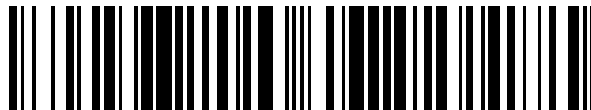


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 562 645**

51 Int. Cl.:

**C08G 64/02** (2006.01)

**C08G 64/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.04.2012 E 12718694 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.11.2015 EP 2694568**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de policarbonato a partir de derivados de dianhidrohexitoles que llevan dos funciones carbonato de alquilo**

30 Prioridad:

**05.04.2011 FR 1152951**

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

**07.03.2016**

73 Titular/es:

**ROQUETTE FRÈRES (100.0%)  
1 rue de la Haute Loge  
62136 Lestrem, FR**

72 Inventor/es:

**IBERT, MATHIAS;  
JOSIEN, EMILIE y  
WYART, HERVÉ**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 562 645 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Procedimiento de fabricación de policarbonato a partir de derivados de dianhidrohexitoles que llevan dos funciones carbonato de alquilo

5 La invención tiene por objeto un nuevo procedimiento de fabricación de policarbonato que presenta las ventajas que se describirán a continuación.

El desarrollo de polímeros procedentes de recursos biológicos renovables a corto plazo se ha vuelto un imperativo ecológico y económico, frente al agotamiento y a la subida de los precios de los recursos fósiles tales como el petróleo.

10 En este contexto, la utilización de dianhidrohexitoles, procedentes de (poli)sacáridos vegetales, como monómeros dihidroxilados para la fabricación de polímeros por policondensación, parece ser un enfoque prometedor para la sustitución de monómeros de origen petroquímico.

Entre estos polímeros, los policarbonatos son unos materiales termoplásticos amorfos que presentan unas propiedades interesantes, en particular unas propiedades mecánicas u ópticas ventajosas. Clásicamente, se obtienen por policondensación de dioles y de carbonato de difenilo, de fosgeno o de difosgeno.

15 A título de ejemplo, la preparación de policarbonatos a base de dianhidrohexitoles se ha descrito en la solicitud de patente EP 2033981 A1. Este documento describe la policondensación de una mezcla de isosorbida, de al menos un segundo diol alicíclico y de carbonato de difenilo.

El procedimiento presenta el inconveniente de generar fenol, compuesto tóxico, en cantidad importante como sub-producto de la reacción de polimerización.

20 Otro ejemplo de procedimiento de fabricación de policarbonato a base de isosorbida está también descrito en el artículo de Saber CHATTI, titulado "Cyclic and Noncyclic Polycarbonates of Isosorbide (1,4:3,6-dianhydro-D-glucitol)", en *Macromolecules*, 2006, 9061-9070. Los únicos procedimientos que permiten efectivamente la fabricación de policarbonato utilizan, por su parte, unos reactivos o disolventes tóxicos, incluso muy tóxicos, tales como el fosgeno, el difosgeno, la piridina o el bis-cloroformiato.

25 Se puede citar también la solicitud de patente US 2004/0241553 A1 que describe un electrolito conductor de iones, a base de un compuesto que comprende unos grupos carbonato de dianhidrohexitol y una sal electrolito. El compuesto para electrolito a base de carbonato de dianhidrohexitol puede, o no, ser un polímero.

30 Un intermediario para la fabricación de este compuesto para electrolito, descrito en la fórmula (6) de este documento, se selecciona entre algunos dialquilcarbonatos de dianhidrohexitol y el difenilcarbonato de dianhidrohexitol. Sin embargo, según la variante en la que este compuesto es un polímero, se fabrica siempre a partir de difenilcarbonato de dianhidrohexitol.

El procedimiento de fabricación de este compuesto polimérico genera también fenol.

35 El polímero se obtiene por copolimerización con un monómero seleccionado entre los dioles alifáticos y los éteres oligoméricos. Resulta así un polímero flexible, siendo esta flexibilidad una condición necesaria para obtener una buena conductividad iónica del electrolito.

Existe por lo tanto todavía hoy día una necesidad de encontrar nuevas vías de fabricación de policarbonatos.

