

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 561 552**

51 Int. Cl.:

C08G 64/06 (2006.01)

C08G 64/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2011 E 11710223 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.12.2015 EP 2552995**

54 Título: **Policarbonato fusionado con envejecimiento térmico mejorado**

30 Prioridad:

01.04.2010 WO PCT/CN2010/000422

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

26.02.2016

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**KONRAD, STEPHAN;
HÄHNSEN, HEINRICH;
KÖHLER, KARL-HEINZ;
HAGEN, TORSTEN;
BUTS, MARC;
KOCH, DANIEL y
GULDENTOPS, FRANK**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 561 552 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

Policarbonato fusionado con envejecimiento térmico mejorado

La invención se refiere a un procedimiento continuo de transesterificación en estado fundido para la preparación de un policarbonato que presenta una amarillez reducida posterior de los moldeos producidos a partir del envejecimiento térmico con otras propiedades ópticas igualmente buenas del policarbonato durante el procesamiento, el policarbonato se prepara a partir de bisfenoles y carbonato de difenilo mediante el procedimiento de transesterificación en la masa fundida, referido a continuación como "policarbonato fusionado".

El policarbonato no sólo se distingue por sus buenas propiedades mecánicas, sino, entre otras cosas, también por una elevada transparencia e intensidad de color. Una posibilidad para evaluar la intensidad del color es el llamado índice de amarillez (IA), que caracteriza el grado de amarillez del material. Para el policarbonato de alta calidad, una característica importante de calidad es un bajo valor de IA. Las aplicaciones del policarbonato en base a bisfenol A (BPA) se extienden en un amplio intervalo de temperatura de -100 °C a aproximadamente +135 °C. En particular, en el caso del envejecimiento térmico, es decir, en el almacenamiento de los moldeos a temperaturas elevadas de uso de > 100 °C durante extensos periodos de semanas o meses en aire, el policarbonato exhibe la llamada amarillez posterior con el aumento de temperatura, es decir, un aumento en el valor de IA con el tiempo. A continuación, la posterior amarillez (ΔIA) se concibe como la diferencia en el grado de amarillez de un moldeo tras el envejecimiento térmico a 135 °C en aire, medido como el valor de IA en el cuerpo convencional según la norma ASTM D-1925, en comparación con el grado de amarillez (como valor de IA) de un moldeo reciente de moldeo por inyección. Es de considerable importancia un bajo valor de IA tanto en la preparación como en su posterior uso. Para las aplicaciones de color críticas de policarbonato, es por lo tanto deseable no sólo para producir moldeos de policarbonato que presentan bajos valores iniciales de IA sino más bien para lograr una pequeña amarillez posterior posible durante el uso posterior en condiciones de envejecimiento térmico. La amarillez posterior se produce, por ejemplo, en caso de pantallas de difusión de luz de policarbonato que, en función del tamaño y la forma, se exponen a cargas térmicas continuas superiores a 100 °C. Para tales aplicaciones, se requiere un material cuyas propiedades ópticas permanecen prácticamente inalteradas en un elevado nivel y cuyas propiedades disminuyen lo mínimo posible durante el tiempo de operación.

El policarbonato puede prepararse por diversos procedimientos. En primer lugar, el policarbonato preparado por el procedimiento de polimerización interfacial (PPI) ha adquirido importancia industrial. El segundo procedimiento utilizado es el procedimiento de policarbonato en estado fundido (PPF). El policarbonato que se prepara por el llamado procedimiento de transesterificación en estado fundido, también se refiere como un procedimiento de fusión, a partir de carbonatos orgánicos, tales como, por ejemplo, carbonatos de diarilo, y bisfenoles sin uso de disolventes adicionales en la masa fundida, está siendo cada vez más importante económicamente y es por lo tanto un material adecuado para numerosos campos de uso.

Se conoce y se describe la preparación de policarbonatos aromáticos mediante el procedimiento de transesterificación en estado fundido, por ejemplo, en "Schnell", *Chemistry and Physics of Polycarbonates*, Polymer Reviews, vol. 9, Interscience Publishers, Nueva York, Londres, Sidney 1964, en D.C. Prevorsek, B.T. Debona e Y. Kersten, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Moristown, Nueva Jersey 07960, "Synthesis of Poly(ester)carbonate Copolymers" en Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, vol. 19, 75-90 (1980), en D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, N. Nouvertne, BAYER AG, "Polycarbonates" en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 11, segunda edición, 1988, páginas 648-718 y por último en Dr. U. Grigo, K. Kircher y P.R. Müller "Polycarbonate" en Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch [Plastics Handbook], volumen 3/1, Polycarbonate, Polyester, Celluloseester [Polycarbonates, polyacetals, polyester, cellulose esters], Carl Hanser Verlag, Munich, Viena 1992, páginas 117-299.

En comparación con el PC preparado por el procedimiento de PPI, el policarbonato (PC) preparado por el procedimiento de PPF conocido de la técnica anterior presenta, entre otras cosas, el inconveniente de una mayor amarillez posterior. Esto es evidente, por ejemplo, en el documento JP 08 183847 A. En este caso, el cambio del índice de amarillez (IA) después de que se hayan almacenado los moldeos producidos a partir de policarbonato fusionado a 160 °C y durante un periodo de 30 días (720 horas) es más de 14 unidades de IA. Sin embargo, la presente solicitud abierta a inspección pública no proporciona información alguna sobre las características que influyen la amarillez en el envejecimiento térmico. El documento EP 622 418 A2 desvela asimismo la pronunciada amarillez posterior de policarbonatos fusionados tras el envejecimiento térmico, pero la presente solicitud abierta a inspección pública, también proporciona al experto en la materia sin información alguna el modo en el que él puede influir en el envejecimiento térmico.

Un inconveniente adicional del procedimiento de PPF en comparación con el procedimiento de PPI es el contenido más elevado de grupos OH terminales que tienen policarbonatos preparados por el procedimiento de PPF. No ha habido por tanto una carencia de intentos en reducir el contenido del grupo OH terminal en policarbonatos fusionados. El documento WO 03/048230 A1 describe la reducción de los grupos OH fenólicos terminales en la preparación de PPF mediante la adición de los llamados reactivos de recubrimiento. Con la ayuda de tales reactivos, el contenido de los grupos OH fenólicos terminales libres puede reducirse después o durante la reacción de polimerización mediante el procedimiento de PPF. Los reactivos de recubrimiento son, por ejemplo, (carbonato de

bismetilsalicilo) BMSC, que representa un carbonato de difenilo activado (DPC), u otros carbonatos de diarilo activados.

5 El uso de reactivos de recubrimiento presenta una pluralidad de inconvenientes para el procedimiento de PPF, tal como el esfuerzo adicional en la preparación del PPF; los costos adicionales para la preparación de reactivos de recubrimiento; los colores iniciales más pobres, la estabilidad con respecto a hidrólisis más pobre y estabilidad térmica más pobre del policarbonato preparado por medio de reactivos de recubrimiento (véase, por ejemplo, el documento US 7482423 B2). Además, el uso de reactivos de recubrimiento suprime el aumento en el peso molecular, no deseado para numerosas aplicaciones.

10 El documento EP 1 141 082 B1 desvela la preparación de un policarbonato fusionado que presenta un color natural mejorado por el uso de catalizadores específicos, productos que presentan menos ramas y que presentan menos grupos OH terminales formantes. Sin embargo, el presente documento proporciona al experto en la materia sin información alguna la amarillez posterior por envejecimiento térmico y sobre cómo él puede cambiar las propiedades con respecto al envejecimiento térmico.

