

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 466 840**

51 Int. Cl.:

**C08G 64/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2011 E 11718156 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 2550313**

54 Título: **Método de fabricación de policarbonato**

30 Prioridad:

**24.03.2010 US 730441**

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

**11.06.2014**

73 Titular/es:

**SABIC INNOVATIVE PLASTICS IP B.V. (100.0%)  
Plasticslaan 1  
4612 PX Bergen op Zoom, NL**

72 Inventor/es:

**AGUDO, JORGE GARCIA;  
FERNANDEZ, IGNACIO VIC;  
FUSTER, DAVID DOMINGO y  
SALOMON, MIGUEL ANGEL**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 466 840 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Método de fabricación de policarbonato

### 5 Antecedentes

El policarbonato es un termoplástico que tiene propiedades mecánicas excelentes tales como resistencia al impacto, resistencia térmica y transparencia. El policarbonato se usa de forma generalizada en muchas aplicaciones de ingeniería. Los policarbonatos se pueden preparar por diversos procesos que incluyen un proceso en estado fundido en el que un diéster carbónico se polimeriza en un reactor multifásico en presencia de un compuesto dihidroxi para dar un policarbonato fundido. El policarbonato también se puede preparar en un proceso en estado fundido mediante la reacción de un compuesto dihidroxi y un diaril carbonato activado. Continuamente son necesarios nuevos métodos y aparatos de fabricación de policarbonato.

### 15 Breve descripción

Un método de fabricación de policarbonato comprende hacer reaccionar un diaril carbonato activado y un compuesto dihidroxi en un reactor para formar una mezcla de reacción. El reactor comprende una tapa calefactora y un espacio abierto entre la tapa y la mezcla de reacción. El compuesto dihidroxi comprende una presión de vapor superior o igual a 0,01 kPa a la temperatura de reacción. La temperatura del espacio abierto, la temperatura de la tapa o la temperatura del espacio abierto y la tapa se mantiene a una temperatura suficiente para impedir la acumulación de diaril carbonato activado, el compuesto dihidroxi, o ambos sobre la tapa. Por ejemplo, la temperatura del espacio abierto, la tapa, o ambos puede ser superior o igual a la temperatura de fusión del monómero que tiene la temperatura de fusión más elevada.

### 25 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una gráfica que ilustra la sensibilidad al peso molecular cuando se modifica la relación molar de carbonato a BPA.

La Figura 2 es una gráfica que ilustra un pico de peso molecular en el producto final cuando el reactor trabaja sin una tapa calefactora frente al número de muestra.

La Figura 3 es un esquema de un aparato para la fabricación de policarbonato como se desvela en el presente documento.

La Figura 4 es una vista que ilustra el diseño de la tapa calefactora del reactor desvelada en el presente documento.

La Figura 5 es una gráfica que ilustra la estabilidad del peso molecular conseguida con la tapa calefactora del reactor desvelada en el presente documento y comparada con la estabilidad molecular obtenida con una tapa no calefactora.

La Figura 6 es una gráfica que ilustra la velocidad de cambio del par del extrusor en diversos casos.

La Figura 7 es un cuadro que ilustra la comparación estadística de las pendientes para diversos cambios en la velocidad del par.

La Figura 8 es una fotografía que ilustra los resultados cuando se usa fenol carbonato como medio disolvente en una composición que contiene fenol e hidroquinona.

La Figura 9 es una fotografía que ilustra los resultados cuando se usa metil salicilato como medio disolvente en una composición que comprende metil salicilato e hidroquinona.

### Descripción detallada

El policarbonato se puede producir en estado fundido en un reactor o en una serie de reactores en los que las condiciones de reacción, las temperaturas, y las presiones se modifican para hacer que las cadenas poliméricas crezcan y reduzcan la cantidad de monómero libre presente en la mezcla de reacción. El proceso de polimerización fundida basado en diaril carbonato activado, que tiene una alta reactividad, permite la incorporación de una gran variedad de monómeros a la cadena polimérica debido a la alta reactividad del donador de carbonato. El peso molecular del polímero en el proceso de polimerización fundida basado en diaril carbonato activado se puede variar modificando la relación molar del carbonato al compuesto dihidroxi (es decir, la estequiometría). Pequeñas variaciones en esta relación pueden provocar grandes diferencias en el peso molecular como se ilustra en la Figura 1. La Figura 1 representa una gráfica que ilustra una comparación de la sensibilidad del peso molecular a la variación de la relación molar en un proceso de polimerización fundida con un difenil carbonato frente al proceso de polimerización fundida con un diaril carbonato activado (por ejemplo, bismetilsalicil carbonato (BMSC)). Como se puede observar en la Figura 1, variaciones en la relación molar del diaril carbonato activado al compuesto dihidroxi (por ejemplo, bisfenol A (BPA)) pueden generar grandes diferencias en el peso molecular del polímero en comparación con la polimerización fundida usando difenil carbonato.

Así, se puede usar la velocidad de cambio del peso molecular ( $M_w$ ) en comparación con la relación molar ( $MR$ ) de carbonato al compuesto dihidroxi para determinar si un diaril carbonato determinado está activado o no. Esto viene dado por la siguiente ecuación en la que el valor absoluto de la relación del peso molecular a la relación molar de un

diaril carbonato no activado (por ejemplo, difenil carbonato) es menor a 1,5 veces el valor absoluto de la relación del peso molecular a la relación molar de un diaril carbonato activado.

$$ABS\left(\frac{dMw}{dMR}\right)_{DIARIL\ CARBONATO} < 1,5 \cdot ABS\left(\frac{dMw}{dMR}\right)_{DIARIL\ CARBONATO\ ACTIVADO}$$

5 En una reacción de polimerización a escala industrial usando un diaril carbonato activado y un compuesto dihidroxi que tiene una presión de vapor a la temperatura de reacción, se observaron picos bruscos en el peso molecular final incluso aunque las condiciones de reacción se mantuviesen constantes. La investigación llevó a la conclusión de que el control estequiométrico de la reacción de polimerización se había visto comprometido. De forma sorprendente se descubrió que la distribución de temperaturas en el reactor no era consistente. La inconsistencia en la temperatura dentro del reactor permitió la acumulación de monómeros libres en las zonas más frías de la tapa del reactor o en el espacio abierto del reactor (por ejemplo, el espacio de vapor, espacio localizado entre la tapa y la mezcla de reacción, o sobre la propia tapa) hasta que una fracción o todo el monómero libre acumulado volvía a caer a la mezcla de reacción. Esto produjo los picos de pesos moleculares observados en la Figura 1 con el proceso de carbonato activado. Se ha propuesto la teoría de que el monómero libre se desvolatiliza de la mezcla de reacción y que a continuación se deposita, se acumula, y vuelve a la mezcla de reacción en lotes, alterando así el control estequiométrico consistente de la reacción. Estas observaciones no se realizaron cuando se llevaron a cabo experimentos equivalentes usando difenil carbonato en lugar de diaril carbonato activado. Esto indicaba que el control estequiométrico consistente de la reacción era un factor a considerar cuando se realiza la polimerización en estado fundido con un diaril carbonato activado.

Los métodos desvelados en el presente documento pueden prevenir la formación de depósitos de monómero en el espacio abierto de un reactor en un proceso de polimerización fundida de un policarbonato manteniendo la temperatura de la superficie del reactor que está expuesta a los vapores de reacción a una temperatura que es superior o igual a 5 °C por debajo del punto de fusión de la temperatura del monómero con la temperatura de fusión más elevada usado en la reacción de polimerización. La temperatura de la superficie del reactor expuesta a los vapores de reacción puede ser superior o igual al punto de fusión del monómero que tiene la temperatura de fusión más elevada. En una realización, la temperatura de la superficie del reactor que está expuesta a los vapores de reacción se puede mantener a una temperatura inferior o igual a 15 °C por encima del punto de fusión del monómero con la temperatura de fusión más elevada usado en la reacción de polimerización. En algunos casos, el monómero con el punto de fusión más alto es la hidroquinona. La temperatura del espacio abierto entre la superficie de la mezcla de reacción y la tapa puede ser la misma que la temperatura de la tapa que se ha descrito anteriormente. También se contempla que la temperatura del espacio abierto pueda ser inferior a la temperatura de la tapa. Además, se contempla que la temperatura del espacio abierto pueda caer dentro de los intervalos descritos anteriormente en relación a la tapa pero que aun así difieran de la temperatura de la tapa.

Por ejemplo, cuando se usa difenil carbonato (DPC) en lugar de un diaril carbonato activado (por ejemplo, bismetilsalicil carbonato), no se observan las desviaciones en el peso molecular y la dificultad para controlar el peso molecular debido a los cambios repentinos en la relación molar del carbonato a compuesto dihidroxi en el reactor. El proceso con DPC en general puede proseguir durante más de una semana o incluso más de 10 días sin problemas debido a la estequiometría. Sin querer estar limitado por la teoría, se ha propuesto que una razón para el largo período de funcionamiento de la polimerización con DPC se debe a los subproductos fenólicos producidos en la reacción de policondensación fundida del DPC. Los subproductos fenólicos son un disolvente más eficiente para los compuestos dihidroxi tales como el bisfenol A y la hidroquinona y son capaces de disolver cualquier depósito de monómero tal como hidroquinona, incluso aunque la tapa del reactor no se caliente y la temperatura de la tapa sea inferior a la temperatura de fusión del monómero con la temperatura de fusión más elevada.

