemente ácidos minerales, en particular ácido clorhídrico. En caso de uso de varios catalizadores o de dosificación de cantidades parciales de la cantidad total de catalizadores, pueden realizarse, naturalmente, también, distintos modos de dosificación en diferentes sitios o distintos momentos. La cantidad total de los catalizadores usados es del 0,001 al 10 % en moles con respecto a los moles de bisfenoles usados, preferentemente del 0,01 al 8 % en moles, de modo particularmente preferente del 0,05 al 5 % en moles.

40 La realización de la síntesis de policarbonato puede realizarse en continuo o de modo discontinuo. La reacción puede llevarse a cabo, por lo tanto, en recipientes con agitación, reactores tubulares, reactores de recirculación por bomba o cascadas de recipientes con agitación o combinaciones de los mismos. A este respecto, el uso de órganos de mezclado ya mencionados asegura que la fase acuosa y la orgánica se separen lo más pronto posible, cuando la mezcla de síntesis haya reaccionado, es decir, cuando no contenga ya nada de cloro de fosgeno saponificable o ésteres de ácido clorocarbónico.

50

55

Después de la introducción de fosgeno puede ser ventajoso mezclar un determinado periodo de tiempo la fase orgánica y la fase acuosa, antes de añadir, dado el caso, ramificador, siempre que no este no se dosifique conjuntamente con el bisfenolato, interruptor de cadena y catalizador. Un periodo de tiempo de posreacción de este

tipo puede ser ventajoso después de cada dosificación. Estos tiempos de posagitación son de 10 segundos a 60 minutos, preferente de 30 segundos a 40 minutos, de forma preferente de 1 a 15 minutos.

La fase orgánica puede estar compuesta por un disolvente o mezclas de varios disolventes. Disolventes adecuados son hidrocarburos clorados (alifáticos y/o aromáticos), preferentemente diclorometano, tricloroetileno, 1,1,1-tricloroetano, 1,1,2-tricloroetano y clorobenceno y sus mezclas. Sin embargo, también pueden usarse hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, m/p/o-xileno o éteres aromáticos tales como anisol solos, en mezcla con, o adicionalmente a, hidrocarburos clorados. Otra forma de realización de la síntesis usa disolventes que no disuelven policarbonato, sino que solo lo hinchan. Por lo tanto, también pueden usarse no disolventes para policarbonato en combinación con disolventes. A este respecto, como disolventes, pueden usarse también disolventes solubles en fase acuosa tales como tetrahidrofurano, 1,3/1,4-dioxano o 1,3-dioxolano, cuando el asociado de solución forma la segunda fase orgánica.

La mezcla de reacción de al menos dos fases que ha reaccionado, que contiene en su mayor parte trazas (< 2 ppm) de ésteres de ácido clorocarbónico, se deja reposar para la separación de fases. La fase acuosa alcalina se conduce eventualmente total o parcialmente de nuevo a la síntesis de policarbonato como fase acuosa o, si no, se alimenta al procesamiento de aguas residuales, en el que se separan las porciones de disolvente y de catalizador y se recirculan. En otra variante del procesamiento, después de la separación de las impurezas orgánicas, en particular de disolventes y restos de polímero, y dado el caso después de ajustar un determinado valor del pH, por ejemplo mediante la adición de lejía de sodio, se separa la sal, que, por ejemplo, puede suministrarse a la electrolisis alcalina de cloro, mientras que la fase acuosa se suministra dado el caso de nuevo a la síntesis.

La fase orgánica que contiene policarbonato puede purificarse ahora de todos las impurezas de modo alcalino, iónico o catalítico. La fase orgánica contiene aún también, después de uno o varios procesos de sedimentación, porciones de fase acuosa alcalina en forma de gotas finas, así como del catalizador, generalmente una amina terciaria. Los procesos de sedimentación pueden realizarse, dado el caso, de modo que la fase orgánica circule a través de recipientes de decantación, recipientes con agitación, coalescedores o separadores o combinaciones de los mismos, pudiendo dosificarse, dado el caso, agua en cada una o en algunas de las etapas de separación en circunstancias que usan órganos de mezclado activos o pasivos.

Después de esta separación gruesa de la fase acuosa alcalina, la fase orgánica se lava una o varias veces con ácidos diluidos, ácidos minerales, carboxílicos, hidroxicarboxílicos y/o sulfónicos. Son preferentes ácidos minerales acuosos, en particular ácido clorhídrico, ácido fosforoso y ácido fosfórico o mezclas de estos ácidos. La concentración de estos ácidos debe encontrarse en el intervalo del 0,001 al 50 % en peso, preferentemente del 0,01 al 5 % en peso.

Además, la fase orgánica se lava repetidas veces con agua desmineralizada o destilada. La separación de la fase orgánica, dado el caso con partes dispersadas de la fase acuosa, se realizó después de las etapas individuales de lavado mediante recipiente de sedimentación, recipiente con agitación, coalescedor o separadores o combinaciones de los mismos, pudiendo dosificarse el agua de lavado entre las etapas de lavado, dado el caso dosificando órganos de mezclado activos o pasivos.