15 Otra posibilidad para minimizar la amarillez posterior es el uso de estabilizadores térmicos. Tales estabilizadores térmicos suprimen la oxidación de los grupos OH fenólicos terminales (véase, por ejemplo, H. Zweifel, *Plastic additives handbook*, 5ª edición). Por consiguiente, por ejemplo, el documento JP 10-025339 A describe un policarbonato fusionado que presenta muy poca amarillez posterior, designado como ΔIA, tras el envejecimiento térmico a 140 °C en 240 horas, a pesar de los contenidos relativamente elevados del grupo OH terminal de 180 mg/kg; no obstante, los aditivos que actúan como estabilizadores de envejecimiento (por ejemplo Irganox 1076) se utilizan en la preparación de los mismos. El uso de estabilizadores térmicos significa un coste adicional en la preparación de PPF y en última instancia resulta en sólo un retraso del envejecimiento térmico, habiéndose utilizado los estabilizadores como sustancias de sacrificio.

20

Sin embargo, los contenidos excesivamente bajos de los grupos OH fenólicos son un obstáculo para el aumento del peso molecular, como se describe en el documento EP 1 004 609 B1. En otras palabras, si los contenidos del grupo OH terminal son demasiado bajos, el peso molecular deseado no puede conseguirse.

25

Se sabe, además, que los policarbonatos preparados por el procedimiento de PPF presentan las llamadas especies de ramificación inherentes. Estas especies de ramificación inherentes (también referidas como especies de ramificación tipo Fries) se forman como resultado de transposiciones de Fries y reacciones posteriores durante el procedimiento de preparación. Las estructuras de ramificación inherentes en el PPF presentan el inconveniente de que confieren un color más pobre (amarillo) en el PPF. Las especies de ramificación inherentes en el PPF son, por tanto, no deseadas o se desean para mantener el contenido de las especies de ramificación tipo Fries en el PPF lo más bajo posible.

30

Con el fin de obtener contenidos de especies de ramificación tipo Fries en el PPF que se encuentran lo más bajo posible, se requiere que los tiempos de residencia sean en general lo más breves posibles en la preparación del PPF. Por otra parte, los tiempos de residencia breves dan lugar a un resultado en un pobre aumento en el peso molecular. Por lo tanto, hasta la fecha, de forma simultánea, no ha sido posible optimizar en una medida suficiente los parámetros deseados del producto final de PPF, tales como el peso molecular suficientemente elevado, los bajos contenidos del grupo OH terminal, la escasa amarillez posterior y el bajo contenido de las especies de ramificación tipo Fries.

35

40 Los documentos US 2003/027973 A1 y US 2004/068087 A1 desvelan la preparación de policarbonatos fusionados que presentan una baja cantidad de especies de ramificación tipo Fries.

Los procedimientos por lote para la preparación de un policarbonato fusionado que presenta bajos valores de OH fenólico se conocen de los documentos US 6.291.630 B1 y GB 1 097 058 A.

45 La técnica anterior no desvela ningún policarbonato preparado mediante el procedimiento de transesterificación en estado fundido a partir de difenoles y carbonato de difenilo, con un peso molecular que es suficientemente elevado para numerosas aplicaciones, y con escasa amarillez posterior.

Por lo tanto, un objeto de la invención era la provisión de un policarbonato aromático preparado por el procedimiento de policondensación en estado fundido, que presenta un peso molecular suficiente P_m de ≥ 18000 g/mol, de difenoles y carbonato de difenilo sin uso de sustancias adicionales para el recubrimiento, que se distinguen por la escasa amarillez posterior inferior a 5 unidades del índice de amarillez IA, preferentemente inferior a 3 unidades de IA, tras el almacenamiento térmico de los moldeos a temperaturas de 135 °C en 1000 horas.

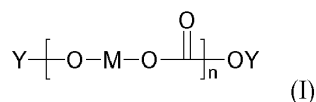
50

Sorprendentemente, se ha descubierto recientemente que tal policarbonato se obtiene por reacción de difenoles con carbonato de difenilo en presencia de uno o más catalizadores, preferentemente de catalizadores de fosfonio o amonio, en condiciones de reacción definidas que corresponden a ciertas combinaciones de los parámetros de reacción de temperatura, presión y tiempo de reacción, en particular en la fase de policondensación. En estas condiciones de reacción definidas según la invención, los policarbonatos aromáticos que se forman no sólo tienen un bajo contenido del grupo OH terminal inferior a 150 mg/kg, preferentemente de ≤ 120 mg/kg y en particular

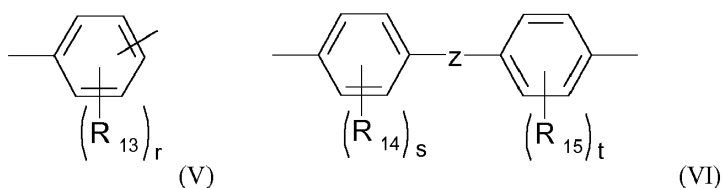
55

preferentemente ≤ 100 mg/kg, sino preferentemente al menos 1 mg/kg, pero también sólo bajos contenidos de especies de ramificación tipo Fries de ≤ 2500 mg/kg, preferentemente ≤ 2000 mg/kg, en particular preferentemente ≤ 1500 mg/kg y en especial preferentemente ≤ 1000 mg/kg.

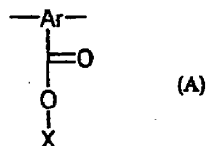
- 5 Por consiguiente, la invención se refiere a un procedimiento continuo de transesterificación en estado fundido para la preparación de policarbonatos que presentan un peso molecular promedio ponderal Pm de ≥ 18000 g/mol, y un contenido de grupo OH terminal inferior a 150 mg/kg, y contienen unidades estructurales de fórmula (I)



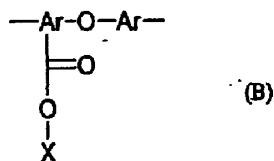
- 10 en la que el corchete designa unidades estructurales repetitivas,
M es Ar o un compuesto polifuncional A, B, C y un compuesto D,
Ar puede ser un compuesto que se representa por la fórmula (V) o (VI)



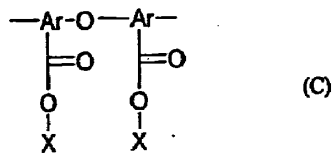
- 15 en la que
Z es alquilideno C₁ a C₈ o cicloalquilideno C₅ a C₁₂, S, SO₂ o un enlace simple,
R₁₃, R₁₄, R₁₅ independientemente los unos de los otros, son un radical alquilo C₁ a C₈ sustituido o no sustituido, preferentemente un fenilo sustituido o no sustituido, un metilo, un propilo, un etilo, un butilo, Cl o Br,
n representa 0, 1 o 2,
r, s, t, independientemente los unos de los otros, pueden ser 0, 1, 2 o 3,
el compuesto polifuncional A es un compuesto de fórmula



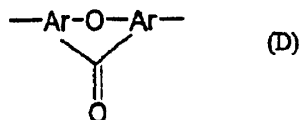
- 20 el compuesto polifuncional B es un compuesto de fórmula



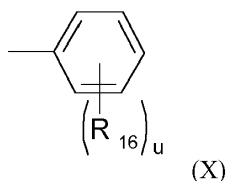
el compuesto polifuncional C es un compuesto de fórmula



el compuesto D es un compuesto de fórmula



- 25 Y es H o un compuesto de fórmula (X)



en la que

R₁₆ idéntico o diferente es H, alquilo C₁ a C₂₀, C₆H₅ o C(CH₃)₂C₆H₅, y u puede ser 0, 1, 2 o 3,

5 X es Y o -[MOCOO]_n-Y, M e Y presentan los significados mencionados previamente;

y la suma de los compuestos polifuncionales A, B, C y D es ≥ 5 mg/kg y ≤ 2500 mg/kg, caracterizado porque:

10 a) se hacen reaccionar difenoles aromáticos y carbonato de difenilo en presencia de uno o más catalizadores, preferentemente compuestos de fosfonio o amonio, en una primera etapa del procedimiento a temperaturas comprendidas entre 160 °C y 280 °C y a presiones comprendidas entre 250 mbar y 30 mbar en un procedimiento opcionalmente de etapas múltiples con la eliminación de fenol para obtener carbonatos aromáticos oligoméricos que presentan masas molares P_m inferiores a 10000 g/mol, y porque

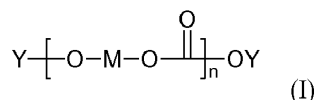
15 b) en una segunda etapa del procedimiento, se hacen reaccionar los carbonatos aromáticos oligoméricos preparados en a) a temperaturas comprendidas entre 260 °C y 310 °C y a presiones comprendidas entre 10 mbar y 0,5 mbar en un procedimiento opcionalmente de etapas múltiples con la eliminación de fenol durante un tiempo de residencia en esta segunda etapa del procedimiento de al menos 400 minutos en total, preferentemente al menos 500 minutos, para obtener un policarbonato de peso molecular superior que presenta masas molares P_m ≥ 18000 g/mol.

20 Los policarbonatos obtenidos mediante el procedimiento según la invención presentan un peso molecular promedio ponderal P_m de ≥ 18000 g/mol y un contenido de grupo OH terminal inferior a 150 mg/kg, tienen preferentemente de ≤ 120 mg/kg y en particular preferentemente ≤ 100 mg/kg y contenidos de especies de ramificación tipo Fries de al menos 5 mg/kg y ≤ 2500 mg/kg, preferentemente ≤ 2000 mg/kg, en particular preferentemente ≤ 1500 mg/kg y en especial preferentemente ≤ 1000 mg/kg. Estos han reducido posteriormente la amarillez inferior a 5, preferentemente inferior a 3, unidades del índice de amarillez de envejecimiento térmico en aire a 135 °C durante un periodo de 1000 horas.

25 Para realizar el procedimiento según la invención, por ejemplo, puede utilizarse una planta concebida como se describe en el documento WO 02/077067 A. La síntesis del policarbonato se lleva a cabo por transesterificación de carbonatos de diarilo con compuestos de dihidroxiarilo en presencia de compuestos de onio cuaternario, un oligocarbonato se prepara en una pluralidad de etapas en evaporador con temperaturas que aumentan escalonadamente y presiones que disminuyen escalonadamente y se someten a condensación en uno o dos reactores de alta viscosidad conectados en serie, a temperaturas de aumento adicionales y presiones que disminuyen para obtener el policarbonato.

El bisfenol utilizado puede contener fenoles monoméricos, preferentemente fenol, como un componente secundario. El policarbonato también puede prepararse por condensación de oligómeros de carbonato, que contienen hidroxilo y/o grupos carbonato terminales, y carbonatos de diarilo y bisfenoles adecuados.

35 Los oligómeros de carbonato preferentes se describen por la fórmula (I), con un peso molecular promedio ponderal P_m de hasta 10000 [g/mol].



en la que Y es H o un radical arilo no sustituido o sustituido.

40 Los carbonatos de diario adecuados en el contexto de la invención son ésteres diarílicos C₆ a C₁₄, preferentemente los diésteres de fenol o de fenoles alquil- o aril-sustituídos, es decir, carbonato de difenilo, carbonato de dicresilo y carbonato de di-4-terc-butifenilo. Se prefiere el carbonato de difenilo.

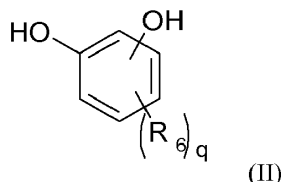
Los ésteres diarílicos C₆ a C₁₄ adecuados también incluyen ésteres diarílicos asimétricos que contienen dos sustituyentes de arilo diferentes. Se prefieren carbonato de cresil fenilo y carbonato de 4-terc-butifenil fenilo.

45 Los ésteres diarílicos adecuados incluyen también mezclas de más de un éster diarílico C₆ a C₁₄. Las mezclas preferentes son mezclas de carbonato de difenilo, carbonato de dicresilo y carbonato de di-4-terc-butifenilo.

En base a 1 mol de difenol, los carbonatos de diarilo pueden utilizarse en cantidades de 1,00 a 1,30 mol, en particular preferentemente en cantidades de 1,02 a 1,20 mol y más preferentemente en cantidades de 1,05 a 1,15

mol.

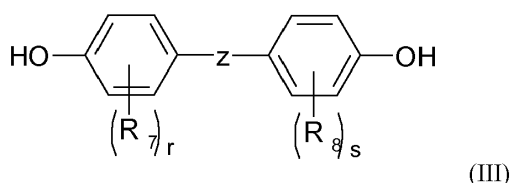
Los compuestos de dihidroxiarilo adecuados en el contexto de la invención son aquellos que corresponden a la fórmula (II):



5 en la que R_6 es un fenilo sustituido o no sustituido, un metilo, un propilo, un etilo, un butilo, Cl o Br y q representa 0, 1 o 2.

Los compuestos de dihidroxiarilo preferentes son 1,3-dihidroxiarilo, 1,4-dihidroxiarilo y 1,2-dihidroxiarilo.

10 Los compuestos de dihidroxiarilo adecuados en el contexto de la invención son aquellos que corresponden a la fórmula (III):



en la que Z es alquilideno C_1 a C_8 o cicloalquilideno C_5 a C_{12} , S, SO_2 o un enlace sencillo,

15 R_7 , R_8 , independientemente los unos de los otros, son un fenilo sustituido o no sustituido, un metilo, un propilo, un etilo, un butilo, Cl o Br y r, s, independientemente los unos de los otros, representan 0, 1 o 2.

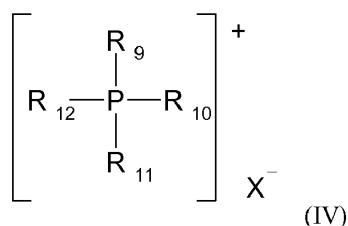
Los difenoles preferentes son 4,4'-dihidroxiarilo, 4,4'-dihidroxiarilo sulfuro, 1,1-bis(4-hidroxiarilo)ciclohexano, 1,2-bis(4-hidroxiarilo)benceno, 1,3-bis(4-hidroxiarilo)benceno, 1,4-bis(4-hidroxiarilo)benceno, bis(4-hidroxiarilo)metano, 2,2-bis(4-hidroxiarilo)propano, 2,4-bis(4-hidroxiarilo)-2-metilbutano, 2,2-bis(3-metil-4-hidroxiarilo)propano, 2,2-bis(3-cloro-4-hidroxiarilo)propano, bis(3,5-dimetil-4-hidroxiarilo)metano, 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxiarilo)propano, bis(3,5-dimetil-4-hidroxiarilo)sulfona, bis(4-hidroxiarilo)sulfona, 1,2-bis[2-(4-hidroxiarilo)isopropil]benceno, 1,3-bis[2-(4-hidroxiarilo)isopropil]benceno, 1,4-bis[2-(4-hidroxiarilo)isopropil]benceno, 1,1-bis(4-hidroxiarilo)-1-feniletano, 2,4-bis(4-hidroxiarilo)-2-metilbutano, 2,2-bis(3,5-dicloro-4-hidroxiarilo)propano, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxiarilo)propano, 1,1-bis(4-hidroxiarilo)-3,3,5-trimetilciclohexano.

25 Los difenoles más preferentes son 1,1-bis(4-hidroxiarilo)-1-feniletano, 2,2-bis(4-hidroxiarilo)propano, 4,4'-dihidroxiarilo, 1,1-bis(4-hidroxiarilo)-3,3,5-trimetilciclohexano, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxiarilo)propano y 1,3-bis[2-(4-hidroxiarilo)isopropil]benceno.