No obstante, los subproductos producidos cuando se usa un carbonato activado tal como bismetilsalicil carbonato en una reacción de policondensación fundida no son tan capaces de disolver y eliminar los depósitos de compuesto dihidroxi (tales como los depósitos de hidroquinona) como los subproductos fenólicos. Las Figuras 8 y 9 ilustran este concepto en los que se usó fenol como medio disolvente en la Figura 8 y se usó metil salicilato (es decir, el subproducto de bismetilsalicilato) como medio disolvente en la Figura 9. La temperatura del baño estaba a 180 °C en cada contenedor y la temperatura de la pared estaba entre 115 °C y 120 °C en cada contenedor. El contenedor mostrado en la Figura 8 contenía fenol e hidroquinona. Como se puede observar en la Figura 8, no se observaron depósitos de hidroquinona en la parte superior del contenedor (por ejemplo, el área de la boca), lo que respalda la teoría de que los subproductos fenólicos son capaces de disolver toda hidroquinona que se pueda depositar en el contenedor. El contenedor mostrado en la Figura 9 contenía metil salicilato e hidroquinona. La Figura 9 ilustra que se observaron depósitos de hidroquinona en la parte superior del contenedor, lo que respalda adicionalmente la teoría de que el metil salicilato no es tan capaz de disolver los depósitos de hidroquinona como el fenol. Estos resultados indican por qué no se observan picos en el peso molecular cuando se realiza la polimerización en estado fundido del policarbonato con DPC, pero sí se observan cuando se realiza la polimerización en estado fundido de policarbonato con un diaril carbonato activado, tal como BMSC. Además, la dependencia del peso molecular a la relación molar

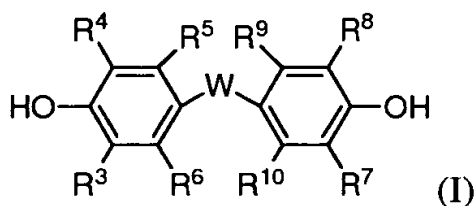
con el DPC es inferior.

La información anterior indica que el diseño del reactor y la temperatura del espacio abierto y/o la tapa del reactor son importantes para mantener el control estequiométrico consistente y por tanto un peso molecular consistente del polímero en la polimerización en estado fundido con diaril carbonato activado. El uso de un diseño de reactor que tenga una tapa calefactora mejora la calidad del polímero producido y reduce las variaciones en el peso molecular del producto final puesto que se evita la modificación estequiométrica. Como se usa en el presente documento una tapa calefactora incluye tapas que sean tanto calefactoras como aisladas. Además, la distribución más homogénea de la temperatura en el reactor ayuda a prevenir la formación de "puntos calientes" que pueden provocar la degradación de los monómeros, oligómeros, y el polímero final. El suministro de una tapa calefactora al reactor proporciona una distribución de temperaturas en el reactor relativamente uniforme (es decir, homogeneidad en la temperatura). También se contempla que el uso de una tapa calefactora en el reactor pueda proporcionar la flexibilidad para usar, a propósito, dos temperaturas diferentes en el reactor (por ejemplo, una en la tapa y otra en las paredes). La Figura 4 ilustra un ejemplo de un reactor (10) que tiene una tapa calefactora en el reactor (16). En la Figura 4, hay presente al menos un suministro de entrada de calentamiento (12, 14) en comunicación con la tapa del reactor (16).

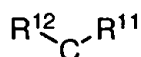
En una realización, una mezcla de reacción fundida que comprende un compuesto dihidroxi, un diaril carbonato activado, y un catalizador se ponen en contacto en condiciones de polimerización en estado fundido para formar un polímero que tiene un peso molecular (Mw) superior a 10.000 g/mol (pesos moleculares medidos con respecto a patrones de poliestireno (PS)), o más específicamente, superior a 18.000 g/mol. A menos que se describa lo contrario, los pesos moleculares se presentan como pesos moleculares medios en peso (Mw) y se determinaron usando cromatografía de exclusión molecular (GPC) usando patrones de poliestireno.

El término "contacto en condiciones de polimerización en estado fundido" se entiende que significa aquellas condiciones necesarias para llevar a cabo una reacción entre el diaril carbonato activado y el compuesto(s) dihidroxi. La temperatura de reacción puede ser de 150 °C aproximadamente a 350 °C aproximadamente, específicamente de 170 °C aproximadamente a 310 °C aproximadamente. La reacción se lleva a cabo en presencia de un sistema catalizador descrito a continuación. La presión puede ser a presión atmosférica, presión supra-atmosférica, o un intervalo de presiones, por ejemplo de 15 torr a 2 atmósferas (2 kiloPascales (kPa) a 20 kPa) en las fases iniciales de la reacción de polimerización, y a una presión reducida en las fases posteriores, por ejemplo, de 0,1 torr a 15 torr (0,01 kPa a 2 kPa). El tiempo de reacción por lo general es de 0,1 hora a 10 horas, en particular de 0,1 a 5 horas.

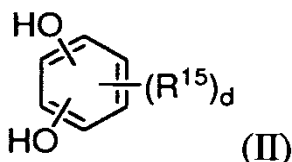
El compuesto dihidroxi puede ser un hidrocarburo C<sub>6</sub>-C<sub>90</sub>. El compuesto dihidroxi puede comprender un solo compuesto o una combinación de compuestos. El compuesto dihidroxi puede ser un compuesto dihidroxi aromático, un compuesto dihidroxi alifático o una combinación de compuestos dihidroxi aromáticos y alifáticos. Los compuestos dihidroxi aromáticos se pueden seleccionar del grupo que consiste en bisfenoles que tienen la estructura de la fórmula I,



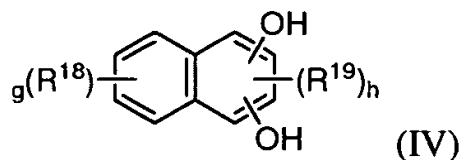
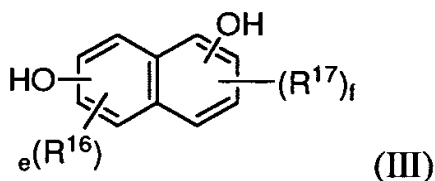
en la que R<sup>3</sup>-R<sup>10</sup> son independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical cicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, o un radical arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>; W es un enlace, un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo SO<sub>2</sub>, un radical alifático C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical aromático C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, un radical cicloalifático C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, o el grupo



en la que R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> son independientemente un átomo de hidrógeno, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical cicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, o un radical arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>; o R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> juntos forman un anillo cicloalifático C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> que está opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, aralquilo C<sub>5</sub>-C<sub>21</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>, o una de sus combinaciones; dihidroxicenos que tienen la estructura de la fórmula II



en la que  $R^{15}$  es independientemente en cada caso un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un radical alquilo  $C_1-C_{20}$ , un radical cicloalquilo  $C_4-C_{20}$ , o un radical arilo  $C_4-C_{20}$ , d es un número entero entre 0 y 4; y dihidroxi naftalenos que tienen las estructuras de las fórmulas III y IV, respectivamente



en las que  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$  y  $R^{19}$  son independientemente en cada caso un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un radical alquilo  $C_1-C_{20}$ , un radical cicloalquilo  $C_4-C_{20}$ , o un radical arilo  $C_4-C_{20}$ ; e y f son números enteros entre 0 y 3, g es un número entero entre 0 y 4, y h es un número entero entre 0 y 2.

Bisfenoles que tienen la fórmula I que se pueden utilizar incluyen, pero no están limitados a 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A);

2,2-bis(3-cloro-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(3-bromo-4-hidroxifenil)propano;

2,2-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxi-3-isopropilfenil)propano;

2,2-bis(3-t-butil-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(3-fenil-4-hidroxifenil)propano;

2,2-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)propano;

2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano;

2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano;

2,2-bis(3-cloro-4-hidroxi-5-metilfenil)propano;

2,2-bis(3-bromo-4-hidroxi-5-metilfenil)propano;

2,2-bis(3-cloro-4-hidroxi-5-isopropilfenil)propano;

2,2-bis(3-bromo-4-hidroxi-5-isopropilfenil)propano;

2,2-bis(3-t-butil-5-cloro-4-hidroxifenil)propano;

2,2-bis(3-bromo-5-t-butil-4-hidroxifenil)propano;

2,2-bis(3-cloro-5-fenil-4-hidroxifenil)propano;

2,2-bis(3-bromo-5-fenil-4-hidroxifenil)propano;

2,2-bis(3,5-disopropil-4-hidroxifenil)propano;

2,2-bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propano;

2,2-bis(3,5-difenil-4-hidroxifenil)propano;

2,2-bis(4-hidroxi-2,3,5,6-tetraclorofenil)propano;

2,2-bis(4-hidroxi-2,3,5,6-tetrabromofenil)propano;

2,2-bis(4-hidroxi-2,3,5,6-tetrametilfenil)propano;

2,2-bis(2,6-dicloro-3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano;

2,2-bis(2,6-dibromo-3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano;

1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano; 1,1-bis(3-cloro-4-hidroxifenil)ciclohexano;

1,1-bis(3-bromo-4-hidroxifenil)ciclohexano;

1,1-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)ciclohexano;

1,1-bis(4-hidroxi-3-isopropilfenil)ciclohexano;

1,1-bis(3-t-butil-4-hidroxifenil)ciclohexano;

1,1-bis(3-fenil-4-hidroxifenil)ciclohexano;

1,1-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)ciclohexano;

1,1-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)ciclohexano;

1,1-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)ciclohexano;

1,1-bis(3-cloro-4-hidroxi-5-metilfenil)ciclohexano;

1,1-bis(3-bromo-4-hidroxi-5-metilfenil)ciclohexano;

1,1-bis(3-cloro-4-hidroxi-5-isopropilfenil)ciclohexano;

1,1-bis(3-bromo-4-hidroxi-5-isopropilfenil)ciclohexano;

1,1-bis(3-t-butil-5-cloro-4-hidroxifenil)ciclohexano;

1,1-bis(3-bromo-5-t-butil-4-hidroxifenil)ciclohexano;

1,1-bis(3-cloro-5-fenil-4-hidroxifenil)ciclohexano;

1,1-bis(3-bromo-5-fenil-4-hidroxifenil)ciclohexano;

1,1-bis(3,5-disopropil-4-hidroxifenil)ciclohexano;

1,1-bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)ciclohexano;

1,1-bis(3,5-difenil-4-hidroxifenil)ciclohexano;

1,1-bis(4-hidroxi-2,3,5,6-tetraclorofenil)ciclohexano;

1,1-bis(4-hidroxi-2,3,5,6-tetrabromofenil)ciclohexano;

1,1-bis(4-hidroxi-2,3,5,6-tetrametilfenil)ciclohexano;

1,1-bis(2,6-dicloro-3,5-dimetil-4-hidroxifenil)ciclohexano;

1,1-bis(2,6-dibromo-3,5-dimetil-4-hidroxifenil)ciclohexano;

1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano;