En particular, es ventajoso encontrar unos procedimientos que generan unos compuestos menos tóxicos que los habitualmente generados durante unos procedimientos clásicos de síntesis.

Es asimismo ventajoso que este procedimiento utilice unos reactivos poco tóxicos.

40 Durante sus investigaciones, la solicitante ha conseguido desarrollar un nuevo procedimiento de obtención de policarbonato que comprende unas unidades procedentes de derivados particulares de dianhidrohexitoles, que permite responder a al menos uno de los problemas expuestos anteriormente.

En efecto, utilizando el procedimiento según la invención, es posible no generar fenol durante el procedimiento de fabricación, sino unos alcoholes menos tóxicos.

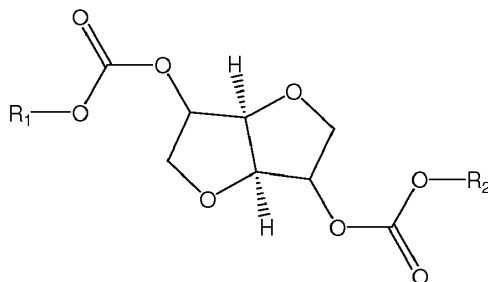
45 Además, el procedimiento permite librarse también de la utilización de reactivos tóxicos tales como el fosgeno y sus derivados.

La presente invención se refiere más particularmente a un procedimiento de fabricación de un policarbonato, caracterizado por que comprende:

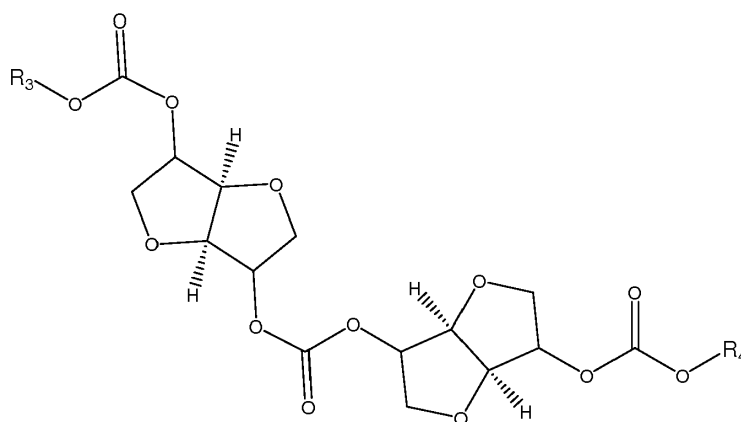
50 \* una etapa (1) de introducción, en un reactor, de una composición (A) de fórmula que comprende al menos un carbonato de dianhidrohexitol que lleva dos funciones carbonato de alquilo, comprendiendo dicha composición (A),

con respecto a la suma de (A1) y (A2):

\* del 0 al 99,9% en peso, preferiblemente del 70 al 99,9% en peso, de monómeros (A1) de fórmula:



\* y del 0,1 al 100% en peso, preferiblemente del 0,1 al 30% en peso de monómeros (A2) de fórmula:



5

siendo R1, R2, R3 y R4 unos grupos alquilo idénticos o diferentes;

- una etapa (2) de introducción de un diol o de una mezcla de dioles (B);

- una etapa (3) ulterior de policondensación por transesterificación de la mezcla de monómeros que comprende (A2), (B) y eventualmente (A1);

10 - una etapa (4) de recuperación del policarbonato formado durante la etapa (3);

Presentando dicho policarbonato en la etapa (4) una temperatura de transición vítrea superior o igual a 25°C.

La solicitante ha también constatado que este procedimiento particular permite la fabricación de un policarbonato de temperatura de transición vítrea ( $T_v$ ) más elevada que la de un policarbonato fabricado en las mismas condiciones, pero en ausencia de (A2), es decir con una composición (A) constituida únicamente de monómero (A1).

15 El procedimiento según la invención permite la fabricación de policarbonatos útiles en cualquier tipo de aplicación, incluso en las aplicaciones más exigentes como por ejemplo la fabricación de piezas que necesitan una rigidez importante.