Los difenoles adecuados también incluyen mezclas de más de un difenol; un copolicarbonato para formarse de ese modo. Los componentes de mezcla más preferentes son 1,3-bis[2-(4-hidroxiarilo)isopropil]benceno, 1,1-bis(4-hidroxiarilo)-3,3,5-trimetilciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxiarilo)propano, 4,4'-dihidroxiarilo y 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxiarilo)propano.

Además, se puede añadir un agente de ramificación, tal como, por ejemplo, compuestos que contienen tres grupos OH fenólicos funcionales. La ramificación aumentaría el comportamiento de flujo no newtoniano. Los agentes de ramificación adecuados incluyen floroglucinol, 3,3-bis(3-metil-4-hidroxiarilo)-2-oxo-2,3-dihidroindol, 4,6-dimetil-2,4,6-tris(4-hidroxiarilo)heptano, 4,6-dimetil-2,4,6-tris(4-hidroxiarilo)heptano, 1,3,5-tris(4-hidroxiarilo)benceno, 1,1,1-tris(4-hidroxiarilo)etano, tris(4-hidroxiarilo)fenilmetano, 2,2-bis[4,4-bis(4-hidroxiarilo)ciclohexil]propano, 2,4-bis(4-hidroxiarilo)isopropilfenol, 2,6-bis(2-hidroxi-5'-metilbencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxiarilo)-2-(2,4-dihidroxiarilo)propano, hexaquis(4-(4-hidroxiarilo)isopropil)fenilortotereftalato, tetraquis(4-hidroxiarilo)metano, tetraquis(4-(4-hidroxiarilo)isopropil)fenoximetano, 1,4-bis((4',4''-dihidroxitrifeno)metil)benceno e isatinbisresol, pentaeritritol, ácido 2,4-dihidroxiarilo, ácido trimésico, ácido cianúrico.

40 Los catalizadores adecuados para la preparación de policarbonatos según la invención son, por ejemplo, aquellos de fórmula general (IV)



en la que

R_9 , R_{10} , R_{11} y R_{12} , independientemente los unos de los otros, pueden designar los mismos o diferentes alquilenos C_1 a C_{18} , arilos C_6 a C_{10} o cicloalquilos C_5 a C_6 y X^- puede representar un anión en el que el correspondiente par a base de ácido $H^+ + X^- \rightarrow HX$ tiene un pK_b de ≤ 11 .

Los catalizadores preferentes son el fluoruro de tetrafenilfosfonio, tetrafenilborato de tetrafenilfosfonio y fenolato de tetrafenilfosfonio. Se prefiere el fenolato de tetrafenilfosfonio. Las cantidades preferentes de catalizadores de sal de fosfonio son, por ejemplo, 10^{-2} a 10^{-8} mol por mol de difenol y las cantidades más preferentes de catalizador son 10^{-4} a 10^{-6} mol por mol de difenol. Opcionalmente, pueden utilizarse cocatalizadores además de la(s) sal(es) de fosfonio con el fin de aumentar la velocidad de la polimerización.

Tales cocatalizadores pueden ser, por ejemplo, sales de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como hidróxidos, alcóxidos y arilóxidos de litio, sodio y potasio, preferentemente hidróxido, alcóxido o sales de arilóxido de sodio. Los más preferentes son hidróxido de sodio y fenolato de sodio. Las cantidades del cocatalizador pueden estar, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 200 $\mu\text{g}/\text{kg}$, preferentemente 5 a 150 $\mu\text{g}/\text{kg}$ y más preferentemente 10 a 125 $\mu\text{g}/\text{kg}$, en base a cada caso en la masa del compuesto de dihidroxiarilo utilizado, calculadas respectivamente como sodio.

Preferentemente, no se utiliza cocatalizador alguno.

Las temperaturas durante el procedimiento completo se encuentran en general entre 160 y 330 °C, y las presiones entre 15 bar absoluta y 0,01 mbar absoluta.

Se selecciona un procedimiento continuo puesto que es ventajoso para la calidad del producto.

El procedimiento continuo según la invención se lleva a cabo preferentemente de manera tal que uno o más compuestos de dihidroxiarilo se someten a precondensación con carbonato de difenilo con el uso de al menos un catalizador y el peso molecular del producto final se aumenta al nivel deseado después de esta precondensación, separando el fenol formado, en una pluralidad de etapas en el evaporador de reacción posteriores, con temperaturas que aumentan de forma gradual y presiones que disminuyen de forma escalonada.

Los dispositivos, aparatos y reactores adecuados para las etapas individuales en el evaporador de reacción son, en función del transcurso del procedimiento, intercambiadores de calor, aparatos de destellos, separadores, columnas, evaporadores, recipientes y reactores de agitación y otros aparatos comercialmente disponibles que proporcionan el tiempo de residencia necesario a temperaturas y presiones seleccionadas. Los dispositivos seleccionados deben permitir la potencia térmica necesaria y deben concebirse de manera que sean adecuados para el continuo aumento de la viscosidad en estado fundido.

Todos los dispositivos se conectan entre sí a través de bombas, tuberías y válvulas. Las tuberías entre todas las instalaciones deben, por supuesto, ser lo más cortas posibles y el número de curvas en las tuberías debe ser lo más pequeño posible para evitar tiempos de residencia innecesariamente prolongados.

Para llevar a cabo el procedimiento mediante un procedimiento continuo según la invención, los reactivos pueden fusionarse entre sí o el(los) compuesto(s) de dihidroxiarilo sólido puede(n) disolverse en la masa fundida de carbonato de difenilo o en el carbonato de difenilo sólido o los carbonatos pueden disolverse en la masa fundida del(los) compuesto(s) de dihidroxiarilo o las dos materias primas se combinan como una masa fundida, preferentemente directamente desde la preparación. Los tiempos de residencia de las masas fundidas separadas de las materias primas, en particular las de la masa fundida del compuesto de dihidroxiarilo, se ajustan de manera que sean lo más breves posibles. Por otra parte, debido al punto de fusión reducido de la mezcla de materias primas en comparación con las materias primas individuales, la mezcla fusionada puede extenderse durante un largo tiempo de residencia a temperaturas proporcionalmente más bajas sin reducciones en la calidad.

En lo sucesivo, el(los) catalizador(es), preferentemente disuelto(s) en un disolvente adecuado, tal como, por ejemplo, fenol, se mezcla(n) y la masa fundida se calienta a temperatura de reacción.

La realización particularmente preferente del procedimiento según la invención, en la que, por ejemplo, se hacen reaccionar entre sí 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A, BPA) y carbonato de difenilo (DPC) para obtener un policarbonato, puede describirse a continuación a modo de ejemplo pero no con el fin de imponer una limitación: la temperatura de reacción al inicio de la presente realización particularmente preferente es de 180 a 220 °C,

preferentemente 190 a 210 °C, en particular preferentemente 190 °C. En caso de tiempos de residencia de 15 a 100 min, preferentemente 30 a 90 min, el equilibrio de reacción se ajusta sin eliminar el compuesto de hidroxiarilo formado. La reacción puede llevarse a cabo a presión atmosférica pero, por razones técnicas, también a presión superatmosférica. La presión preferente en plantas industriales es 2 a 15 bar absoluta.

- 5 Se puede añadir una pequeña cantidad de ≤ 30 % en peso de fenol a bisfenol A.