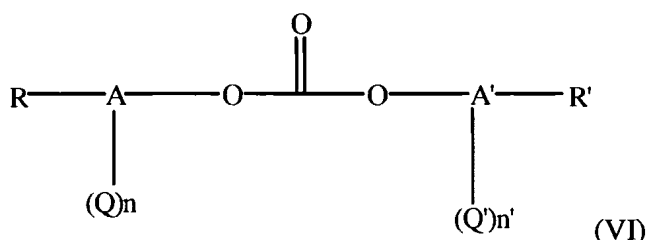
- 1,1-bis(3-cloro-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano;  
 1,1-bis(3-bromo-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano;  
 1,1-bis(4-hidroxi-3-metilfenil)-3,3,5-trimetilciclohexano;  
 1,1-bis(4-hidroxi-3-isopropilfenil)-3,3,5-trimetilciclohexano;  
 5 1,1-bis(3-t-butil-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano;  
 1,1-bis(3-fenil-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano;  
 1,1-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano;  
 1,1-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano;  
 1,1-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano;  
 10 1,1-bis(3-cloro-4-hidroxi-5-metilfenil)-3,3,5-trimetilciclohexano;  
 1,1-bis(3-bromo-4-hidroxi-5-metilfenil)-3,3,5-trimetilciclohexano;  
 1,1-bis(3-cloro-4-hidroxi-5-isopropilfenil)-3,3,5-trimetilciclohexano;  
 1,1-bis(3-bromo-4-hidroxi-5-isopropilfenil)-3,3,5-trimetilciclohexano;  
 1,1-bis(3-t-butil-5-cloro-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano;  
 15 1,1-bis(3-bromo-5-t-butil-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano;  
 bis(3-cloro-5-fenil-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano;  
 1,1-bis(3-bromo-5-fenil-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano;  
 1,1-bis(3,5-disopropil-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano;  
 1,1-bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano;  
 20 1,1-bis(3,5-difenil-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano;  
 1,1-bis(4-hidroxi-2,3,5,6-tetraclorofenil)-3,3,5-trimetilciclohexano;  
 1,1-bis(4-hidroxi-2,3,5,6-tetrabromofenil)-3,3,5-trimetilciclohexano;  
 1,1-bis(4-hidroxi-2,3,5,6-tetrametilfenil)-3,3,5-trimetilciclohexano;  
 1,1-bis(2,6-dicloro-3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano;  
 25 1,1-bis(2,6-dibromo-3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano;  
 4,4'-dihidroxi-1,1-bifenilo; 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetil-1,1-bifenilo;  
 4,4'-dihidroxi-3,3'-dioctil-1,1-bifenilo; 4,4'-dihidroxidifeniléter;  
 4,4'-dihidroxidifeniltioéter; 1,3-bis(2-(4-hidroxifenil)-2-propil)benceno;  
 1,3-bis(2-(4-hidroxi-3-metilfenil)-2-propil)benceno;  
 30 1,4-bis(2-(4-hidroxifenil)-2-propil)benceno y  
 1,4-bis(2-(4-hidroxi-3-metilfenil)-2-propil)benceno.

Dihidroxibencenos que tienen la estructura de la fórmula II pueden incluir hidroquinona, resorcinol, metilhidroquinona, butilhidroquinona, fenilhidroquinona, 4-fenilresorcinol y 4-metilresorcinol.

Dihidroxi naftalenos que tienen la estructura de la fórmula III pueden incluir 2,6-dihidroxi naftaleno; 2,6-dihidroxi-3-metil naftaleno; y 2,6-dihidroxi-3-fenil naftaleno, mientras que los dihidroxi naftalenos que tienen la estructura de la fórmula IV pueden incluir 1,4-dihidroxi naftaleno; 1,4-dihidroxi-2-metil naftaleno; 1,4-dihidroxi-2-fenil naftaleno y 1,3-dihidroxi naftaleno.

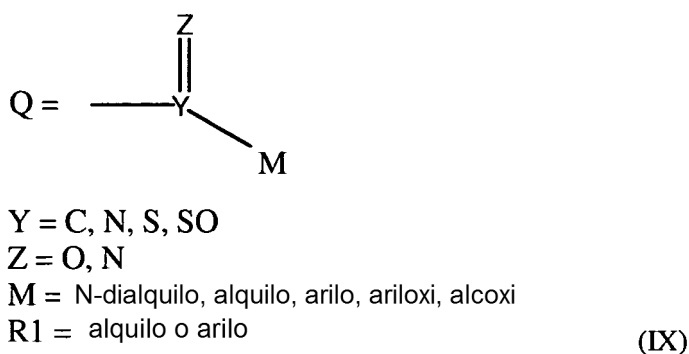
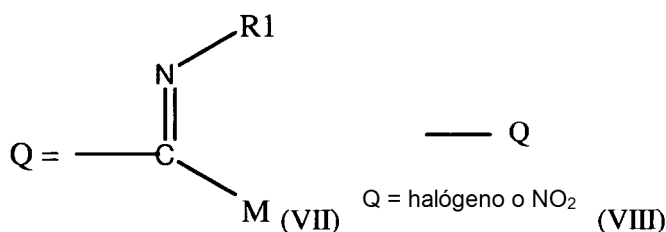
Las cantidades relativas de compuesto dihidroxi se pueden seleccionar basándose en la composición deseada del policarbonato. Si se usa más de un compuesto dihidroxi, se pueden añadir como parte de la misma alimentación, en una alimentación separada, o ambas. En una realización, se usa un compuesto dihidroxi que tiene una presión de vapor que es superior o igual a 0,01 kPa a la temperatura de reacción (por ejemplo, 160 °C aproximadamente). En una realización, la temperatura de reacción es de 150 °C aproximadamente a 190 °C aproximadamente y la reacción emplea un compuesto dihidroxi que tiene una presión de vapor de 0,004 kPa a 0,086 kPa. En otra realización, la temperatura de reacción es de 150 °C aproximadamente a 190 °C aproximadamente y la reacción emplea hidroquinona que tiene una presión de vapor de 0,67 kPa a 5,32 kPa.

El diaril carbonato activado puede ser un diaril carbonato activado o una mezcla de un diaril carbonato activado con un carbonato no activado. En una realización, el diaril carbonato activado es un diaril carbonato sustituido con éster tal como bismetilsalicil carbonato (BMSC). Como se usa en el presente documento el término "carbonato activado" se refiere a un diaril carbonato que es más reactivo hacia reacciones de transesterificación que el difenil carbonato. Dichos carbonatos activados tienen la estructura de la fórmula VI,

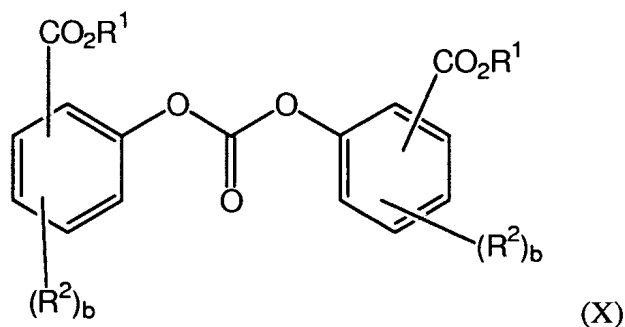


en la que Q y Q' son cada uno independientemente grupos activantes. A y A' son cada uno independientemente anillos aromáticos que pueden ser iguales o diferentes dependiendo del número y la localización de sus grupos sustituyentes, y n y n' son números enteros de cero hasta un máximo equivalente al número de grupos de hidrógeno sustituibles sustituidos sobre los anillos aromáticos A y A', en donde A + A' es mayor o igual a 1. R y R' son cada uno independientemente grupos sustituyentes tales como alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, alcoxi, arilo, alquilarilo, ciano, nitro, halógeno, y carboalcoxi. El número de grupos R es un número entero y puede ser desde 0 hasta un máximo equivalente al número de grupos de hidrógeno sustituibles sobre los anillos aromáticos A menos al número n. El número de grupos R' es un número entero y puede ser desde 0 hasta un máximo equivalente al número de grupos de hidrógeno sustituibles sobre los anillos aromáticos A' menos el número n'. El número y tipo de sustituyentes R y R' sobre el anillo aromático no está limitado a menos que desactiven el carbonato y den lugar a un carbonato que sea menos reactivo que el difenil carbonato. Por lo general, la localización de los sustituyentes R y R' sobre el anillo aromático es una cualquiera o cualquier combinación de las posiciones para y/o dos orto.

Ejemplos no limitantes de grupos activantes Q y Q' son grupos alcoxycarbonilo, halógenos, grupos nitro, grupos amida, grupos sulfona, grupos sulfóxido, grupos imina, o grupos ciano con las estructuras indicadas a continuación.



Ejemplos específicos y no limitantes de diaril carbonatos activados incluyen bis(o-metoxicarbonilfenil)carbonato, bis(o-clorofenil)carbonato, bis(o-nitrofenil)carbonato, bis(o-acetilfenil)carbonato, bis(o-fenilcetonafenil)carbonato, bis(o-formilfenil)carbonato, y bis(o-cianofenil)carbonato. También están contempladas combinaciones no simétricas de estas estructuras, en las que el número y tipo de sustitución sobre A y A' son diferentes. En una realización, el carbonato activado es un diaril carbonato sustituido con éster que tiene la estructura de fórmula X,



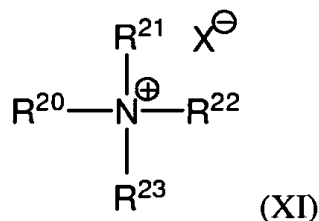
en la que R<sup>1</sup> es independientemente en cada caso un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical cicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, o un radical aromático C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>; R<sup>2</sup> es independientemente en cada caso un átomo de halógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical cicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, un radical aromático C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, un radical alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical cicloalcoxi C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, un radical ariloxi C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, un radical alquiltio C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical cicloalquiltio C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, un radical ariltio C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, un radical alquilsulfinilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical cicloalquilsulfinilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, un radical arilsulfinilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, un radical alquilsulfonilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical cicloalquilsulfonilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, un radical arilsulfonilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, un radical

alcoxicarbonilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical cicloalcoxicarbonilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, un radical ariloxicarbonilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, un radical alquilamino C<sub>2</sub>-C<sub>60</sub>, un radical cicloalquilamino C<sub>6</sub>-C<sub>60</sub>, un radical arilamino C<sub>5</sub>-C<sub>60</sub>, un radical alquilaminocarbonilo C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>, un radical cicloalquilaminocarbonilo C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>, un radical arilaminocarbonilo C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>, o un radical acilamino C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>; y b es independientemente en cada caso un número entero entre 0 y 4. Al menos uno de los sustituyentes CO<sub>2</sub>R<sup>1</sup> puede estar unido en posición orto con respecto al grupo carbonato.