20 Se precisa que según la variante en la que la mezcla de monómeros utilizada en la etapa de policondensación por transesterificación comprende (A1), esto significa por supuesto que la cantidad en peso de (A2) en la composición (A) es inferior al 100%, por ejemplo que va del 0,1% al 99,9%.

La solicitante ha constatado que la temperatura de transición vítrea es particularmente importante cuando la composición (A) comprende, reportado al peso total de los monómeros (A1) y (A2), del 70 al 99,9% de (A1) y del 0,1 al 30% de (A2).

25 Los grupos alquilo R1, R2, R3 y R4 llevados por los monómeros (A) pueden comprender de 1 a 10 átomos de carbono, ventajosamente de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4, muy particularmente se seleccionan de entre los grupos metilo y etilo.

Preferiblemente, los carbonatos de dianhidrohexitol de la composición (A) son unos derivados de Isosorbida.

Ventajosamente, la composición (A) introducida durante la etapa (1) comprende, con respecto al peso total de los monómeros (A1) y (A2):

\* del 75 al 99%, ventajosamente del 80 al 97%, por ejemplo del 85 al 95% de (A1); y

\* del 1 al 25%, ventajosamente del 3 al 20%, por ejemplo del 5 al 15% de (A2),

ya que permite obtener un policarbonato que presenta una temperatura de transición vítrea particularmente elevada.

5 El monómero (B) está ventajosamente constituido de una mezcla de dioles que comprende al menos 1% en moles de uno o varios dioles cíclicos, por ejemplo al menos 20%, incluso al menos 50%, preferiblemente al menos 80%. (B) está muy preferiblemente constituido de uno o más dioles cíclicos.

La utilización de este diol o mezcla de dioles preferido permite también obtener un policarbonato de temperatura de transición vítrea más elevada.

El diol cíclico que puede estar comprendido en (B) es preferiblemente no aromático.

10 Ventajosamente, el diol cíclico de (B) comprende unos ciclos de 5 o 6 miembros. Se selecciona preferiblemente de entre el Isosorbida, el isomanido, el isodido, el 1,2-ciclohexanodimetanol, el 1,3-ciclohexanoldimetanol, y el 1,4-ciclohexanodimetanol.

Según el procedimiento de la invención, la relación molar de (A)/(B) va ventajosamente de 0,7 a 1,3, preferiblemente de 0,8 a 1,25, por ejemplo de 0,9 a 1,1.

15 Según un modo ventajoso del procedimiento de la invención, la suma de (A1), (A2) y (B) constituye más del 60% en moles de la totalidad de los monómeros introducidos en el reactor, por ejemplo más del 90% en moles. La composición (A) comprende preferiblemente más del 75% en moles, preferiblemente más del 90% en moles, de monómeros (A1) y (A2).

20 El reactor puede ser regulado a una temperatura que va de 100°C a 250°C durante la etapa (3), preferiblemente de 150 a 235°C.

25 Como se expone antes, la invención se refiere a un procedimiento que utiliza una mezcla particular de monómeros (A1), (A2) y (B). El tipo y las condiciones de policondensación por transesterificación no son particularmente limitados. Sin embargo, la etapa (3) se realiza ventajosamente en presencia de un catalizador conocido de policondensación por transesterificación, ventajosamente un catalizador que comprende al menos un ión de metal alcalino o de metal alcalino-térreo, un ión amonio cuaternario, un ión fosfonio cuaternario, un compuesto nitrogenado cíclico, un compuesto básico a base de boro o un compuesto básico a base de fósforo.

30 El catalizador se puede seleccionar muy espacialmente de entre el carbonato de cesio, los triazoles, el hidróxido de tetrametilamonio, muy preferiblemente el carbonato de cesio. El catalizador de policondensación eventualmente presente durante la etapa (3) puede estar presente en unas cantidades molares que van de 10<sup>-7</sup>% a 1%, preferiblemente de 10<sup>-6</sup>% a 0,5% en moles reportado a la suma de los monómeros (A1) y (A2).

Ventajosamente, la etapa (3) del procedimiento según la invención se realiza bajo atmósfera inerte, por ejemplo bajo nitrógeno.