Entre estas etapas de lavado, o también después de los lavados, pueden añadirse ácidos, preferentemente disueltos en el disolvente en el que se basa la solución de polímero. Preferentemente, se usan en este caso cloruro de hidrógeno gaseoso y ácido fosfórico o ácido fosforoso, que, dado el caso, también pueden usarse como mezclas.

Los policarbonatos obtenidos después de la reacción tienen, con respecto al peso de policarbonato, un contenido en grupos terminales OH fenólicos inferior a 300 ppm, preferentemente inferior a 200 ppm. Después del lavado, el policarbonato contiene aún un contenido inferior a 100 ppb de sodio, preferentemente inferior a 50 ppb de sodio, en cada caso con respecto al policarbonato. El sodio presente no está presente después de una etapa de lavado ácido en forma alcalina, sino en forma neutra como sal, por lo que ataca claramente menos al policarbonato.

Esta solución purificada se suministra después en la etapa siguiente a una o varias etapas de preevaporación, constituidas por etapas rápidas o de etapas rápidas con tubo helicoidal, hasta alcanzar una concentración de aproximadamente el 65 % de policarbonato. Después, se suministran preferentemente a la combinación según la invención de evaporador de tubo descendente, evaporador de espuma y extrusora de desgasificación.

Los policarbonatos obtenidos según el procedimiento según la invención, para evitar la alteración de propiedades, pueden proveerse de los aditivos habituales, (por ejemplo, coadyuvantes y materiales de refuerzo). La adición de aditivos y sustancias accesorias sirve para prolongar la duración útil (por ejemplo estabilizantes contra la hidrólisis o la degradación), para mejorar la estabilidad del color (por ejemplo estabilizantes térmicos y UV), para facilitar el procesamiento (por ejemplo, agentes de desmoldeo, agentes de fluidez), para mejorar las propiedades de uso (por ejemplo, antiestáticos), para mejorar la ignifugicidad, para influir en la impresión óptica (por ejemplo, colorantes orgánicos, pigmentos) o para ajustar las propiedades del polímero a determinadas cargas (modificadores de resistencia elevada al choque, minerales finamente triturados, materiales de fibra, polvo de cuarzo y fibras de vidrio y de carbono).

A continuación se explicará la invención con más detalle mediante la Fig. 1, que representa un ejemplo de

realización.

La solución de polímero se suministra mediante una alimentación 1 al intercambiador de calor de haz tubular 2 abierto por abajo. El intercambiador de calor de haz tubular se calienta con un medio de calentamiento, que se suministra en 3 y se evacúa en 4. En el extremo de los tubos se relaja la presión de la solución de polímero en el recipiente de separación 5, que está dispuesto directamente sobre la extrusora. El gas liberado se evacúa a través del conducto de vapores 6. El producto entra directamente en la zona de alimentación 7 de la extrusora y se suministra a través de una zona de retención 8 a la primera zona de desgasificación 9, que dispone de un domo de desgasificación 10. A continuación siguen otras zonas de retención 8 y zonas de desgasificación 9. Antes del último domo de desgasificación se añade nitrógeno a la zona de amasado 11 a través del sitio de adición 12. En el sitio de adición 13 se añaden también aditivos y dado el caso polímero fundido, que se mezclan en la zona de restablecimiento de la presión y en la zona de mezclado 14 con la corriente de polímero.

Los ejemplos siguientes sirven de explicación ejemplar de la invención y no se consideran como limitación.

Ejemplos

Ejemplo 1:

La configuración del aparato del ejemplo 1 se representa en la Fig. 1. Se suministraron 7500 kg/h de policarbonato con una viscosidad relativa de 1,295 en una solución que contenía el 65 % de policarbonato, el 33,5 % en peso de clorobenceno y el 1,5 % en peso de diclorometano en un conducto 1 con una temperatura de 230 °C al evaporador de tubo descendente 2. El evaporador de tubo descendente se calentó mediante la adición 3 con aceite portador de calor gaseoso. El condensado se descargó a través de la salida 4. La longitud de los tubos del evaporador de tubo descendente 2 era de 2,5 m, el diámetro interno era de 10 mm y el número de tubos de 1150. La temperatura de calentamiento era de 330 °C, la temperatura de salida del polímero en la salida al recipiente de separación 5 era de 295 °C. La presión en el recipiente de separación 5 era de 250 hPa, el contenido residual de clorobenceno era de 5000 ppm y el contenido residual de diclorometano de 50 ppm. Los vapores generados se recogieron a través de dos conductos en el recipiente de separación. El polímero dado el caso arrastrado se retuvo en los separadores 7. Los vapores se condensaron después en un condensador. La presión se ajustó con una bomba de vacío.

La solución de polímero concentrada se recogió en la bomba de ruedas dentadas 6 y se suministró al mezclador estático 9. A través de la alimentación 8 se alimentó al mezclador estático el 0,1 % en peso de nitrógeno. El nitrógeno se disolvió completamente en el mezclador estático 9.