Los ejemplos de diaril carbonatos sustituidos con éster incluyen pero no están limitados a bismetilsalicil carbonato (número de registro CAS 82091-12-1), bisetilsalicil carbonato, bispropilsalicil carbonato, bisbutilsalicil carbonato, bisbencilsalicil carbonato, bis(metil-4-clorosalicil) carbonato y similares. El bismetilsalicil carbonato se puede usar en una síntesis de policarbonato en estado fundido debido a su menor peso molecular y su mayor presión de vapor.

El catalizador se introduce de forma continua en el reactor. El catalizador descrito en el presente documento puede ser una base que comprende al menos una fuente de iones de metales alcalinos o alcalino-térreos, y/o al menos un compuesto de amonio cuaternario, un compuesto de fosfonio cuaternario, o una de sus mezclas. La fuente de iones de metales alcalinos o alcalino-térreos se usa en una cantidad tal que la cantidad de iones de metales alcalinos o alcalino-térreos presentes en la mezcla de reacción puede ser de 10<sup>-5</sup> aproximadamente a 10<sup>-8</sup> moles aproximadamente de iones de metales alcalinos o alcalino-térreos por mol de compuesto dihidroxi empleado.

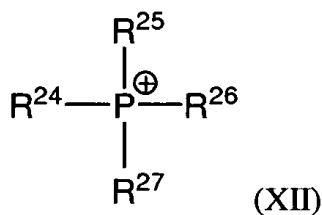
El compuesto de amonio cuaternario se selecciona del grupo de compuestos orgánicos de amonio que tienen la estructura de la fórmula XI,



en la que R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> y R<sup>23</sup> son cada uno independientemente un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical cicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, o un radical arilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>; y X<sup>-</sup> es un anión orgánico o inorgánico. En una realización, el anión X<sup>-</sup> se selecciona del grupo constituido por hidróxido, haluro, carboxilato, sulfonato, sulfato, formiato, carbonato, y bicarbonato.

Ejemplos no limitantes de compuestos orgánicos de amonio adecuados que comprenden la fórmula XI son el hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio, acetato de tetrametilamonio, formiato de tetrametilamonio y acetato de tetrabutilamonio. En una realización, se utiliza el hidróxido de tetrametilamonio.

El compuesto de fosfonio cuaternario se selecciona del grupo de compuestos orgánicos de fosfonio que tienen la estructura de fórmula XII,



en la que R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup> y R<sup>27</sup> son cada uno independientemente un radical alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, un radical cicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, o un radical arilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>; y X<sup>-</sup> es un anión orgánico o inorgánico. En una realización, el anión X<sup>-</sup> se selecciona del grupo constituido por hidróxido, haluro, carboxilato, sulfonato, sulfato, formiato, carbonato, y bicarbonato. Los compuestos orgánicos de fosfonio que comprenden la fórmula II están ilustrados por el hidróxido de tetrametilfosfonio, acetato de tetrametilfosfonio, formiato de tetrametilfosfonio, hidróxido de tetrabutilfosfonio, y acetato de tetrabutilfosfonio (TBPA). En una realización, se utiliza TBPA.

Cuando X<sup>-</sup> sea un anión polivalente tal como carbonato o sulfato se entiende que las cargas positivas y negativas en las estructuras XI y XII están adecuadamente equilibradas. Por ejemplo, cuando R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> y R<sup>23</sup> en la estructura XI son cada uno grupos metilo y X<sup>-</sup> es carbonato, se entiende que X<sup>-</sup> representa ½(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>).

Cuando se emplea un segundo compuesto catalizador para conseguir la formación de policarbonato usando el método desvelado en el presente documento, de forma deseable se debe emplear una cantidad eficaz de catalizador de amonio y/o fosfonio cuaternario. La cantidad de catalizador de amonio y/o fosfonio cuaternario empleada por lo general se basa en el número total de moles de compuestos dihidroxi empleados en la reacción de polimerización. Cuando se haga referencia a la relación de catalizador, por ejemplo la sal de fosfonio que tiene la



- estructura de fórmula XII, a todos los compuestos dihidroxi empleados en la reacción de polimerización, es conveniente referirse a moles de sal de fosfonio por mol del compuesto(s) dihidroxi, que quiere decir el número de moles de sal de fosfonio dividido por la suma de los moles de cada compuesto dihidroxi individual presente en la mezcla de reacción. En una realización, la cantidad de sales orgánicas de amonio o fosfonio de las fórmulas XI o XII empleada puede ser de  $1 \times 10^{-2}$  aproximadamente a  $1 \times 10^{-5}$ , en particular de  $1 \times 10^{-3}$  aproximadamente a  $1 \times 10^{-4}$  moles aproximadamente por mol del compuesto(s) dihidroxi. En una realización, se puede usar fósforo en una cantidad de  $1 \times 10^4$  aproximadamente a  $1 \times 10^8$  aproximadamente, en particular de  $1 \times 10^4$  aproximadamente a  $1 \times 10^7$  moles aproximadamente de compuesto que contiene fósforo por mol del compuesto(s) dihidroxi.
- Los reactivos se combinan y se hacen reaccionar en un sistema de formulación. El sistema de formulación es un aparato que comprende un medio para fundir el compuesto dihidroxi y el diaril carbonato activado, una línea de alimentación de monómero para suministrar los reactivos al reactor, y un reactor. El sistema de formulación puede comprender más de un medio de fusión, más de una línea de alimentación de monómero, y más de un reactor. Al menos un reactor comprende una tapa calefactora que se puede mantener a una temperatura suficiente para prevenir la acumulación de monómero en el espacio abierto del reactor o sobre la tapa. Cuando en el presente documento se describe la acumulación de un monómero sobre la tapa se debe entender que esto se refiere a la acumulación de un monómero sobre la superficie interior de la tapa del reactor.
- Están contemplados diversas realizaciones del sistema de formulación y medios para mezclar la mezcla de reacción. El término "reactor" se refiere a cualquier tipo de recipiente, tanque, receptáculo, reactor, lecho, o sus combinaciones. Más en general, el término "reactor" como se usa en el presente documento se refiere al área en la que la composición dihidroxi y la composición de diaril carbonato activado reaccionan para formar policarbonato. En una realización, el reactor comprende un reactor que tiene un espacio abierto (por ejemplo, espacio de cabeza, espacio de vapor, etc.) entre la mezcla de reacción y la tapa. El término "reactor" no se debe interpretar para limitar el alcance de las reivindicaciones a un tipo específico de dispositivo o a un número específico de dispositivos. Así, ejemplos no limitantes de "reactores" son reactores, tanques, tubos horizontales, tubos verticales, tubos con y sin componentes internos, extrusores, reactores de tipo disco rotatorio (por ejemplo, horizontales), reactores continuos de tanque agitado (CTSR), extrusores, reactores de flujo pistón, reactores tubulares, tanques súbitos, evaporadores de película delgada, y evaporadores de película descendente, y similares.
- El compuesto dihidroxi se puede fundir antes de su introducción en el sistema de formulación con un aparato de fusión. Hay que tener cuidado de impedir la degradación del compuesto dihidroxi, y se debe limitar el tiempo de residencia del compuesto dihidroxi a una alta temperatura de fusión debido a que la degradación del compuesto dihidroxi puede producir un polímero coloreado.
- Un aparato adecuado para la fusión de un compuesto dihidroxi puede tener un tiempo de residencia relativamente corto y una temperatura de película relativamente baja. Esto se puede conseguir con un tiempo de residencia corto en un aparato de fusión tal como un fusor de turbulencias de película delgada. Por un tiempo de residencia relativamente corto se quiere decir un tiempo inferior al 70 % del tiempo de residencia en el sistema de formulación, de forma deseable inferior al 30 %, y de forma más deseable inferior al 10 %. En particular para compuestos dihidroxi sensibles a la degradación, también se desea que haya esencialmente flujo pistón a través del aparato de fusión con una cantidad limitada de retromezclado para impedir una distribución amplia del tiempo de residencia.
- La temperatura, el caudal, y la velocidad de mezcla del aparato de fusión así como el propio aparato de fusión se seleccionan para así prevenir una degradación sustancial del compuesto dihidroxi y del diaril carbonato activado.
- Los ejemplos de aparatos de fusión adecuados incluyen pero no están limitados a fusores de turbulencia de película delgada, fusores tubulares con camisa y agitación interna, por ejemplo discos o palas rotatorias, recipientes agitados con camisa, recipientes agitados con camisa y línea de recirculación con o sin intercambiador de calor, transportadores helicoidales con camisa, intercambiadores de calor multitubulares de dos fases, extrusores, y mezcladores estáticos de dos fases.
- En una realización se añaden dos o más compuestos dihidroxi en forma fundida al reactor. Se pueden añadir en forma de mezcla o en alimentaciones separadas. En una realización, una combinación de compuestos dihidroxi comprende bisfenol A y un segundo compuesto dihidroxi. El compuesto dihidroxi puede comprender hidroquinona.
- En una realización, el compuesto dihidroxi fundido se añade a un reactor agitado, opcionalmente con una línea de recirculación. El compuesto dihidroxi fundido se puede añadir al reactor de diferentes maneras (es decir, desde la parte superior del recipiente por caída libre hacia la mezcla de reacción líquida, a través de un tubo de inmersión en la mezcla de reacción líquida o por alimentación lateral por encima o por debajo de la superficie de la mezcla de reacción líquida). También son posibles combinaciones que comprenden al menos una de las realizaciones anteriores.
- El diaril carbonato activado también se puede añadir al reactor de diferentes maneras. En una realización, el diaril carbonato activado se puede añadir en forma de líquido al reactor desde un depósito de almacenamiento en el que se mantiene el diaril carbonato activado en estado líquido. En otra realización, el diaril carbonato activado se puede

añadir en forma de sólido. En otra realización más, el diaril carbonato activado se puede pre-fundir en un aparato de fusión similar al contemplado para la fusión de los compuestos dihidroxi.