35 Según un modo ventajoso de realización del procedimiento, al menos una parte de la etapa (3) se realiza a una presión que va de 30 kPa a 110 kPa, ventajosamente de 50 a 105 kPa, preferiblemente de 90 a 105 kPa, por ejemplo a presión atmosférica.

En efecto, según los procedimientos clásicos, se debe realizar la reacción de policondensación por transesterificación al vacío bastante importante (generalmente a una presión de 20 kPa como máximo), para poder llevarla a cabo de manera satisfactoria. El procedimiento de la invención presenta la ventaja de trabajar a vacío poco importante.

40 Según el procedimiento de la invención, el policarbonato recuperado en la etapa (4) presenta ventajosamente una masa molar en peso superior o igual a 5000 g/mol, preferiblemente que va de 8000 a 200000 g/mol.

45 Presenta una temperatura de transición vítrea superior o igual a 25°C, por ejemplo superior o igual a 50°C, ventajosamente de 100 a 180°C, por ejemplo de 120 a 170°C. Como se explica a continuación en la descripción detallada, la temperatura de transición vítrea se puede ajustar por el experto en la materia, en particular seleccionando los monómeros (A1), (A2) y (B) de manera adecuada.

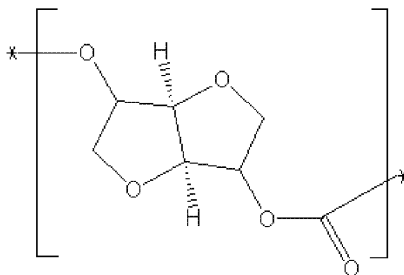
La obtención de una temperatura de transición vítrea superior o igual a 20°C, incluso más, permite la obtención de un policarbonato rígido a temperatura ambiente. Un material rígido puede presentar un módulo de Young a 25°C que va de 200 a 5000 MPa, por ejemplo de 1000 a 4000 MPa.

El procedimiento según la invención permite fabricar un policarbonato que presenta las propiedades ya expuestas.

50 En particular, el nuevo policarbonato susceptible de ser obtenido por un procedimiento según la presente invención

presenta las características estructurales siguientes:

- presenta al menos una función terminal carbonato de alquilo,
- y comprende al menos 2 unidades sucesivas:



- 5 Otro objeto de la invención se refiere a la utilización para la fabricación de polycarbonato de una composición (A) tal como se ha descrito anteriormente.

La invención se describirá más en detalle a continuación.

- 10 Por polycarbonato según la presente invención, se entiende cualquier polímero que comprende unas unidades repetitivas, formadas por la reacción de monómeros, unidos por unos enlaces carbonato y en particular las unidades repetitivas descritas anteriormente. Estas unidades repetitivas están formadas por reacción de monómeros (A1), (A2) y (B). El polycarbonato puede presentar únicamente unas unidades repetitivas unidas por unos enlaces carbonato (polycarbonato homopolímero); puede también tratarse de un copolímero que presenta unas unidades repetitivas unidas por unos enlaces carbonato y unas unidades repetitivas unidas por otros enlaces, tales como los enlaces éster de ácido carboxílico o uretano.

- 15 Por "monómero" se entiende, en la presente solicitud, un compuesto que presenta al menos dos funciones susceptibles de reaccionar con una función alcohol o una función carbonato de alquilo en una reacción de transesterificación.

Como se ha explicado anteriormente, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de polycarbonato que hace reaccionar los monómeros (A2), (B) y eventualmente (A1) presentados anteriormente.

- 20 El monómero (A1) se puede seleccionar del grupo formado por el dialquilcarbonato de isosorbida, el dialquilcarbonato de isomanida y el dialquilcarbonato de isoidida.

El monómero (A2) se puede describir como un dímero del monómero (A1). Según el dianhidrohexitol utilizado, se pueden obtener una o más conformaciones de dímeros (A2). R1, R2, R3 y R4 llevados por (A1) y (A2) son unos grupos alquilo, que pueden ser lineales o ramificados.

- 25 El monómero (B) es un diol o una mezcla de dioles.