La masa fundida de polímero con el nitrógeno se desgasificó posteriormente en un evaporador de espuma 11, que se encontraba directamente por encima de la extrusora de desgasificación 14. El evaporador de espuma estaba compuesto por 1500 tubos de 1,15 m de longitud, que estaban calentados a 310 °C. La presión en el recipiente de separación 13 del evaporador de espuma era de 1 kPa. Los tubos del evaporador de espuma se calentaron mediante la alimentación 11 con aceite portador de calor gaseoso. El aceite portador de calor condensado se retiró de nuevo a través de la salida 12. Los vapores generados se recogieron a través de dos conductos en el recipiente de separación. El polímero dado el caso arrastrado se retuvo en los separadores 12. El contenido residual de clorobenceno después del evaporador de espuma era de 20 ppm. El recipiente de separación 13 del evaporador de espuma estaba dispuesto directamente sobre la extrusora de desgasificación 14.

La extrusora de desgasificación 14 estaba diseñada como una extrusora de doble husillo de engranaje estrecho de dos entradas con un diámetro nominal de 180 mm y una relación de longitud con respecto al diámetro de 40. Estaba equipada con tres zonas 15 para introducir con dispersión el agente de arrastre, seguida cada una por zonas de desgasificación 16 para retirar el agente de arrastre y los componentes volátiles. El polímero dado el caso arrastrado se retuvo en los separadores 17. En 18 se añadieron aditivos, que están presentes en mezcla con policarbonato a través de una extrusora lateral. Después se realizó el restablecimiento de la presión para la granulación.

La frecuencia de giro de la extrusora era de 200/min. La temperatura al final de la extrusora era de 350 °C, el contenido residual de clorobenceno era de 2 ppm. Ya no se pudo detectar diclorometano (< 0,1 ppm). El índice de amarillez fue de 1,6.

Ejemplo 2

La configuración del aparato del ejemplo 2 se representa en la Fig. 2. Se suministraron 7500 kg/h de policarbonato con una viscosidad relativa de 1,295 en una solución que contenía el 65 % de policarbonato, el 33,5 % en peso de clorobenceno y el 1,5 % en peso de diclorometano en un conducto 1 con una temperatura de 230 °C al evaporador de tubo descendente 2. El evaporador de tubo descendente se calentó mediante la alimentación 3 con aceite portador de calor gaseoso. El condensado se descargó a través de la salida 4. La longitud de los tubos del evaporador de tubo descendente 2 era de 2,5 m, el diámetro interno era de 10 mm y el número de tubos de 1150. La temperatura de calentamiento era de 330 °C, la temperatura de salida del polímero en la salida al recipiente de separación 5 era de 295 °C. La presión en el recipiente de separación 5 era de 200 kPa, el contenido residual de clorobenceno era del 5 % en peso y el contenido residual de diclorometano de 500 ppm. Los vapores generados se recogieron a través de dos conductos en el recipiente de separación. El polímero dado el caso arrastrado se retuvo

en los separadores 7. Los vapores se condensaron después en un condensador.

La solución de polímero concentrada se recogió en la bomba de ruedas dentadas 6 y se suministró al evaporador de tubo descendente 10. El evaporador de espuma estaba compuesto por 1500 tubos de 1,15 m de longitud, que estaban calentados a 310 °C. La presión en el recipiente de separación 13 del evaporador de espuma era de 6 hPa. Los tubos del evaporador de espuma se calentaron mediante la alimentación 11 con aceite portador de calor gaseoso. El aceite portador de calor condensado se retiró de nuevo a través de la salida 12. Los vapores generados se recogieron mediante dos conductos en el recipiente de separación. El polímero dado el caso arrastrado se retuvo en los separadores 12. El contenido residual de clorobenceno después del evaporador de espuma era de 90 ppm. El recipiente de separación 13 del evaporador de espuma estaba dispuesto directamente sobre la extrusora de desgasificación 14.

La extrusora de desgasificación 14 estaba diseñada como una extrusora de doble husillo de engranaje estrecho de dos entradas con un diámetro nominal de 180 mm y una relación de longitud con respecto al diámetro de 48. Estaba equipada con cuatro zonas para introducir con dispersión el agente de arrastre, seguida cada una por zonas de desgasificación 16 para retirar el agente de arrastre y los componentes volátiles. El polímero dado el caso arrastrado se retuvo en los separadores 17. En 18 se añadieron aditivos, que estaban presentes en mezcla con policarbonato, a través de una extrusora lateral. Después se realizó el restablecimiento de la presión para la granulación.

La frecuencia de giro de la extrusora era de 180/min. La temperatura al final de la extrusora era de 345 °C, el contenido residual de clorobenceno era de 4 ppm. Ya no se pudo detectar diclorometano (< 0,1 ppm). El índice de amarillez fue de 1,6.