5 Está contemplado que el catalizador se pueda añadir con o sin el diaril carbonato activado. Los ejemplos no limitantes de los modos de adición son mediante inyección directa de una solución catalizadora en un disolvente en la línea, la adición por separado al sistema de formulación, o la adición con un compuesto dihidroxi.

10 La polimerización en estado fundido del policarbonato por lo general se consigue en uno o más reactores y una o más fases. Una primera fase de polimerización supone la mezcla de los monómeros en un primer reactor para formular una composición polimérica deseada y una relación molar objetivo. En una realización, se puede usar un reactor continuo de tanque agitado (CTSR) para proporcionar un alto grado de mezcla y una relación más uniforme de la composición. Las temperaturas del uno o más reactores se pueden conseguir mediante intercambio de calor con serpentines o camisas calefactoras internos, externos, o internos y externos. Las temperaturas de trabajo de los reactores pueden ser inferiores o iguales a 200 °C. Con el uso de una tapa calefactora, se puede conseguir una  
15 distribución de temperaturas sustancialmente uniforme a lo largo de todo el reactor.

20 La Figura 3 ilustra un diseño esquemático para los métodos desvelados en el presente documento en los que están presentes múltiples reactores. En la Figura 3, el monómero y el catalizador se añaden de forma continua al reactor R1 (aquí, un CTSR). R1 por lo general trabaja próximo a presión atmosférica y a temperaturas de 150 °C aproximadamente a 190 °C aproximadamente. Por lo general, el tiempo de residencia medio en R1 es de 30 a 120 minutos. El efluente de R1 a continuación se introduce en un segundo reactor continuo de tanque agitado (R2).

25 R2 por lo general trabaja a un intervalo de presiones de 10 kPa aproximadamente a 20 kPa aproximadamente (de 100 milibares (mbar) aproximadamente a 200 mbar aproximadamente) y a temperaturas de 170 °C aproximadamente a 200 °C aproximadamente. El tiempo de residencia medio por lo general es de 30 minutos aproximadamente. En estas condiciones, el metilsalicilato se retira del medio de reacción en forma de vapor, permitiendo el progreso de reacción por desplazamiento de equilibrio químico. El efluente R2 se bombea en un extrusor reactivo en el que la polimerización se completa por desvolatilización total de los subproductos tales como el metilsalicilato. El análisis dinámico de las disparidades en los pesos moleculares presentado en la Figura 2  
30 determinó que la causa probable de la variación estequiométrica estaba localizada en R1 pero no en R2. R1 comprendía una tapa de reactor no calefactora en la que la temperatura de la tapa estaba por debajo de la temperatura de fusión de uno de los compuestos dihidroxi en más de 5 °C, mientras que R2 era una tapa de reactor no calefactora en la que la temperatura de la tapa y del espacio abierto era superior a la temperatura de fusión del compuesto(s) dihidroxi.  
35

40 En una realización, el compuesto dihidroxi comprende hidroquinona, que por lo general tiene una temperatura de fusión de 175 °C aproximadamente y bisfenol A, que por lo general tiene una temperatura de fusión de 156 °C aproximadamente. Si la temperatura de trabajo de R1 es de 150 °C aproximadamente a 190 °C aproximadamente como se ha indicado anteriormente, la hidroquinona puede tener una presión de vapor relevante en R1. Esto no es un problema con el bisfenol A debido a que el bisfenol A tiene una temperatura de fusión inferior y la presión de vapor es más pequeña (es decir, inferior). Como consecuencia, es probable que la hidroquinona se pueda depositar y acumularse sobre la tapa del reactor en R1, si la tapa no se calienta, y pueda volver a caer a la mezcla de reacción, ajustando así la velocidad de cambio del peso molecular a la relación molar del diaril carbonato activado y provocando un pico en el peso molecular del monómero en R1 como se ilustra en la Figura 2.  
45

50 La Figura 5 ilustra que el uso de un diseño de tapa modificada (por ejemplo, una tapa calefactora (es decir, con camisa)) puede proporcionar una distribución de temperaturas más uniforme a lo largo del reactor. La Figura 5 ilustra además que la temperatura de fusión y la presión de vapor del diaril carbonato activado y del compuesto dihidroxi contribuye a la temperatura de trabajo del reactor, que a su vez contribuye a la temperatura del espacio abierto en el reactor localizado entre la mezcla de reacción y la tapa. Los vapores, tales como los vapores de hidroquinona, que entran en contacto con una superficie más fría sin una tapa calefactora se acumularán y se volverán a depositar en la mezcla de reacción, provocando así un pico en el peso molecular medido. En una realización, la tapa calefactora puede comprender una entrada para recibir el mismo suministro del líquido caliente que la camisa del reactor. En otra realización, la tapa calefactora se puede calentar con un suministro del líquido caliente diferente que la camisa del reactor. En otra realización más, la tapa calefactora se puede calentar mediante una combinación del mismo suministro del líquido caliente para la camisa del reactor y un suministro del líquido caliente diferente. La tapa del reactor se puede calentar o se puede aislar para mantener la temperatura de la superficie de la tapa del reactor que está expuesta a los vapores hasta una temperatura en el intervalo de 5 °C aproximadamente por debajo del punto de fusión del monómero con la temperatura de fusión más elevada usado en la reacción de polimerización a 15 °C aproximadamente por encima del punto de fusión del monómero con la temperatura de fusión más elevada usado en la reacción de polimerización.  
60

65 La Figura 5 también ilustra la reducción en la variación del peso molecular que se puede obtener al utilizar una tapa calefactora de un reactor como se describe en el presente documento. La Figura 5 presenta tanto la variación del peso molecular en un proceso que usa una tapa no calefactora como la variación del peso molecular en un proceso que usa una tapa calefactora. Como se puede observar en la Figura 5, el proceso que usa una tapa calefactora

presenta un peso molecular más constante (es decir, una menor variación en el peso molecular) y la tapa no calefactora presenta un peso molecular variable en la que las condiciones del proceso para ambos eran idénticas y se mantuvieron constantes.

5 Los métodos y los policarbonatos se ilustran adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

### Ejemplos

10 Se realizaron una serie de experimentos para determinar si la causa de la variación estequiométrica observada en la Figura 2 estaba localizada en R1 o en R2. El diaril carbonato activado era BMSC y el compuesto dihidroxi comprendía una combinación de bisfenol A e hidroquinona, en la que el bisfenol A estaba presente al 70 % molar y la hidroquinona estaba presente al 30 % molar. De forma sorprendente se descubrió que la causa de la variación estequiométrica observada en la Figura 2 estaba localizada en R1. Se realizaron una serie de experimentos en los que la velocidad de cambio del par del extrusor (es decir, la velocidad de cambio del peso molecular del producto final) no estaba controlada en R1 o en R2 ("Desconocido 1" y "Desconocido 2" en la Figura 6). Las diferencias entre las velocidades de cambio en el par entre R1 y R2 se deben a las diferencias en el tiempo de transición desde cada uno de esos reactores al extrusor del polímero (es decir, en donde se prepara el producto final). Durante estos experimentos con la velocidad de cambio "desconocida", se observaron picos de pesos moleculares similares a los ilustrados en la Figura 2. Se realizó otra serie de experimentos en los que se varió la velocidad de cambio del peso molecular del producto final. En un grupo de ejemplos, se llevó a cabo una variación controlada de la relación molar en el primer reactor de fase (R1) ("para el cambio en R1" en la Figura 6) y en otro grupo de ejemplos, se llevó a cabo una variación controlada de la relación molar en el segundo reactor de fase (R2) ("para el cambio en R2" en la Figura 6). Los resultados de estos experimentos se ilustran en la Figura 6 en los que las velocidades de cambio del par durante los acontecimientos desconocidos descritos del incremento repentino del peso molecular se solapan con la velocidad de cambio del par cuando los cambios de la relación molar estaban originados y controlados en R1 o en R2. Los datos de las velocidades de cambio desconocidas, cuando se solapan con los datos de las velocidades de cambio controladas en R1 y R2, se corresponden más estrechamente con los datos representados para el cambio en R1. Como se puede observar en la Figura 6, las velocidades de cambio del par de dos alteraciones de relaciones molares desconocidas son similares a la velocidad de cambio del par cuando se inicia un cambio controlado en R1. Esto indica que la causa de la variación del peso molecular se produce en R1.

A continuación se realizó un análisis de los datos presentados en la Figura 6. En particular, se completó una comparación estadística para las pendientes de los cambios de velocidad en la Figura 6 correspondientes a los cambios de la relación molar en R1, los cambios de la relación molar en R2, y los picos de peso molecular repentinos que eran desconocidos. Los resultados de estos experimentos se ilustran en la Figura 7, en la que se demuestra que no había diferencias estadísticas significativas (por ejemplo,  $p = 0,447$ ) entre la velocidad media de cambio en el par de las variaciones de peso molecular desconocido y la velocidad de cambio en el par cuando la relación molar se modificó en R1. La Figura 7 además muestra que había una diferencia estadística significativa (por ejemplo,  $p = 0$ ) entre los casos de peso molecular desconocido y los originados en R2. La Figura 7 además demuestra que la causa de las variaciones en la relación molar estaba localizada en R1 en lugar de en R2. Los experimentos ilustrados en la Figura 6 y la Figura 7 no comprendían una tapa calefactora en R1 o en R2, pero la temperatura del espacio abierto y de la tapa era superior que la temperatura de fusión del compuesto(s) dihidroxi en R2.

45 Se realizaron una serie de experimentos adicionales que compararon la estabilidad del peso molecular en el producto final antes y después de la implementación de la tapa calefactora del reactor. La Tabla 1 a continuación ilustra las condiciones de trabajo del reactor sin la tapa calefactora, mientras que la Tabla 2 ilustra las condiciones de trabajo del reactor con la tapa calefactora. Como se puede observar en las Tablas 1 y 2, las temperaturas, el nivel, y la agitación en revoluciones por minuto (RPM) de R1 se mantuvieron constantes en cada experimento. La Figura 5 ilustra las diferencias observadas entre las tapas calefactoras del reactor frente a las tapas no calefactoras del reactor.