Cuando se asocian al término "monómero" o "dímero", los números "uno", "dos" o "varios" significan en la presente solicitud el número de monómeros de tipo diferentes. A título de ejemplo, cuando un monómero está introducido en el reactor o reacciona, esto no significa por supuesto que una sola molécula está introducida o reacciona sino que varias moléculas de un mismo tipo están introducidas o reaccionan.

- 30 La composición (A) que contiene los monómeros (A2) y eventualmente (A1) está dispuesta en el reactor durante la etapa de introducción (1). Según una primera variante, la composición (A) comprende la mezcla de dos monómeros (A1) y (A2) ya descritos. Según una segunda variante, la composición (A) comprende el monómero (A2) y está libre de monómero (A1).

- 35 El monómero (A1) se puede obtener utilizando por ejemplo los procedimientos ya conocidos de fabricación de dialquilcarbonato de dianhidrohexitol.

Se puede fabricar, por ejemplo, el monómero (A1) por reacción de dianhidrohexitol y de cloroformiato de alquilo, siendo estos reactivos introducidos en un reactor en proporciones molares de 1:2. Este tipo de procedimiento está descrito por ejemplo en el documento JP 6-261774 en el ejemplo 5. Según este procedimiento, se forma sólo dialquilcarbonato de dianhidrohexitol y no se fabrica ningún dímero (A2).

- 40 Se puede fabricar el monómero (A2) haciendo reaccionar, por ejemplo en una primera etapa, un mol de dianhidrohexitol con un mol de cloroformiato de alquilo a fin de formar monoalquilcarbonato de dianhidrohexitol, después en una segunda etapa un mol de fosgeno con dos moles de monoalquilcarbonato de dianhidrohexitol formado durante la primera etapa.

Se pueden así mezclar estos dos monómeros (A1) y (A2) para formar la composición (A) bien previamente antes de su introducción en el reactor, bien en el interior del reactor mismo.

Una posibilidad ventajosa de fabricar la composición (A) es utilizar un procedimiento que permita la síntesis simultánea de (A1) y (A2). En efecto, la solicitante ha realizado también un procedimiento que permite fabricar tal mezcla. Este procedimiento está descrito en detalle en la solicitud internacional nº PCT/FR2010/052066.

Este procedimiento de preparación comprende, por orden, las etapas siguientes:

(a) preparación de una mezcla de reacción inicial que contiene

- al menos un dianhidrohexitol,

10 - al menos 2 equivalentes en moles, respecto a la cantidad de dianhidrohexitol presente, de al menos un carbonato de dialquilo, y

- un catalizador de transesterificación como, por ejemplo, el carbonato de potasio,

15 (b) calentamiento de la mezcla de reacción hasta una temperatura superior o igual a la temperatura de ebullición del alcohol R-OH formado por la reacción de transesterificación, o superior o igual a la temperatura de ebullición de la mezcla azeotrópica que forma el alcohol R-OH obtenido con otro de los componentes presentes en la mezcla de reacción, y como mucho igual a la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción, en un reactor provisto de una columna de rectificación que comprende un número de niveles teóricos de destilación suficiente para separar de la mezcla de reacción el alcohol obtenido, o el azeótropo que forma con otro de los componentes presentes en la mezcla de reacción.

20 La solución obtenida al final del procedimiento comprende una mezcla de monómeros (A1) y (A2) con carbonato de dialquilo. Se realiza una destilación y se recupera la mezcla de (A1) y (A2) libre de carbonato de dialquilo. Se puede hacer variar la relación (A1)/(A2) modificando la mezcla de reacción inicial: ésta contiene ventajosamente 2,1 a 100 equivalentes molares, preferentemente de 5 a 60 equivalentes molares, y en particular de 10 a 40 equivalentes molares de carbonato de dialquilo, con respecto a la cantidad de dianhidrohexitol presente inicialmente en el medio de reacción. Cuanto más elevada sea la cantidad en carbonato de dialquilo, más elevada es también la relación (A1)/(A2) en la solución de monómeros obtenidos.