Ejemplo 3

La configuración del aparato del ejemplo 3 está representada en la Fig. 3. Se suministraron 7500 kg/h de policarbonato ramificado con una viscosidad relativa de 1,325 en una solución que contenía el 65 % de policarbonato, el 33,5 % en peso de clorobenceno y el 1,5 % en peso de diclorometano en un conducto 1 con una temperatura de 230 °C al evaporador de tubo descendente 2. El evaporador de tubo descendente se calentó mediante la alimentación 3 con aceite portador de calor gaseoso. El condensado se descargó a través de la salida 4. La longitud de los tubos del evaporador de tubo descendente 2 era de 2,5 m, el diámetro interno era de 10 mm y el número de tubos de 1150. La temperatura de calentamiento era de 330 °C, la temperatura de salida del polímero en la salida al recipiente de separación 5 era de 295 °C. La presión en el recipiente de separación 5 era de 25 kPa, el contenido residual de clorobenceno era del 7 % en peso y el contenido residual de diclorometano de 700 ppm. Los vapores generados se recogieron a través de dos conductos en el recipiente de separación. El polímero dado el caso arrastrado se retuvo en los separadores 7. Los vapores se condensaron después en un condensador.

La solución de polímero concentrada se recogió en la bomba de ruedas dentadas 6 y se suministró al evaporador de tubo descendente 10. El evaporador de espuma estaba compuesto por 1500 tubos de 1,15 m de longitud, que estaban calentados a 320°C. La presión en el recipiente de separación 13 del evaporador de espuma era de 4,5 hPa. Los tubos del evaporador de espuma se calentaron mediante la alimentación 11 con aceite portador de calor gaseoso. El aceite portador de calor condensado se retiró de nuevo a través de la salida 12. Los vapores generados se recogieron mediante dos conductos en el recipiente de separación. El polímero dado el caso arrastrado se retuvo en los separadores 12. El contenido residual de clorobenceno después del evaporador de espuma era de 60 ppm. En el fondo del evaporador de espuma se recogió la masa fundida de polímero de la bomba de ruedas dentadas 19 y se suministró a la extrusora de desgasificación.

La extrusora de desgasificación 14 estaba diseñada como una extrusora de doble husillo de engranaje estrecho de dos entradas con un diámetro nominal de 180 mm y una relación de longitud con respecto al diámetro de 48. Estaba equipada con cuatro zonas para introducir con dispersión el agente de arrastre, seguida cada una por zonas de desgasificación 16 para retirar el agente de arrastre y los componentes volátiles. El polímero dado el caso arrastrado se retuvo en los separadores 17. En 18 se añadieron aditivos, que estaban presentes en mezcla con policarbonato a través de una extrusora lateral. Después se realizó el restablecimiento de la presión para la granulación.

La frecuencia de giro de la extrusora era de 200/min. La temperatura al final de la extrusora era de 380 °C, el contenido residual de clorobenceno era de 4,5 ppm. Ya no se pudo detectar diclorometano (< 0,1 ppm). La transmisión fue del 88,0 %.

Ejemplo 4

La configuración del aparato del ejemplo 4 se representa en la Fig. 4. Se suministraron 7500 kg/h de policarbonato ramificado con una viscosidad relativa de 1,325 en una solución que contenía el 65 % de policarbonato, el 33,5 % en peso de clorobenceno y el 1,5 % en peso de diclorometano en un conducto 1 con una temperatura de 230 °C al evaporador de tubo descendente 2. El evaporador de tubo descendente se calentó mediante la alimentación 3 con aceite portador de calor gaseoso. El condensado se descargó a través de la salida 4. La longitud de los tubos del evaporador de tubo descendente 2 era de 2,5 m, el diámetro interno era de 10 mm y el número de tubos de 1150. La temperatura de calentamiento era de 300°C, la temperatura de salida del polímero en la salida al recipiente de separación 5 era de 270°C. La presión en el recipiente de separación 5 era de 50 hPa, el contenido residual de

clorobenceno era de 1000 ppm y el contenido residual de diclorometano de 10 ppm. Los vapores generados se recogieron mediante dos conductos en el recipiente de separación. El polímero dado el caso arrastrado se retuvo en los separadores 7. Los vapores se condensaron después en un condensador. La presión se ajustó con una bomba de vacío.

- 5 La solución de polímero concentrada se recogió en la bomba de ruedas dentadas 6 y se suministró al mezclador estático 9. A través de la alimentación 8 se alimentó al mezclador estático el 0,1 % en peso de nitrógeno. El nitrógeno se disolvió completamente en el mezclador estático 9.

- La masa fundida de polímero con el nitrógeno se desgasificó posteriormente en un evaporador de espuma 11. El evaporador de espuma estaba compuesto por 1500 tubos de 1,15 m de longitud, que estaban calentados a 320 °C.
- 10 La presión en el recipiente de separación 13 del evaporador de espuma era de 1 hPa. Los tubos del evaporador de espuma se calentaron mediante la alimentación 11 con aceite portador de calor gaseoso. El aceite portador de calor condensado se retiró de nuevo a través de la salida 12. Los vapores generados se recogieron a través de dos conductos en el recipiente de separación. El polímero dado el caso arrastrado se retuvo en los separadores 12. El contenido residual de clorobenceno después del evaporador de espuma era de 15 ppm. En el fondo del recipiente
- 15 de separación 13 del evaporador de espuma se recogió la masa fundida de polímero con la bomba de ruedas dentadas 19 y se suministró a la extrusora de desgasificación.