Tabla 1: Condiciones de reacción para una tapa no calefactora

	Media	Desviación Estándar
R1 Temperatura	190	0,37
R1 Nivel	50	0,31
R1 Agitación RPM	650	0,76

55 Tabla 2: Condiciones de reacción para una tapa calefactora

	Media	Desviación Estándar
R1 Temperatura	190	0,25
R1 Nivel	50	0,23
R1 Agitación RPM	650	0,78

5 Como se puede observar en la Figura 5 y en las Tablas 3 y 4, la tapa calefactora proporciona una distribución de peso molecular más uniforme, mientras que la tapa no calefactora proporciona una distribución de pesos moleculares muy variable ilustrada por los numerosos picos y valles observados para el diseño de tapa sin modificar. Las Tablas 3 y 4 resumen los valores del peso molecular medidos que están representados en la Figura 5, que ilustran las desviaciones estándar de cada serie y muestran la reducción en la variabilidad del peso molecular después de que la tapa del reactor se hubiera modificado.

Tabla 3: Observaciones del peso molecular con el diseño de tapa sin modificar

Muestra nº	Peso molecular (Daltons)
1	64513
2	61144
3	61949
4	54562
5	66777
6	61112
7	61113
8	60204
9	62747
10	62405
11	63171
12	59942
13	67212
14	68670
15	70360
16	70991
17	68752
18	64854
19	63769
20	66083
21	69458
Media	64735
Desviación Estándar	3467

10

Tabla 4: Observaciones del peso molecular con el diseño de tapa modificada

Muestra nº	Peso molecular (Daltons)
1	61495
2	62323
3	60316
4	61097
5	61340
6	61150
7	61232
8	60796
9	61593
10	60285
11	59758
12	59210
13	59516
Media	60778
Desviación Estándar	907

15

La Figura 5 ilustra que al incrementar la temperatura en la tapa del reactor (por ejemplo, suministrando una tapa calefactora o una tapa calefactora y aislada) y mantener la temperatura aproximadamente  $-5^{\circ}\text{C}$  del punto de fusión del monómero con la temperatura de fusión más elevada usado en la reacción, el peso molecular puede ser consistente (menos variable). Una tapa calefactora o calefactora y aislada de un reactor mejora la calidad del polímero producido al evitar la degradación y la descoloración del material acumulado e incrementa la estabilidad del

peso molecular en el producto final puesto que se evita la modificación del estequiometría.

5 Las formas singulares "un", "una", "el" y "la" incluyen los referentes plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. A menos que se defina lo contrario, los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado entendido habitualmente por el experto en la materia a la que pertenece esta invención. El modificador "aproximadamente" usado en relación con una cantidad incluye el valor indicado y tiene el significado dictado por el contexto (por ejemplo, incluye el grado de error asociado a la medición de la cantidad particular). Los términos "frontal", "posterior", "inferior", y/o "superior" se usan en el presente documento, a menos que se indique lo contrario, únicamente para comodidad de la descripción, y no están limitados a cualquier posición u orientación espacial. Los extremos de todos los intervalos que se refieren al mismo componente o propiedad son inclusivos y se pueden combinar de forma independiente (por ejemplo, intervalos de "menos o igual al 25 % en peso, más en particular, del 5 % en peso aproximadamente al 20 % en peso aproximadamente", incluye los extremos y todos los valores intermedios de los intervalos "del 5 % en peso aproximadamente al 25 % en peso aproximadamente", etc.). El sufijo "(s)" como se usa en el presente documento está previsto que incluya tanto el singular como el plural del término que modifica, incluyendo así al menos uno de sus términos (por ejemplo, el colorante(s) incluye al menos un colorante).

20 "Opcional" u "opcionalmente" significa que el acontecimiento o circunstancia descrito a continuación puede o puede no producirse, y que la descripción incluye casos en los que el acontecimiento se produce y casos en los que no se produce. Los compuestos se describen usando la nomenclatura convencional. Por ejemplo, cualquier posición no sustituida con cualquier grupo indicado se entiende que tiene su valencia ocupada por un enlace tal como se indica, o un átomo de hidrógeno. Un guion ("-") que no está entre dos letras o símbolos se usa para indicar un punto de unión para un sustituyente. Por ejemplo, -CHO está unido a través del carbono del grupo carbonilo. Todas las patentes, solicitudes de patente, y otras referencias citadas se incorporan en su totalidad en el presente documento por referencia. No obstante, si un término de la presente solicitud contradijese o entrase en conflicto con un término de la referencia incorporada, el término de la presente solicitud tiene preferencia sobre el término en conflicto de la referencia incorporada.

30 Aunque se han expuesto realizaciones típicas con fines ilustrativos, las descripciones anteriores no se deben considerar como una limitación del alcance del presente documento. Por consiguiente, al experto en la materia se le pueden ocurrir diversas modificaciones, adaptaciones, y alternativas sin apartarse del espíritu y alcance de la presente invención.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método de fabricación de un policarbonato, que comprende:

5 hacer reaccionar monómeros que comprenden un diaril carbonato activado y un compuesto dihidroxi a una temperatura de reacción en un reactor para formar una mezcla de reacción;  
en donde el reactor comprende una tapa calefactora y un espacio abierto entre la tapa y la mezcla de reacción;  
en donde el compuesto dihidroxi comprende una presión de vapor superior o igual a 0,01 kPa a la temperatura  
de reacción; y  
10 en donde la temperatura del espacio abierto en el reactor es superior o igual a la temperatura de fusión del monómero que tiene la temperatura de fusión más elevada, y/o en donde la temperatura de la tapa es superior o igual a la temperatura de fusión del monómero que tiene la temperatura de fusión más elevada.

2. Un método de fabricación de un policarbonato, que comprende:

15 hacer reaccionar monómeros que comprenden un diaril carbonato activado y un compuesto dihidroxi a una temperatura de reacción en un reactor para formar una mezcla de reacción;  
en donde el reactor comprende una tapa calefactora y un espacio abierto entre la tapa y la mezcla de reacción;  
en donde el compuesto dihidroxi comprende una presión de vapor superior o igual a 0,01 kPa a la temperatura  
de reacción;  
20 en donde la temperatura del espacio abierto en el reactor es inferior a la temperatura de fusión del monómero que tiene la temperatura de fusión más elevada; y  
en donde la temperatura de la tapa es superior o igual a la temperatura de fusión del monómero que tiene la temperatura de fusión más elevada.

3. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el monómero que tiene la temperatura de fusión más elevada es el compuesto dihidroxi.

4. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto dihidroxi comprende hidroquinona.

5. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto dihidroxi comprende una combinación de hidroquinona y bisfenol A.

6. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el diaril carbonato activado comprende bismetilsalicil carbonato.

7. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la tapa del reactor está aislada.