La mezcla fusionada se despresuriza en una primera cámara de vacío cuya presión se ajusta a 100 a 400 mbar, preferentemente a 150 a 300 mbar, y directamente se calienta posteriormente en un dispositivo adecuado a la misma presión de vuelta a la temperatura de entrada. En el procedimiento de despresurización, se vaporiza el compuesto de hidroxiarilo resultante con monómeros aún presentes. La temperatura de fondo es de aproximadamente 190 °C y la temperatura superior de la cámara de vacío aproximadamente 170 °C. Tras un tiempo de residencia de 5 a 70 min en un receptor de fondo, opcionalmente con la circulación de la bomba a la misma presión y a la misma temperatura, la mezcla de reacción se despresuriza en una segunda cámara de vacío cuya presión es de 50 a 200 mbar, preferentemente 70 a 150 mbar, y directamente después se calienta en un dispositivo adecuado a la misma presión a una temperatura de 190 a 250 °C, preferentemente 210 a 240 °C.

15 También, en este caso, se vaporiza el compuesto de hidroxiarilo resultante con monómeros aún presentes. Tras un tiempo de residencia de 5 a 85 minutos en un receptor de fondo, opcionalmente con la circulación de la bomba, a la misma presión y a la misma temperatura, la mezcla de reacción se despresuriza en una tercera cámara de vacío cuya presión es de 30 a 150 mbar, preferentemente 40 a 120 mbar, y directamente después se calienta en un dispositivo adecuado a la misma presión a una temperatura de 220 a 290 °C, preferentemente 230 a 280 °C.

20 También, en este caso, se vaporiza el compuesto de hidroxiarilo resultante con monómeros aún presentes. Tras un tiempo de residencia de 5 a 100 minutos en un receptor de fondo, opcionalmente con la circulación de la bomba a la misma presión y a la misma temperatura, la mezcla de reacción se despresuriza en una cámara de vacío adicional cuya presión es de 5 a 100 mbar, preferentemente 15 a 100 mbar, en particular preferentemente 20 a 80 mbar, y directamente después se calienta en un dispositivo adecuado a la misma presión a una temperatura de 250 a 300 °C, preferentemente 260 a 290 °C, en particular preferentemente 260 a 280 °C. También, en este caso, se vaporiza el compuesto de hidroxiarilo resultante con monómeros aún presentes.

El número de estas etapas, en el presente caso 4 a modo de ejemplo, puede variar entre 2 y 6. Las temperaturas y las presiones deben adaptarse proporcionalmente al cambiar el número de etapas, con el fin de obtener resultados comparables. La viscosidad relativa del carbonato oligomérico que se consigue tras la última etapa es entre 1,04 y 1,20, preferentemente entre 1,05 y 1,15, en particular preferentemente entre 1,06 y 1,12.

Para la preparación del policarbonato según la invención, el oligocarbonato producido así se transporta, tras un tiempo de residencia de 5 a 100 min a un receptor de fondo, opcionalmente con la circulación de la bomba a la misma presión y a la misma temperatura que en el último flash/etapa de evaporador, en un reactor de alta viscosidad que se configura, por ejemplo, como un reactor de disco o Discage y se somete a una condensación adicional de 250 a 310 °C, preferentemente 250 a 290 °C, en particular preferentemente 250 a 280 °C, a presiones de 1 a 15 mbar, preferentemente 2 a 10 mbar, durante tiempos de residencia de 150 a 350 min, preferentemente 200 a 300 min. El producto alcanza una viscosidad relativa de 1,12 a 1,28, preferentemente 1,13 a 1,26, en particular preferentemente 1,13 a 1,24.

La masa fundida que deja el presente reactor se lleva a la viscosidad final deseada o el peso molecular final en un reactor de disco o Discage adicional. Las temperaturas son 270 a 330 °C, preferentemente 280 a 320 °C, en particular preferentemente 280 a 310 °C, la presión es 0,01 a 3 mbar, preferentemente 0,2 a 2 mbar, con tiempos de residencia de 150 a 300 minutos, preferentemente 200 a 270 minutos. Las viscosidades relativas se ajustan al nivel requerido para el uso previsto y son 1,18 a 1,40, preferentemente 1,18 a 1,37, en particular preferentemente 1,18 a 1,35.

45 El policarbonato obtenido así contiene menos de 150 mg/kg, preferentemente menos de 120 mg/kg, en particular preferentemente menos de 100 mg/kg, de grupos OH terminales, en base a todos los grupos terminales de policarbonato, y presentan contenidos de especies de ramificación tipo Fries de > 5 mg/kg y ≤ 2500 mg/kg, preferentemente ≤ 2000 mg/kg, en particular preferentemente ≤ 1500 mg/kg y en especial preferentemente ≤ 1500 mg/kg.

50 La función de los dos reactores de alta viscosidad también se puede combinar en un único reactor de alta viscosidad.

Los vapores de todas las etapas del procedimiento se descargan inmediatamente, se recogen y se tratan. El presente tratamiento final se efectúa por regla general por destilación con el fin de conseguir un alto grado de pureza de las sustancias recuperadas. Esto se puede efectuar, por ejemplo, según el documento DE-A 10 100 404. La recuperación y el aislamiento del fenol eliminado en forma ultrapura son evidentes desde el punto de vista económico y ecológico. El fenol puede utilizarse directamente para la preparación de un compuesto de dihidroxiarilo o de un carbonato de diarilo.

Los reactores de disco o Discage se distinguen porque proporcionan un área superficial muy grande, renovada continuamente en vacío con tiempos de residencia extensos. La forma geométrica de los reactores de disco o de Discage se adaptará a las viscosidades de fusión de los productos.

5 Por ejemplo, son adecuados los reactores descritos en los documentos DE 44 47 422 C2 y EP-A 1 253 163 o los reactores de doble tornillo descritos en el documento WO-A 99/28 370.

La realización particularmente preferente descrita previamente del procedimiento según la invención también se puede aplicar a la reacción de compuestos de dihidroxiarilo distintos a 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A, BPA). Pueden ser necesarias adaptaciones de los ajustes de temperatura y presión en las etapas individuales del procedimiento.

10 Los oligocarbonatos, incluidos los de muy bajo peso molecular, y los policarbonatos preparados se transportan por regla general por medio de bombas de engranajes, tornillos de diseños muy diferentes o bombas de desplazamiento de un diseño específico.

15 Los materiales particularmente adecuados para la producción de los aparatos, reactores, tuberías, bombas y accesorios son de acero inoxidable del tipo Cr Ni (Mo) 18/10, tal como, por ejemplo, 1,4571 o 1,4541 (Stahlschlüssel 2001, editorial: Stahlschlüssel Wegst GmbH, Th-Heuss-Strasse 36, D-71672 Marbach) y aleaciones en base a Ni del tipo C, tales como, por ejemplo, 2,4605 o 2,4610 (Stahlschlüssel 2001, editorial: Stahlschlüssel Wegst GmbH, Th-Heuss-Strasse 36, D-71.672 Marbach). Los aceros inoxidables se utilizan para procesar temperaturas de aproximadamente 290 °C y las aleaciones en base a Ni a temperaturas de procedimiento superiores a aproximadamente 290 °C.

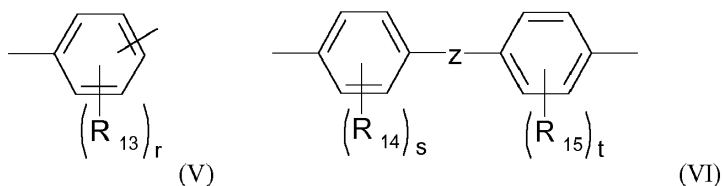
20 Los parámetros sustanciales del procedimiento, tales como la relación de carbonato de difenilo con respecto al compuesto de dihidroxiarilo al inicio del procedimiento, la presión, la temperatura y el tiempo de residencia, deben seleccionarse en la planta total antes del reactor de finalización o fin de modo que, antes de la entrada de la masa fundida de reacción en el reactor de finalización o de fin, se prepara un peso molecular suficiente para su uso previsto del producto y se consiguen ciertos contenidos del grupo OH terminal.