- La extrusora de desgasificación 14 estaba diseñada como una extrusora de doble husillo de engranaje estrecho de dos entradas con un diámetro nominal de 180 mm y una relación de longitud con respecto al diámetro de 40. Estaba equipado con tres zonas 15 para introducir con dispersión el agente de arrastre, seguida cada una por zonas de desgasificación 16 para retirar el agente de arrastre y los componentes volátiles. El polímero dado el caso arrastrado
- 20 se retuvo en los separadores 17. En 18 se añadieron aditivos, que estaban presentes en mezcla con policarbonato a través de una extrusora lateral. El restablecimiento de la presión para la granulación se realizó con una bomba de ruedas dentadas 20.

- La frecuencia de giro de la extrusora era de 160/min. La temperatura al final de la extrusora era de 360 °C, el contenido residual de clorobenceno era de 1,2 ppm. Ya no se pudo detectar diclorometano (< 0,1 ppm). La transmisión fue del 88 %.
- 25

Ejemplo comparativo 5

- Se aislaron 6500 kg/h de policarbonato en una extrusora con desgasificación a contracorriente a partir de una solución del 65 % de policarbonato, el 33,5 % de clorobenceno y el 1,5 % de diclorometano. La extrusora de desgasificación usada estaba diseñada exactamente como en el ejemplo 1 como una extrusora de doble husillo corrotante de engranaje estrecho y tenía un diámetro nominal de 180 mm, una relación de longitud con respecto al diámetro de 48 y estaba diseñada en la zona de alimentación y en las zonas de desgasificación en forma de dos entradas. En una zona de agente de arrastre se suministró, igual que en el ejemplo 1, 1,3 kg/h de nitrógeno. La temperatura de la solución de polímero fue en la desgasificación a contracorriente de 185 °C.
- 30

- 35 El contenido residual de clorobenceno fue de 410 ppm y la temperatura en la boquilla de la extrusora fue de 409 °C. El índice de amarilleo fue de 2,3. El contenido de diclorometano fue de 0,5 ppm

Ejemplo 6

- Se suministraron 67 kg/h de policarbonato ramificado con una viscosidad relativa de 1,316 en una solución que contenía el 65 % de policarbonato, el 33,5 % en peso de clorobenceno y el 1,5 % en peso de diclorometano en un conducto 1 con una temperatura de 230 °C a un evaporador de tubo descendente con 19 tubos. Los tubos tenían un diámetro interno de 10,3 mm y una longitud de 2,5 m. La temperatura de calentamiento fue de 300 °C, la presión en el separador de 110 kPa. La solución evaporada de este modo se mezcló en un mezclador estático con 100 g/h de nitrógeno y se llevó a un evaporador de espuma con 22 tubos con un diámetro interno de 10 mm y una longitud de 1,5 m a una extrusora de dos ejes con cuatro zonas de desgasificación. Las presiones en las zonas de desgasificación fueron de entre 3,5 y 5 hPa. Antes de la segunda, tercera y cuarta zona de desgasificación se dispersaron en cada caso 100 gramos por hora de nitrógeno. El contenido residual de clorobenceno fue de 1,3 ppm. No pudo detectarse diclorometano (< 0,5 ppm). El contenido residual de cresoles fue inferior a 1 ppm. El contenido residual de BPA libre fue de 2 ppm. El contenido residual de fenol libre fue de 11 ppm. El contenido residual de carbonato de difenilo libre fue de 2 ppm. El contenido de grupos terminales OH fenólicos fue de 170 ppm. El contenido residual de metales alcalinos y alcalinotérreos fue conjuntamente inferior a 0,05 ppm (límite de detección). El contenido residual de tetracloruro de carbono fue inferior al límite de detección de 0,01 ppm. El contenido residual de compuestos aromáticos no halogenados fue inferior a 5 ppm (límite de detección). El contenido residual de piridina fue inferior a 0,01 ppm (límite de detección).
- 40
- 45
- 50