40

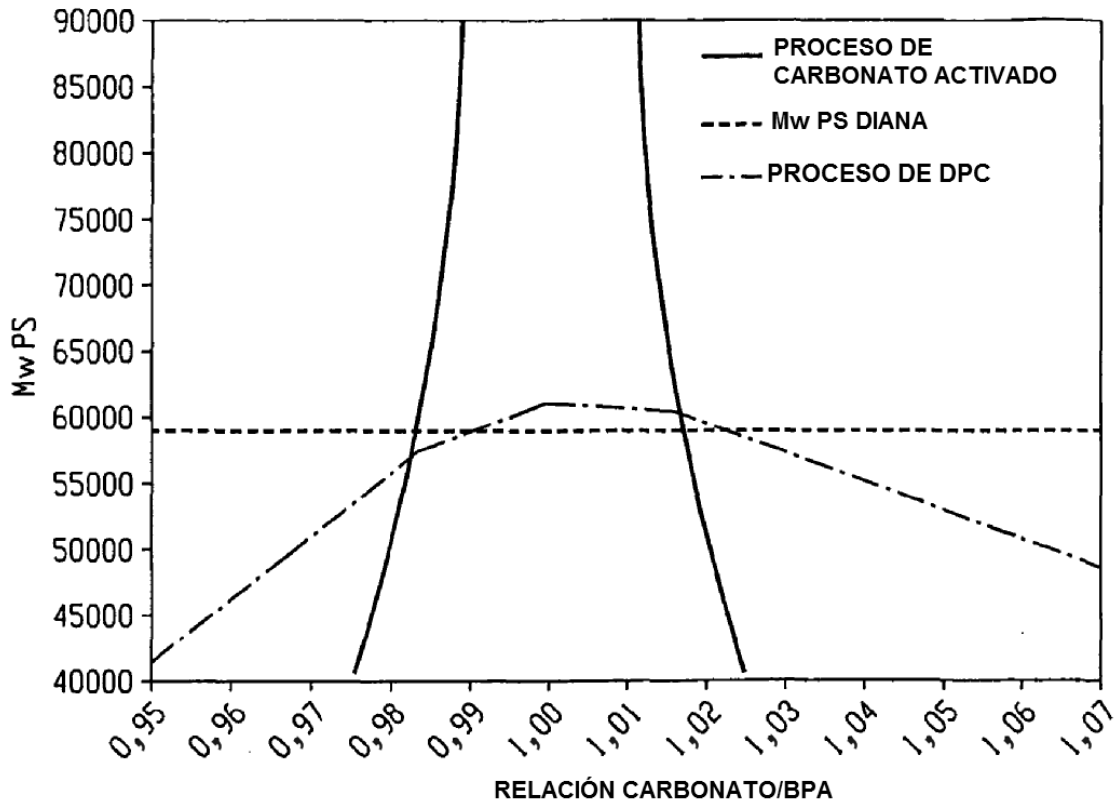


Fig. 1

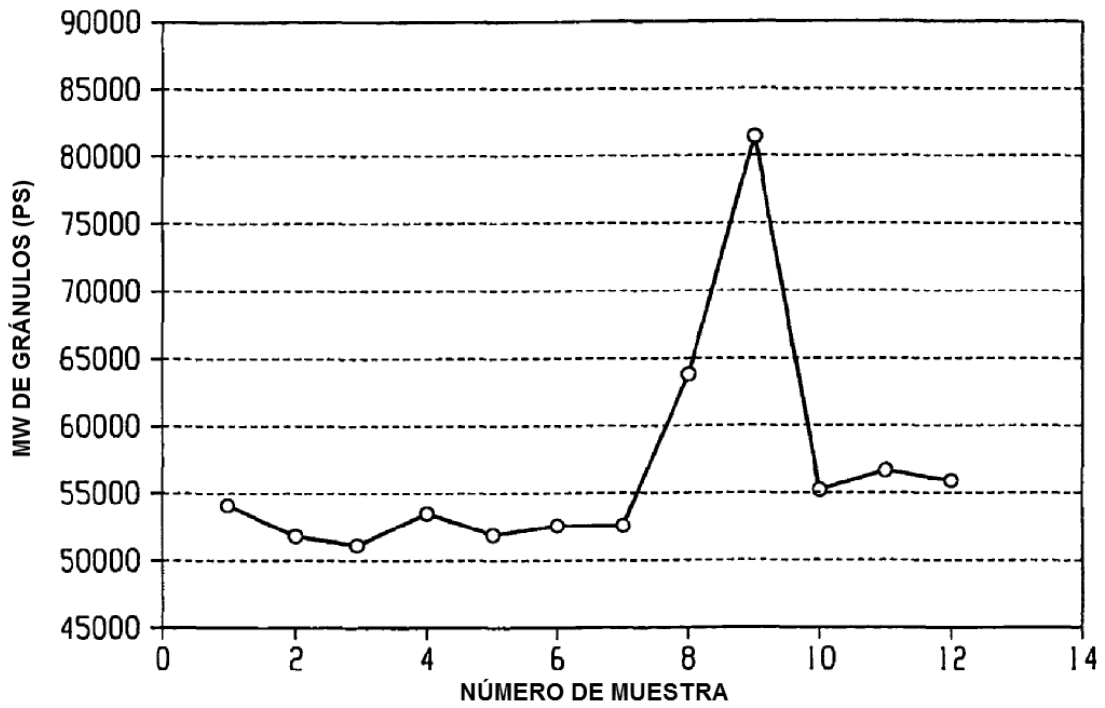


Fig. 2

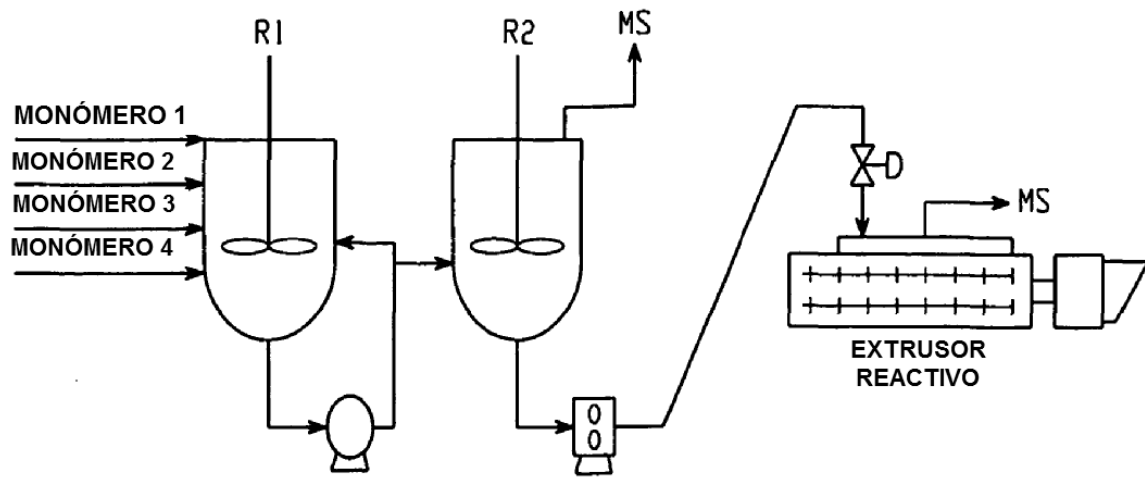


Fig. 3

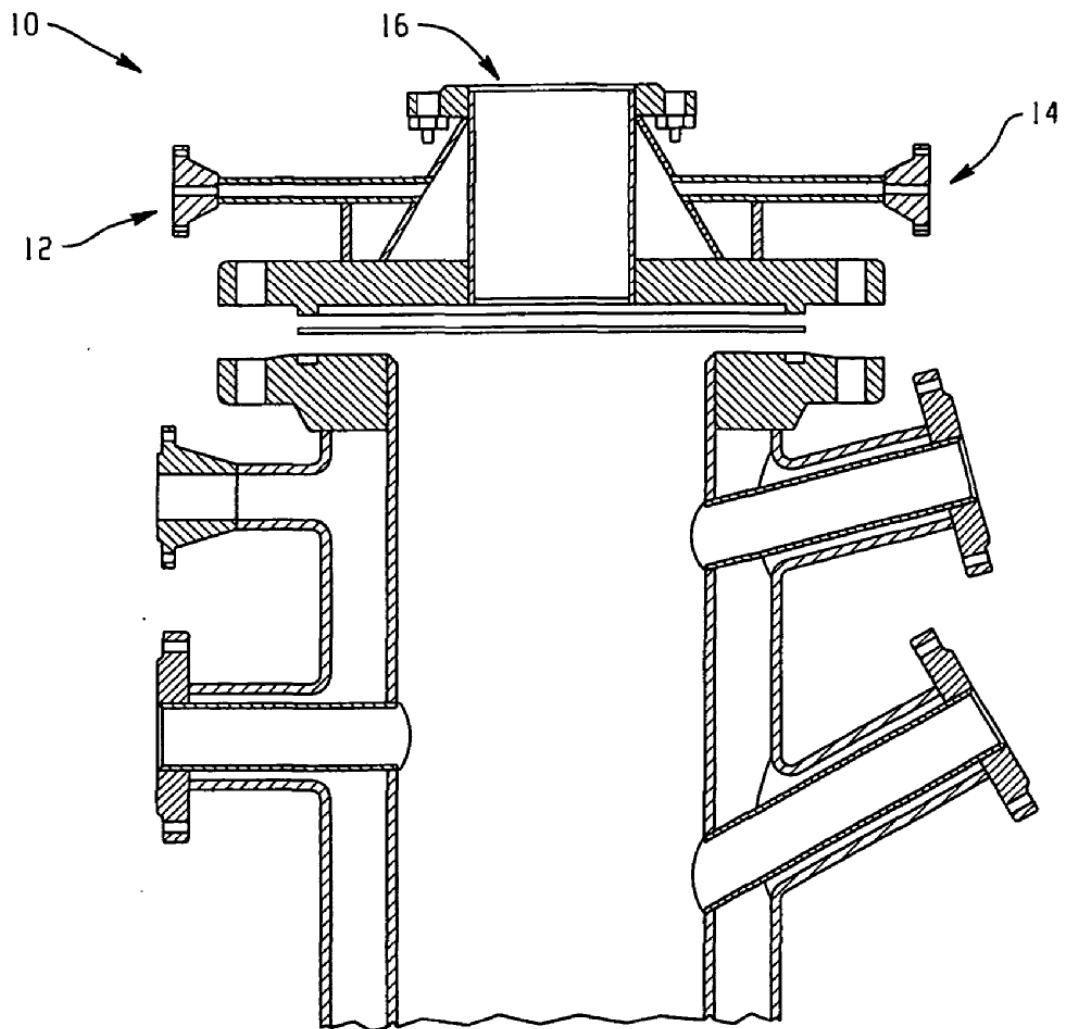


Fig. 4



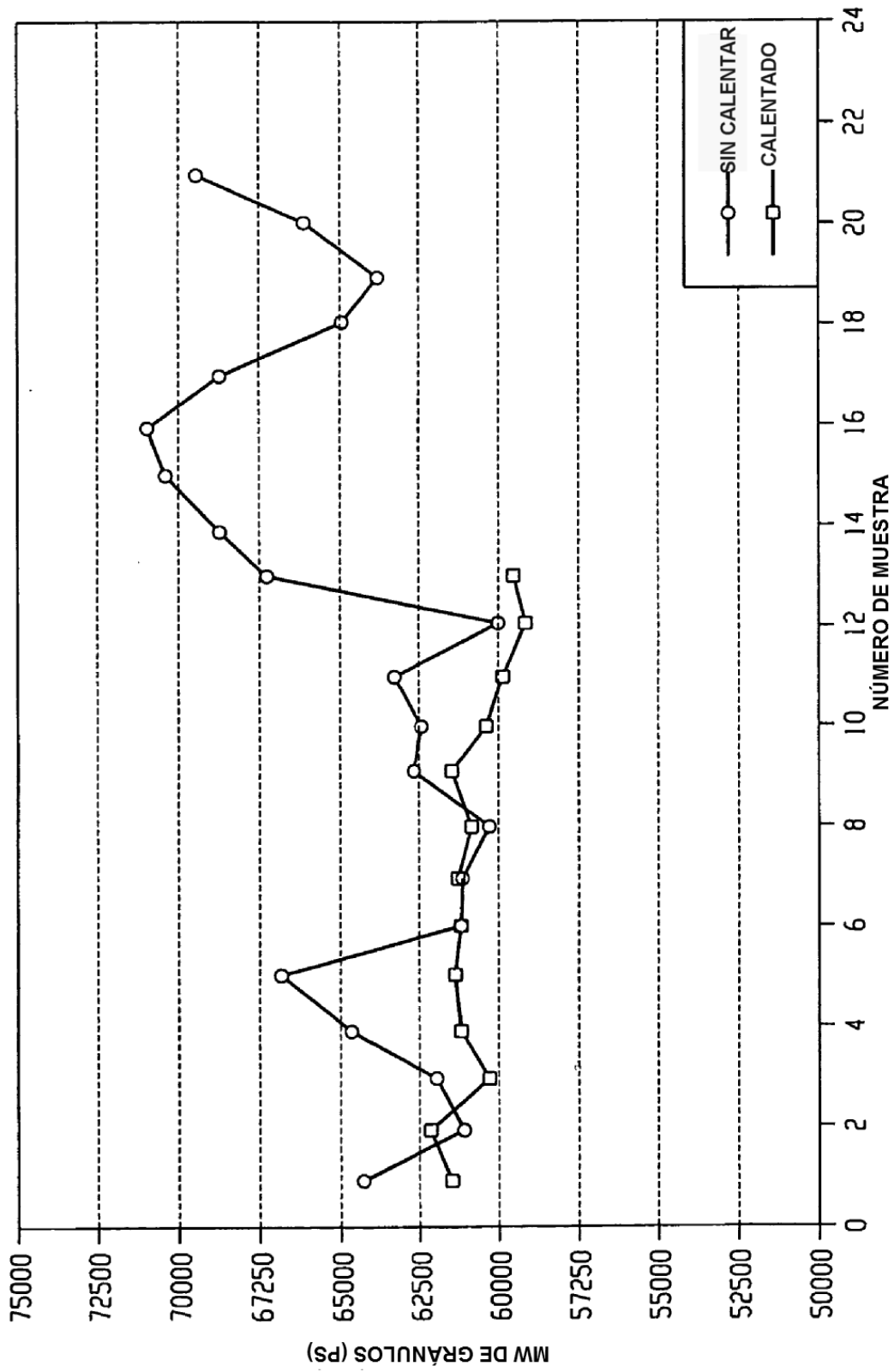


Fig. 5

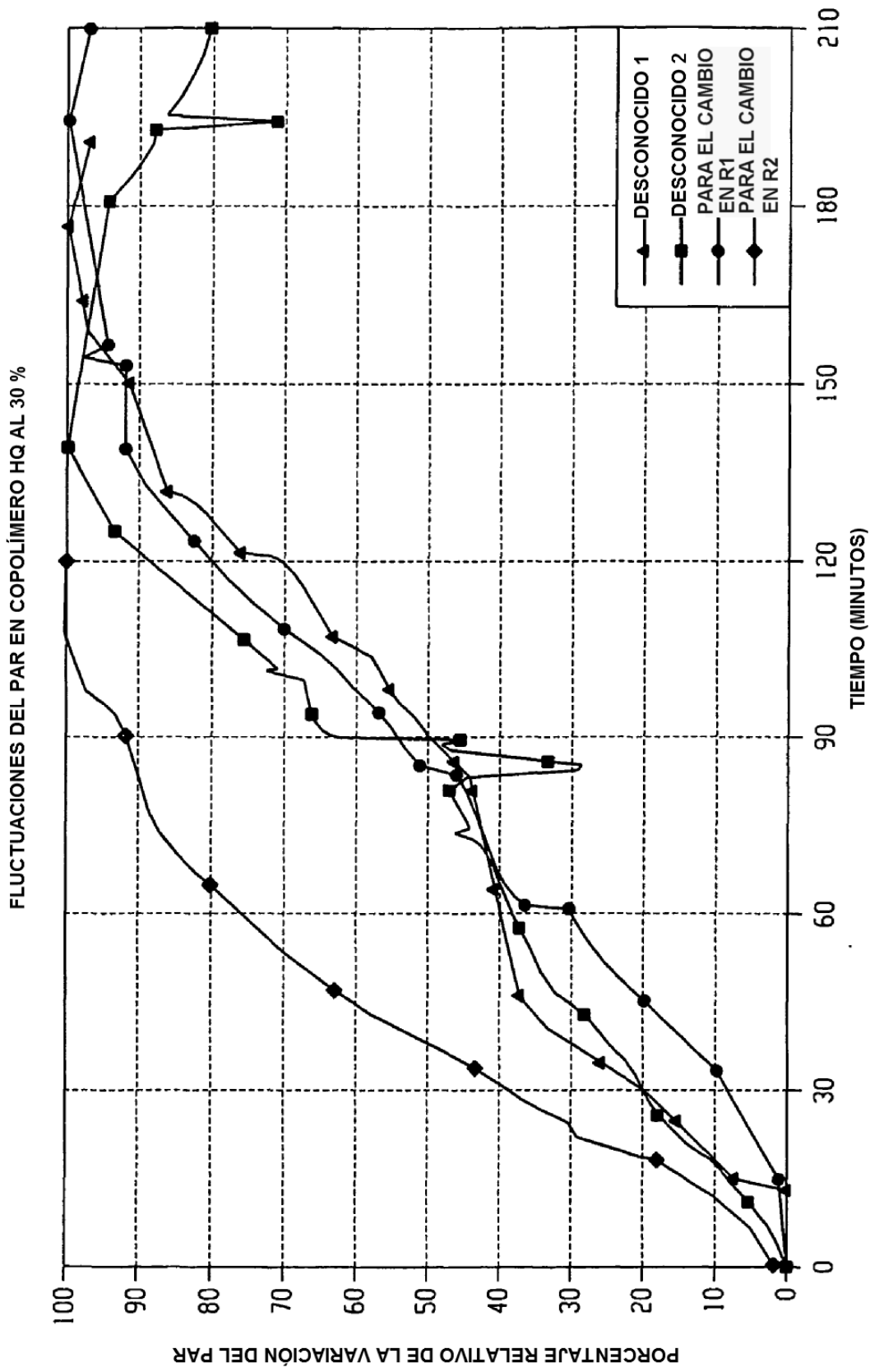