25 El peso molecular final es sustancialmente dependiente de la temperatura de salida seleccionada del reactor, la presión y la concentración del grupo OH terminal. Por lo tanto, estas condiciones deben seleccionarse en el penúltimo reactor con el fin de ser capaz de preparar el producto final deseado.

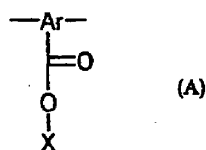
Los policarbonatos fusionados obtenidos por el procedimiento según la invención se caracterizan por la fórmula general (I)



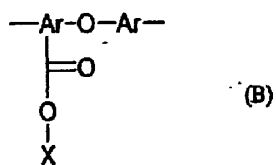
en la que el corchete designa las unidades estructurales repetitivas, M representa Ar o un compuesto polifuncional A, B, C y un compuesto D, Ar puede ser un compuesto que se representa por la fórmula (V) o (VI), preferentemente (VI)



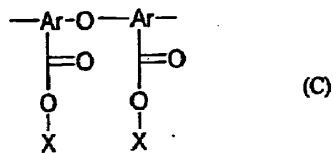
35 en la que
 Z es alquilideno C₁ a C₈ o cicloalquilideno C₅ a C₁₂, S, SO₂ o un enlace sencillo,
 R₁₃, R₁₄, R₁₅ independientemente los unos de los otros, son un radical alquilo C₁ a C₈ sustituido o no sustituido, preferentemente un fenilo sustituido o no sustituido, un metilo, un propilo, un etilo, un butilo, Cl o Br, y
 r, s, t, independientemente los unos de los otros, representan 0, 1 o 2,
 40 el compuesto polifuncional A es un compuesto de fórmula



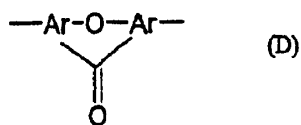
el compuesto polifuncional B es un compuesto de fórmula



el compuesto polifuncional C es un compuesto de fórmula

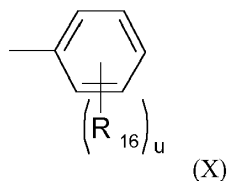


el compuesto D es un compuesto de fórmula



5

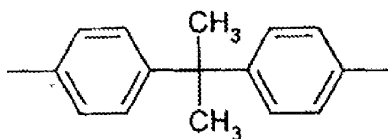
y la suma de los compuestos polifuncionales A, B, C y D es ≥ 5 mg/kg y ≤ 2500 mg/kg, preferentemente ≤ 2000 mg/kg, en particular preferentemente ≤ 1500 mg/kg y en especial preferentemente ≤ 1000 mg/kg, Y es H o un compuesto de fórmula (X)



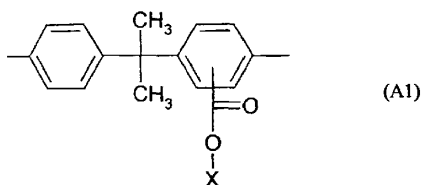
10 en la que
 R_{16} idéntico o diferente es H, alquilo C_1 a C_{20} , C_6H_5 o $C(CH_3)_2C_6H_5$, y
 u puede ser 0, 1, 2 o 3,
 X es Y o $-[MOCOO]_n-Y$, M e Y presentan los significados previamente mencionados.

15 El policarbonato obtenido por el procedimiento según la invención puede tener un peso molecular promedio P_m , determinado por cromatografía de permeación en gel, de 18000 y 80000, preferentemente de 18000 a 60000 y más preferentemente 18000 a 40000.

Preferentemente, Ar tiene el siguiente significado:

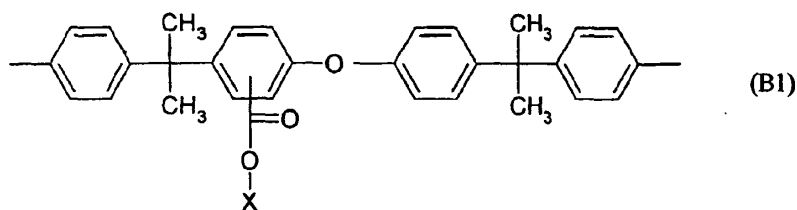


Preferentemente, el compuesto polifuncional A es el compuesto A1:

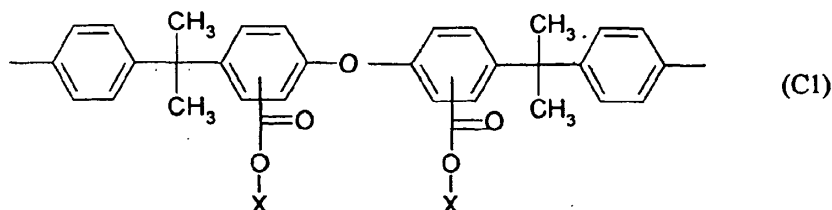


20

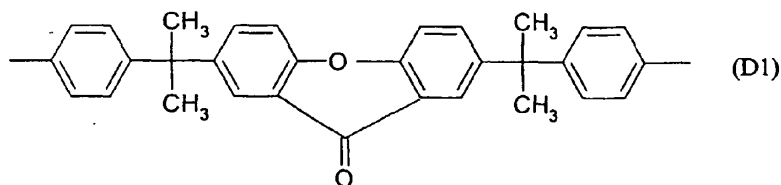
Preferentemente, el compuesto B es el compuesto B1:



Preferentemente, el compuesto polifuncional C es el compuesto C1:



5 En los compuestos A1, B1 y C1, X tiene el significado mencionado previamente. Preferentemente, el compuesto D es el compuesto D1:



Las proporciones de los componentes A1 a D1 se presentan en total en cantidades de ≥ 5 mg/kg y ≤ 2500 mg/kg, preferentemente ≤ 2000 mg/kg, en particular preferentemente ≤ 1500 mg/kg y en especial preferentemente ≤ 1000 mg/kg en el policarbonato fusionado.

10 La suma de los componentes A, B, C y D en el contexto de la invención se concibe como especies de ramificación tipo Fries, incluso si el compuesto D o D1 es bifuncional y por lo tanto no una especie de ramificación en el sentido real.

15 Los policarbonatos obtenidos por el procedimiento según la invención pueden utilizarse solos o como una mezcla con los aditivos habituales de polímeros, materiales de relleno inorgánicos y orgánicos adicionales y materiales de refuerzo y/u otros polímeros mezclados y para la producción de moldeos. Los ejemplos de aditivos habituales son: agentes de desmoldeo, estabilizadores, antioxidantes, retardadores de llama, colorantes, pigmentos, agentes antiestáticos, agentes de nucleación, agentes antigoteo, absorbentes de UV, desactivadores de metal, depuradores de peróxido, coestabilizadores, plastificantes y modificadores de impacto. Estos aditivos se añaden opcionalmente en cantidades habituales conocidas por la literatura, se utilizan preferentemente en cantidades de 10 ppm -40 % en peso y en particular preferentemente de 50 ppm a 15 % en peso, en base a la composición total.

25 Los ejemplos de posibles constituyentes poliméricos son: terpolímeros de estireno/acrilonitrilo (SAN), terpolímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno (ABS), polimetacrilato de metilo (PMMA), poliolefinas fluoradas (PTFE), sulfuro de polifenileno (PPS), poliolefinas, tales como polietileno, polipropileno y gomas de etileno/propileno, resinas epoxi, poliésteres, tales como tereftalato de polibutileno (PBT), tereftalato de polietileno (PET), policiclohexanodimetanol (PCT), copoliésteres de etilenglicol y ácido ciclohexanodimetanoltereftálico en la relación de 1:4 de dos constituyentes (PCTG), copoliésteres de etilenglicol y ácido ciclohexanodimetanoltereftálico en la relación de 4:1 de dos constituyentes (PETG) y otros policarbonatos producidos por el procedimiento de interfase y mezclas que tienen los componentes mencionados previamente.