REIVINDICACIONES

1. Policarbonato aromático que contiene menos de 5 ppm de compuestos aromáticos de cloro y menos de 0,5 ppm de diclorometano y menos de 5 ppm de fenoles monohidroxílicos y menos de 0,5 ppm de compuestos aromáticos que no contienen cloro.
- 5 2. Policarbonato aromático según la reivindicación 1 que contiene menos de 0,01 ppm de tetracloruro de carbono, menos de 2 ppm de carbonatos de diarilo, menos de 2 ppm de bisfenoles, menos de 0,05 ppm de metales alcalinos, menos de 0,2 ppm de cresoles y menos de 200 ppm de grupos OH fenólicos.
- 10 3. Dispositivo para desgasificar masas fundidas de policarbonato que contienen disolvente, que usa una extrusora de desgasificación con al menos tres zonas de desgasificación y anteriormente a al menos tres zonas de desgasificación están presentes zonas para introducir con dispersión agente de arrastre.
4. Dispositivo según la reivindicación 3, **caracterizado porque** se combinan un evaporador de espuma y una extrusora de desgasificación, siendo el orden evaporador de espuma-extrusora de desgasificación.
- 15 5. Dispositivo según la reivindicación 4, **caracterizado porque** se combinan un evaporador de tubo descendente, un evaporador de espuma y una extrusora de desgasificación, siendo el orden evaporador de tubo descendente, evaporador de espuma y extrusora de desgasificación.
6. Dispositivo según una de las reivindicaciones 3 a 5, **caracterizado porque** la extrusora de desgasificación tiene un diseño de dos o cuatro ejes.
7. Dispositivo según una de las reivindicaciones 3 a 6, **caracterizado porque** la extrusora de desgasificación es una extrusora de doble husillo corrotante de engranaje estrecho.
- 20 8. Dispositivo según una de las reivindicaciones 3 a 7, **caracterizado porque** el evaporador de espuma consta de un distribuidor que está dispuesto de forma vertical a un separador y está unido directamente a este, y el separador está dispuesto directamente por encima de la extrusora de desgasificación.
- 25 9. Procedimiento para preparar policarbonatos, **caracterizado porque** se prepara una solución de policarbonato que contiene al menos un disolvente orgánico y al menos un policarbonato mediante el procedimiento de interfase y en otra etapa esta solución de policarbonato se suministra a al menos una extrusora de desgasificación, en la que el producto se desgasifica en la extrusora de desgasificación en al menos tres etapas con introducción de agente de arrastre.
- 30 10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado porque** la solución de policarbonato se desgasifica en un evaporador de espuma y, a continuación, en una extrusora de desgasificación.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado porque** se realiza una inyección y un mezclado de gases inertes como agentes de arrastre en la corriente de masa fundida de polímero antes del evaporador de espuma.
- 35 12. Procedimiento según la reivindicación 10 u 11, **caracterizado porque** la solución de policarbonato se desgasifica en un evaporador de tubo descendente, un evaporador de espuma y una extrusora de desgasificación, siendo el orden evaporador de tubo descendente, evaporador de espuma y extrusora de desgasificación.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado porque** la concentración de entrada del policarbonato en el evaporador de tubo descendente es de entre el 60 % en peso y el 95 % en peso.
- 40 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 13, **caracterizado porque** se añaden al polímero aditivos en mezcla con el policarbonato según la reivindicación 1 o 2.