30 Por ejemplo, la solicitante ha constatado que haciendo reaccionar isosorbida y carbonato de dimetilo en presencia de carbonato de potasio en las condiciones del procedimiento descrito anteriormente, se podía obtener una solución de monómeros que comprende (A1) y (A2) con una relación (A1)/(A2) que va de aproximadamente 4 (cuando la relación carbonato de dialquilo/isosorbida es de 10) a aproximadamente 20 (cuando la relación carbonato de dialquilo/isosorbida es de 40). Además, este procedimiento de síntesis simultánea de (A1) y (A2) presenta las ventajas de utilizar unos reactivos menos tóxicos que el cloroformiato de alquilo utilizado en el procedimiento descrito en el documento JP 6-261774 por ejemplo; los coproductos de síntesis son también menos tóxicos que las especies cloradas emitidas durante la síntesis con cloroformiato (metanol en el caso en el que el alquilo es un metilo, etanol en el caso en el que el alquilo es un etilo).

35 La composición (A) puede comprender unos monómeros que llevan dos funciones carbonatos de alquilo diferentes de (A1) y (A2). Más particularmente, puede comprender unos oligómeros de (A1) de grado de polimerización superior o igual a 3.

Sin embargo, la composición (A) comprende ventajosamente más del 75% en moles, preferiblemente más del 90% en moles y aún más preferiblemente más del 98% en moles de monómeros (A1) y (A2).

40 La cantidad de cada uno de los constituyentes de la composición (A) se puede determinar mediante unos métodos cromatográficos, como por ejemplo la cromatografía en fase gaseosa (CPG).

Se pueden medir las cantidades de cada uno de los constituyentes por CPG realizando el análisis en forma de derivados trimetilsililados.

45 La muestra se puede preparar según el método siguiente: en un matraz, se pesan 500 mg de muestra y 50 mg de glucosa pentaacetato (patrón interno) de pureza conocida. Se añaden 50 ml de piridina y se deja agitar hasta la disolución completa. Se recoge 1 ml en un vaso, se añade 0,5 ml de bis-(trimetilsilil)-trifluoroacetamida y después se calienta durante 40 minutos a 70°C.

Para realizar el cromatograma, se puede utilizar un cromatógrafo VARIAN 3800 provisto:

- de una columna DB1 de una longitud de 30 m y de 0,32 mm de diámetro con un grosor de película de 0,25 µm.

50 - de un inyector de tipo 1177 equipado de un foco liner con lana de vidrio y calentado a 300°C utilizando una relación de división de 30, siendo el caudal de helio de 1,7 ml/min.

## ES 2 562 645 T3

- de un detector FID calentado a una temperatura de 300°C ajustado a una sensibilidad de  $10^{-11}$ .

Se puede introducir, en el modo de división, 1,2 µl de la muestra en el cromatógrafo, siendo la columna calentada de 100°C hasta 320°C con una rampa de 7°C/min, después una etapa de 15 minutos a 320°C. En estas condiciones de análisis, cuando A1 es un dimetilcarbonato de isosorbida y A2 unos dímeros de A1, A1 tiene un tiempo de retención relativo de aproximadamente 0,74, A2 tiene un tiempo de retención relativo que va de aproximadamente 1,34 a 1,79, teniendo el patrón interno un tiempo de retención de aproximadamente 15,5 minutos.

Con la ayuda del cromatograma, se puede calcular el porcentaje másico de cada uno de los constituyentes determinando la superficie de los picos correspondientes y calculando, para cada uno de los constituyentes, la relación de la superficie del pico que le corresponde sobre el conjunto de los picos (con la excepción del pico del patrón interno).

La adición de la composición (A) comprende también la adición separada de sus constituyentes, ya sea simultánea o sucesivamente.

Se puede también utilizar un método de síntesis que permite la síntesis directa de una mezcla de (A1) y (A2), por ejemplo según el procedimiento ventajoso que se acaba de describir.

El monómero (B) es un diol o una mezcla de dioles.

El diol puede ser cíclico o no cíclico.

Como diol no cíclico, se pueden citar los dioles alquílicos lineales o ramificados. Este diol no cíclico puede comprender de 2 a 10 átomos de carbono, como por ejemplo el etilenglicol, el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol, el 1,5-pentanodio, el 1,6-hexanodio, el 1,7-heptanodio, el 1,8-octanodio, el 1,9-nonanodio o el 1,10-decanodio.