30 El policarbonato obtenido por el procedimiento según la invención puede utilizarse en una cantidad de, preferentemente, 5 a 95 % en peso, en particular preferentemente 10 a 90 % en peso y más preferentemente 20 a 80 % en peso, en base a la masa de la composición. Los constituyentes poliméricos adicionales pueden presentarse en una cantidad de, preferentemente, 1 a 60 % en peso, en particular preferentemente 1 a 40 % en peso y más preferentemente 2 a 30 % en peso, en base a la masa de la composición.

35 Las composiciones pueden contener hasta 60, preferentemente 10 a 40 % en peso, en base al material de moldeo relleno o reforzado, de materiales inorgánicos, tales como materiales de relleno y/o materiales de refuerzo. Los retardadores de llama pueden presentarse en la composición en una cantidad de hasta 35 % en peso, preferentemente 10 a 25 % en peso, en base a la masa de la composición.

EjemplosViscosidad relativa de la solución (eta rel).

La viscosidad relativa de la solución se determinó en diclorometano a una concentración de 5 g/l a 25 °C utilizando un viscosímetro capilar Ubbelohde.

5 Pm (masa molar promedio ponderal)

La determinación de Pm se efectuó por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG) y detección UV en una longitud de onda de 254 nm. Para el presente fin, se utilizaron soluciones de PC al 0,2 % en diclorometano. El calibrado de CPG se efectuó utilizando normas lineales de PC que tienen distribuciones de masas molares conocidas.

10 Grupos OH fenólicos terminales

El contenido de los grupos OH fenólicos terminales se determinó por el procedimiento de cloruro de titanio (IV) (A. Horbach, U. Veiel y H. Wunderlich, "Endgruppenbestimmung un aromatischen Polycarbonaten [Terminal group determination on aromatic polycarbonates]", Die Makromolekulare Chemie, 88, 215-231, 1965).

Los grupos OH fenólicos terminales se expresan en mg (OH) por kg de policarbonato.

15 IA

La determinación de las propiedades ópticas de los materiales de moldeo según la invención se efectúa mediante la medición del llamado índice de amarillez (IA) en especímenes convencionales de ensayo (60 x 40 x 4 mm) según la norma ASTM E313. Los especímenes convencionales de ensayo se produjeron a una temperatura de fusión de 300 °C y a una temperatura del moldeo de 90 °C.

20 Compuestos A1, B1, C1 y D1

La determinación de la concentración de los compuestos A1, B1, C1 y D1 se efectúa por hidrólisis alcalina del policarbonato y el análisis posterior del producto de hidrólisis por HPLC. Los compuestos se caracterizan por espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

Almacenamiento térmico25 Para el almacenamiento térmico, los especímenes convencionales de ensayo de policarbonato (60 x 40 x 4 mm) se almacenan en un horno de aire circulante durante 1000 horas a 135 °C. El IA se mide entonces según la norma ASTM E313. Se calcula la diferencia respecto a la muestra cero (antes del almacenamiento) (= ΔIA (1000 h)).

Las condiciones de reacción para la preparación de los Ejemplos 1-3 se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 1

30 7020 kg/h de una mezcla fusionada que consiste en 3440 kg de DPC/h (16058 mol/h) y 3580 kg de BPA/mezcla de fenol/h, con adición de 2,3 kg/h de solución de catalizador, se bombeó desde un recipiente de almacenamiento a través de un intercambiador de calor, se calentó a 190 °C y se pasó a través de una columna de retención. El tiempo de residencia promedio fue de 45 min. La mezcla de catalizador consistió en 0,52 kg del aducto de fenol de fenolato de tetrafenilfosfonio (TPPP) con fenol (contiene 65,5 % en peso de fenolato de tetrafenilfosfonio, 0,786 mol) disuelto en 4,5 kg de fenol. La mezcla BPA/fenol consistió en 91,8 % en peso de BPA (14396 mol) y 8,2 % en peso de fenol (3119 mol). La relación DPC/BPA es 1:115 (mol/mol).

35 A continuación, la masa fundida se pasó a través de una válvula de expansión a un separador en 225 mbar. La masa fundida del caudal se calentó de nuevo a 190 °C en un evaporador de película descendente (flash) igualmente en 225 mbar y se recogió en un receptor. Tras un tiempo de residencia promedio de 60 min, la masa fundida se bombeó en las próximas tres etapas idénticamente diseñadas. Las condiciones de la 2^a/3^a/4^a etapa son 88/66/39 mbar; 230/255/273 °C y 75/80/80 minutos.

40 El oligómero formado se sometió a una condensación adicional en un reactor Discage corriente abajo (reactor 1) a una presión de 7 mbar y a una temperatura de 271 °C y un tiempo de residencia promedio de 255 min. Posteriormente, la masa fundida se sometió a una condensación adicional en un segundo reactor Discage (reactor 2) a 280 °C y a una presión de 1,1 mbar y un tiempo de residencia promedio de 255 min, descargada desde el reactor y granulada.

Ejemplo comparativo 2

45 15927 kg/h de mezcla fusionada que consiste en 7798 kg de DPC/h (36402 mol/h) y 8128 kg de BPA/mezcla de fenol/h, con adición de 6,35 kg/h de solución de catalizador, se bombeó desde un recipiente de almacenamiento a través de un intercambiador de calor, se calentó a 190 °C y se pasó a través de una columna de retención. El tiempo

50

de residencia promedio fue de 45 min. La mezcla de catalizador consistió en 0,52 kg del aducto de fenol de fenolato de tetrafenilfosfonio con fenol (contiene 65,5 % en peso de fenolato de tetrafenilfosfonio, 0,786 mol) disuelto en 4,5 kg de fenol. La mezcla BPA/fenol consistió en 92,66 % en peso de BPA (32990 mol) y 7,34 % en peso de fenol (6339 mol). La relación DPC/BPA es 1:103 (mol/mol).

5 A continuación, la masa fundida se pasó a través de una válvula de expansión a un separador en 236 mbar. La masa fundida del caudal se calentó de nuevo a 190 °C en un evaporador de película descendente igualmente en 236 mbar y se recogió en un receptor. Tras un tiempo de residencia promedio de 30 min, la masa fundida se bombeó en las próximas dos etapas idénticamente diseñadas. Las condiciones de la 2ª/3ª etapa son 95/50 mbar; 227/273 °C y 35/40 minutos.

10 El oligómero formado se sometió a una condensación adicional en un reactor Discage corriente abajo (reactor 1) a una presión de 7 mbar y a una temperatura de 274 °C y un tiempo de residencia promedio de 120 min. Posteriormente, la masa fundida se sometió a una condensación adicional en un segundo reactor Discage (reactor 2) a 290 °C y a una presión de 0,8 mbar y un tiempo de residencia promedio de 120 min, descargada desde el reactor y granulada.

15 **Ejemplo comparativo 3**

12450 kg/h de mezcla fusionada que consiste en 6390 kg de DPC/h (29829 mol/h) y 6060 kg de BPA/h (26545 mol/h), con adición de 5,1 kg/h de solución de catalizador, se bombeó desde un recipiente de almacenamiento a través de un intercambiador de calor, se calentó a 190 °C y se pasó a través de una columna de retención. El tiempo de residencia promedio fue de 45 min. La mezcla de catalizador consistió en 0,52 kg del aducto de fenol de fenolato de tetrafenilfosfonio con fenol (contiene 65,5 % en peso de fenolato de tetrafenilfosfonio, 0,786 mol) disuelto en 4,5 kg de fenol. La relación DPC/BPA es 1:124 (mol/mol).