Fig. 6

REPRESENTACIONES DE CAJA DE R1 - DESCONOCIDOS  
(LAS MEDIAS ESTÁN INDICADAS POR CÍRCULOS SÓLIDOS)

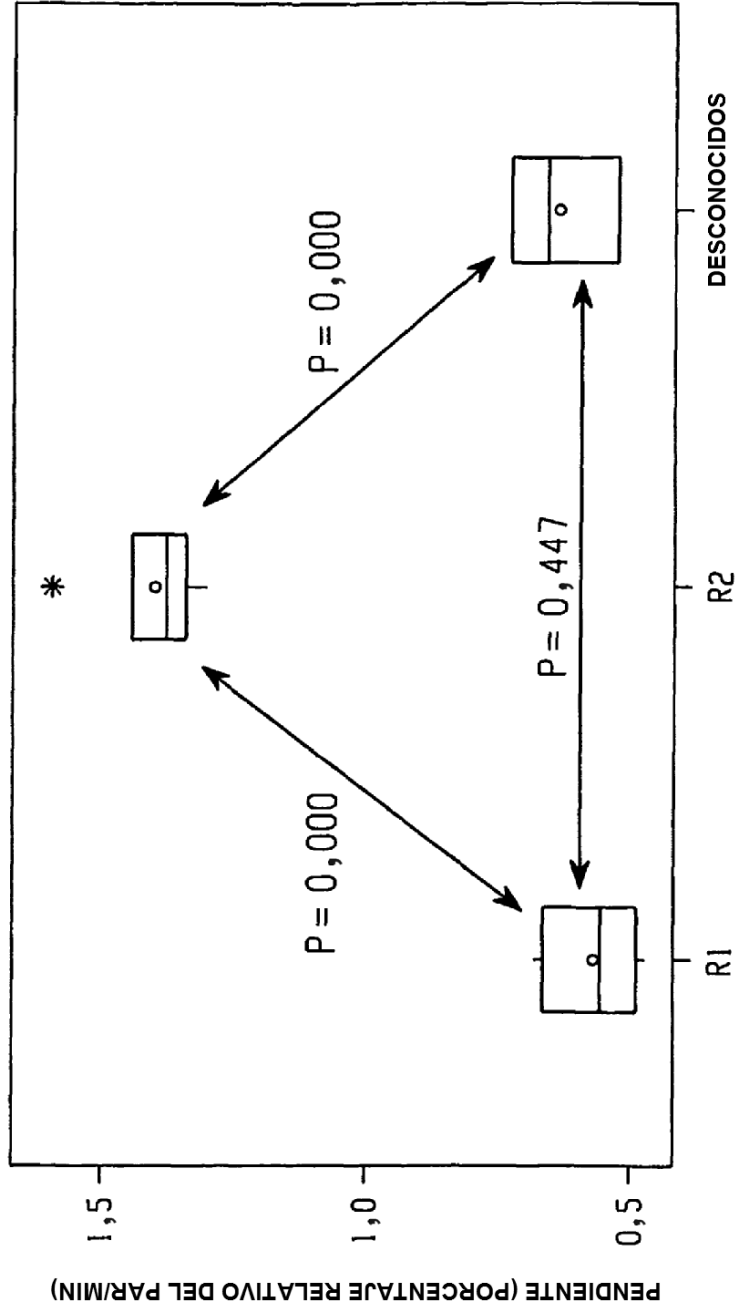
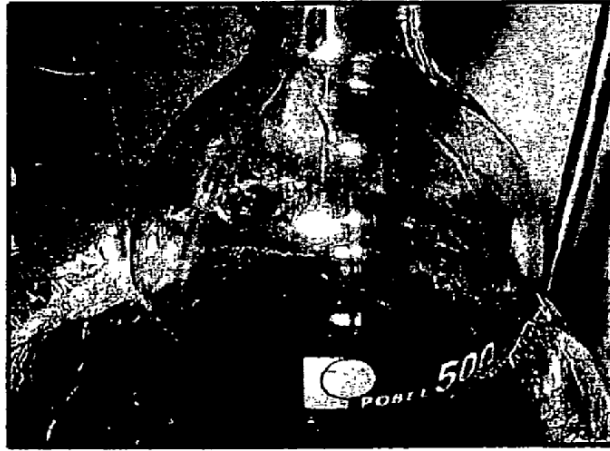
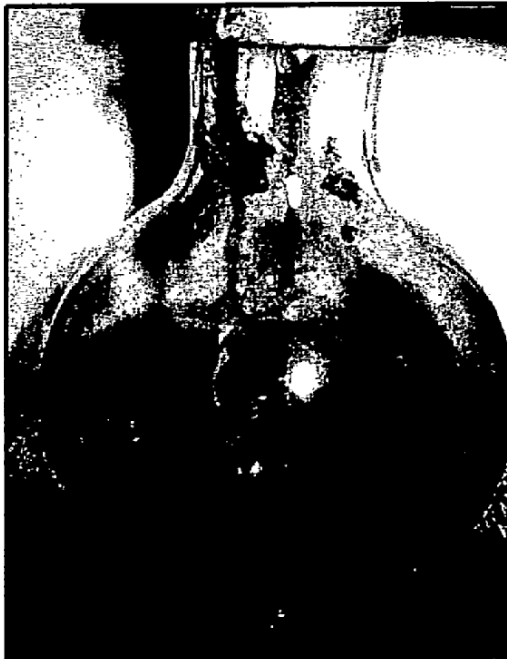


Fig. 7



*Fig. 8*



*Fig. 9*