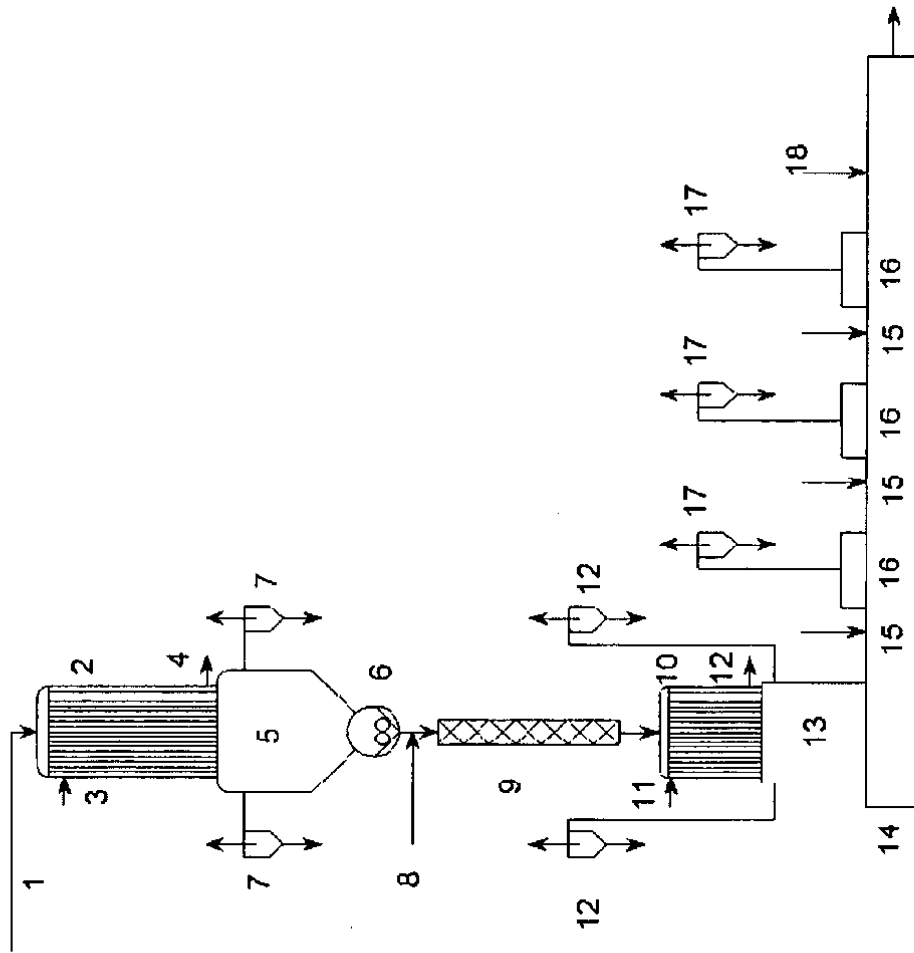


Fig. 1

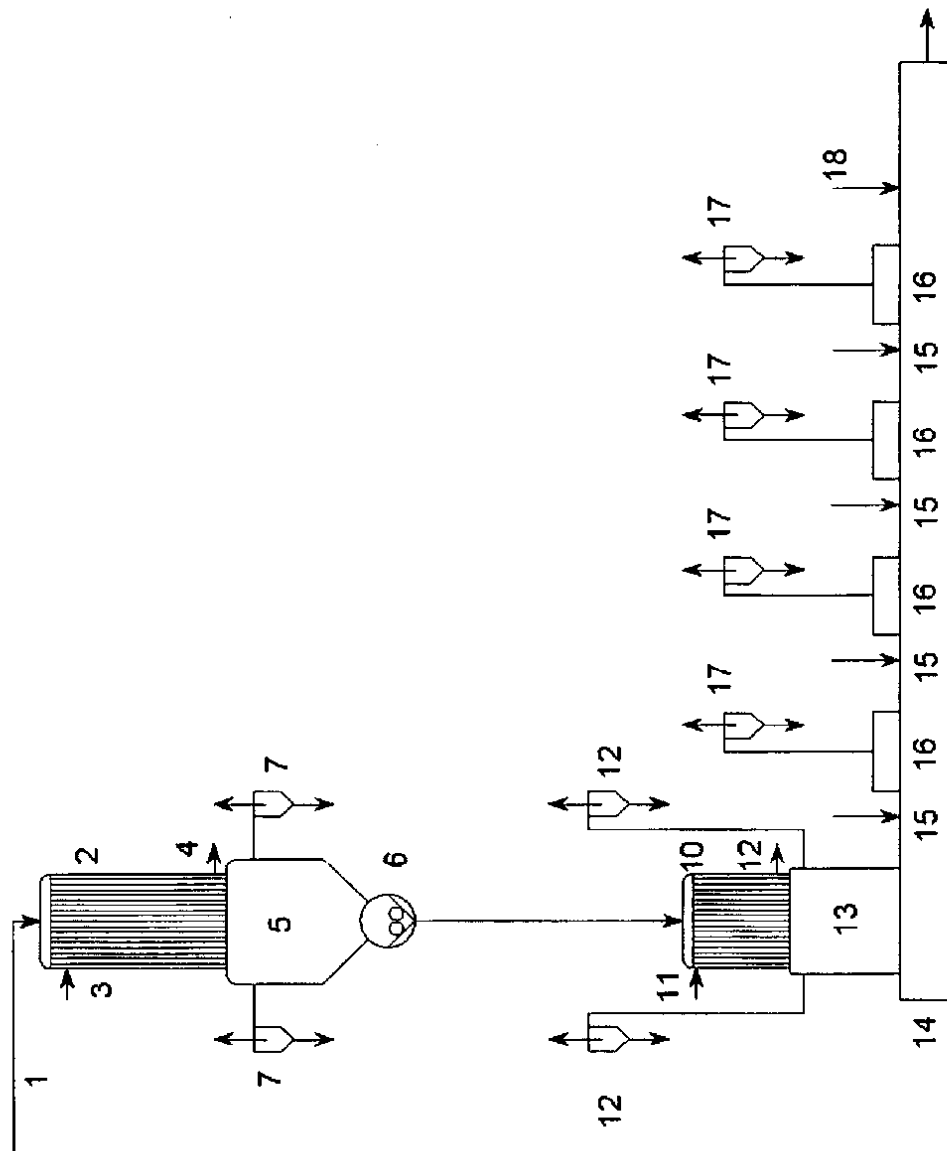


Fig. 2