20 A continuación, la masa fundida se pasó a través de una válvula de expansión a un separador en 185 mbar. La masa fundida del caudal se calentó de nuevo a 190 °C en un evaporador de película descendente (flash) igualmente en 185 mbar y se recogió en un receptor. Tras un tiempo de residencia promedio de 20 min, la masa fundida se bombeó en las próximas tres etapas idénticamente diseñadas. Las condiciones de la 2ª/3ª/4ª etapa son 95/70/40 mbar; 224/240/264 °C y 20/10/10 minutos.

El oligómero formado se sometió a una condensación adicional en un reactor Discage corriente abajo (reactor 1) a una presión de 4,3 mbar y a una temperatura de 280 °C y un tiempo de residencia promedio de 40 min. Posteriormente, la masa fundida se sometió a una condensación adicional en un segundo reactor Discage (reactor 2) a 301 °C y a una presión de 1,6 mbar y un tiempo de residencia promedio de 60 min, descargada desde el reactor y granulada.

Los ejemplos se caracterizan con respecto a sus propiedades en la Tabla 2. La comparación del Ejemplo 1 con los otros ejemplos demuestra las propiedades sobresalientes del Ejemplo 1 según la invención en el caso de la amarillez posterior (Δ I/A (1000 h)) en comparación con los otros ejemplos comparativos de PPF.

35 **Tabla 1:** Resumen de las condiciones de preparación de los Ejemplos 1-3:

Ejemplo			1*	2	3
BPA	[kg/h]		3286	7531	6060
DPC	[kg/h]		3440	7798	6390
Fenol	[kg/h]		294	597	--
6,8 % de TPPP en fenol	[kg/h]		2,3	6,4	5,1
Flash 1	p [mbar]		225	236	185
	T [°C]		190	187	190
	t [min]		60	30	20
Flash 2	p [mbar]		88	95	95
	T [°C]		230	227	224
	t [min]		75	35	20
Flash 3	p [mbar]		66	50	70

(continuación)

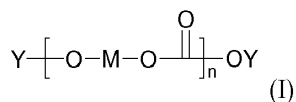
Ejemplo			1*	2	3
	T [°C]		255	273	240
	t [min]		80	40	10
Flash 4	p [mbar]		39	--	40
	T [°C]		273	--	264
	t [min]		80	--	10
Reactor 1	p [mbar]		7	7	4,3
	T [°C]		271	274	280
	t [min]		255	120	40
Reactor 2	p [mbar]		1,1	0,8	1,6
	T [°C]		280	290	301
	t [min]		255	120	60
TPPP: fenolato de tetrafenilfosfonio aproximadamente disuelto al 6,8 % en fenol.					
*según la invención					

Tabla 2: Caracterización de los ejemplos

	Ejemplo 1 según la invención	Ejemplo 2 (comparación)	Ejemplo 3 (comparación)
Fenol. OH [mg/kg]	90	303	430
Eta rel.	1,289	1,286	1,287
Pm [g/mol]	27367	26653	27184
IA	2,23	1,67	2,06
Δ IA (1000 h)	2,45	5,77	9,49
A1	355	370	649
B1	51	35	62
C1	24	11	35
D1	100	67	229

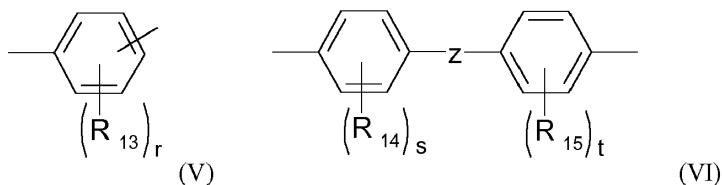
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento continuo de transesterificación en estado fundido para la preparación de policarbonatos que presentan un peso molecular promedio ponderal $P_m \geq 18000$ g/mol, un contenido de grupo OH terminal inferior a 150 mg/kg, y contienen unidades estructurales de fórmula (I)

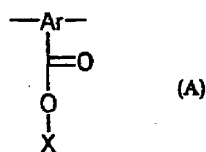


5

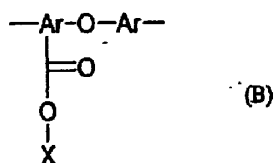
en las que el corchete designa unidades estructurales repetitivas, M es Ar o un compuesto polifuncional A, B, C y un compuesto D, Ar puede ser un compuesto que se representa por la fórmula (V) o (VI)



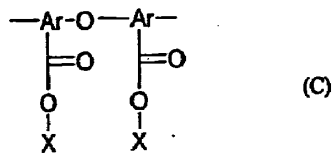
- 10 en la que Z es alquilideno C_1 a C_8 o cicloalquilideno C_5 a C_{12} , S, SO_2 o un enlace simple, R_{13} , R_{14} , R_{15} independientemente los unos de los otros, son un radical alquilo C_1 a C_8 sustituido o no sustituido, preferentemente fenilo sustituido o no sustituido, metilo, propilo, etilo, butilo, Cl o Br, n representa 0, 1 o 2,
- 15 r, s, t, independientemente los unos de los otros, pueden ser 0, 1, 2 o 3, el compuesto polifuncional A es un compuesto de fórmula



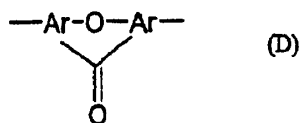
el compuesto polifuncional B es un compuesto de fórmula



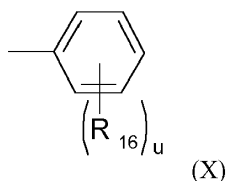
- 20 el compuesto polifuncional C es un compuesto de fórmula



el compuesto D es un compuesto de fórmula



Y es H o un compuesto de fórmula (X)



en la que

R_{16} idéntico o diferente es H, un alquilo C_1 a C_{20} , C_6H_5 o $C(CH_3)_2C_6H_5$, y u puede ser 0, 1, 2 o 3,

5 X es Y o $-[MOCOO]_n-Y$, M e Y tienen los significados mencionados anteriormente;

y la suma de los compuestos funcionales A, B, C y D es ≥ 5 mg/kg y ≤ 2500 mg/kg, **caracterizado porque:**

10 a) se hacen reaccionar difenoles aromáticos y carbonato de difenilo en presencia de uno o más catalizadores, en una primera etapa del procedimiento a temperaturas comprendidas entre 160°C y 280°C y a presiones comprendidas entre 250 mbar y 30 mbar en un procedimiento opcionalmente de etapas múltiples con la eliminación de fenol para obtener carbonatos aromáticos oligoméricos que tienen masas molares P_m inferiores a 10000 g/mol, y **porque**

15 b) en una segunda etapa del procedimiento, se hacen reaccionar los carbonatos aromáticos oligoméricos preparados en a) a temperaturas comprendidas entre 260°C y 310°C y a presiones comprendidas entre 10 mbar y 0,5 mbar en un procedimiento opcionalmente de etapas múltiples con la eliminación de fenol durante un tiempo de residencia en esta segunda etapa del procedimiento de al menos 400 minutos en total, preferentemente al menos 500 minutos, para dar un policarbonato de peso molecular superior que presenta masas molares $P_m \geq 18000$ g/mol.

2. Procedimiento de preparación de policarbonato según la reivindicación 1, en el que el difenol aromático empleado se utiliza como una mezcla con monofenol.

20 3. Procedimiento según la reivindicación 2, el contenido del monofenol en la mezcla con el difenol aromático es de hasta 30 % en peso.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se seleccionan uno o más catalizadores entre compuestos de fosfonio y amonio.