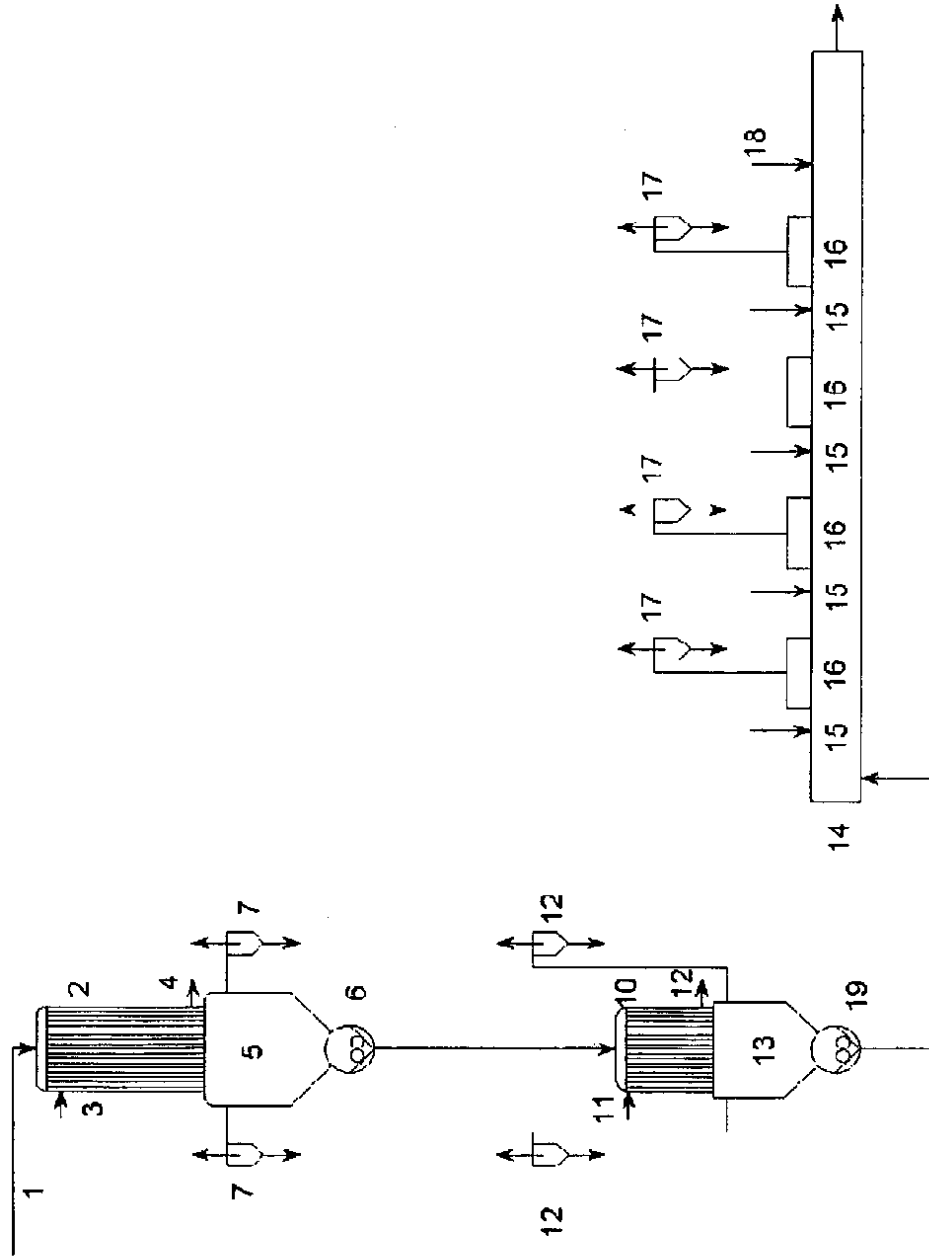


Fig. 3

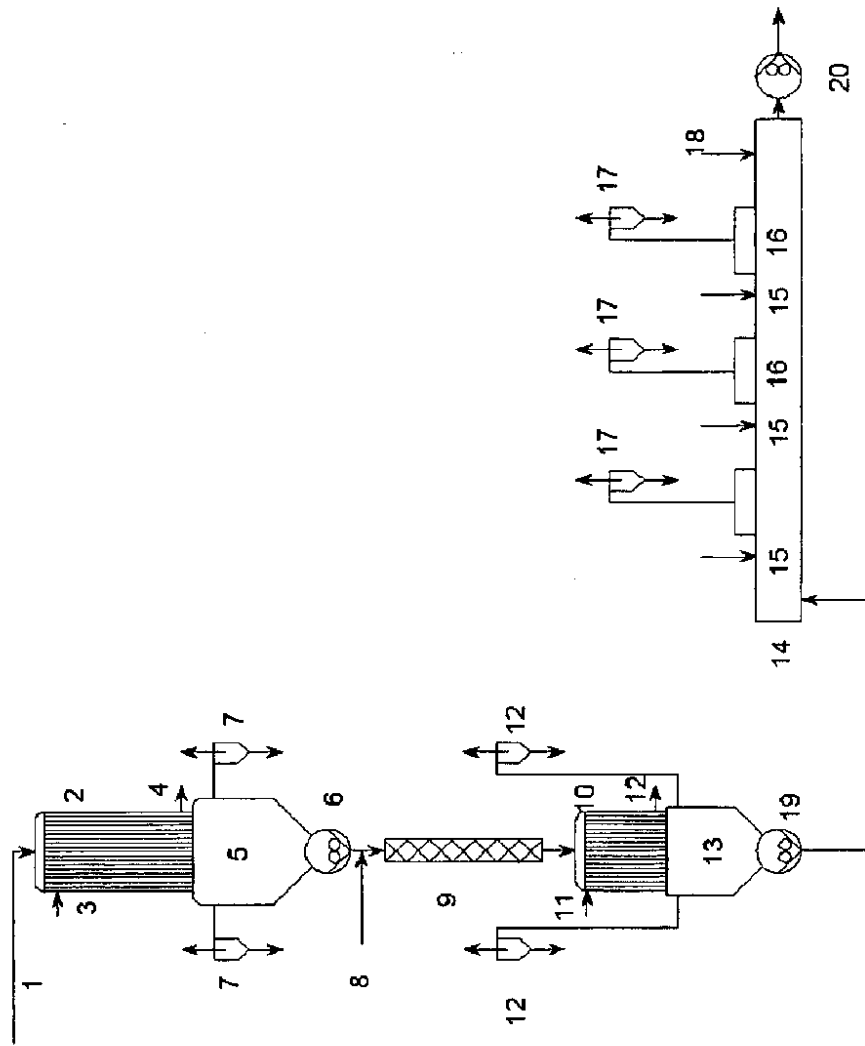


Fig. 4