El diol cíclico puede comprender uno o varios ciclos, por ejemplo de 2 a 4 ciclos, preferiblemente 2 ciclos. Cada ciclo comprende preferiblemente de 4 a 10 átomos. Los átomos comprendidos en los ciclos se pueden seleccionar de entre el carbono, el oxígeno, el nitrógeno o el azufre. Preferiblemente, los átomos constitutivos del ciclo son el carbono o el carbono y el oxígeno.

El diol cíclico puede ser aromático o no aromático. Los dioles aromáticos comprenden preferiblemente de 6 a 24 átomos de carbono. A título de ejemplo de diol aromático, se puede citar el grupo de los bisfenoles tales como el 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), el 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano, el bis(4-hidroxifenil)metano (bisfenol F), el 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano (bisfenol C) y el 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano (bisfenol AD).

El diol cíclico no aromático puede comprender de 4 a 24 átomos de carbono, ventajosamente de 6 a 20 átomos de carbono. Ventajosamente, este diol cíclico no aromático es un dianhidrohexitol tal como el Isosorbida, el isomanido y el isoidido, los ciclohexanodimetanoles tales como el 1,2-ciclohexanodimetanol, el 1,3-ciclohexanodimetanol y el 1,4-ciclohexanodimetanol, los triciclodecanodimetanoles, los pentaciclopentanodimetanoles, los decalindimetanoles tales como el 2,6-decalindimetanol, el 1,5-decalindimetanol y el 2,3-decalindimetanol, los norbornanodimetanoles tales como el 2,3-norbornanodimetanol y el 2,5-norbornanodimetanol, los adamantanodimetanoles tales como el 1,3-adamantanodimetanol, los ciclohexanodioles tales como el 1,2-ciclohexanodio, el 1,3-ciclohexanodio y el 1,4-ciclohexanodio, los triciclodecanodioles, los pentaciclopentadecanodioles, los decalindioles, los norbornandioles o los adamantandioles. Preferiblemente, el diol cíclico se selecciona de entre el Isosorbida, el isomanido y el isoidido, el 1,2-ciclohexanodimetanol, el 1,3-ciclohexanodimetanol y el 1,4-ciclohexanodimetanol.

La relación molar (A1) + (A2) / (B) va ventajosamente de 0,7 a 1,3, preferiblemente de 0,8 a 1,25, preferiblemente de 0,9 a 1,1, muy preferiblemente de 0,95 a 1,05.

Es posible introducir según el procedimiento de la invención unos monómeros diferentes de (A1), (A2) y (B). Se pueden introducir por ejemplo unos monómeros que comprenden más de 2 funciones alcohol o carbonato. Se pueden introducir también unos monómeros que comprenden varias funciones seleccionadas de entre la función ácido carboxílico, éster de ácido carboxílico, amina o mezclas de estas funciones.

En particular, es asimismo posible introducir, simultáneamente con los monómeros que llevan dos funciones carbonatos de alquilo, otros productos. Pueden tratarse de coproductos de síntesis de los monómeros (A1) y (A2). Estos productos pueden ser un monoalquilcarbonato de dianhidrohexitol, un dialquíléter de dianhidrohexitol, un monoalquíléter de dianhidrohexitol o un monoalquíléter de dianhidrohexitol monoalquilcarbonato.

Es asimismo posible introducir unos agentes de terminación de cadena, que son unos compuestos que comprende una sola función susceptible de reaccionar con una función alcohol o carbonato.

Sin embargo, en la totalidad de los monómeros introducidos en el reactor, se prefiere que la suma de (A1), (A2) y (B) constituye más del 90% en moles de la totalidad de los monómeros introducidos, ventajosamente más del 95%, incluso más del 99%. Muy preferiblemente, los monómeros introducidos en el reactor están esencialmente constituidos de los monómeros (A1), (A2) y (B). Por supuesto, se prefiere limitar la cantidad de carbonato de diarilo y de monómeros halogenados introducidos, por ejemplo a cantidades inferiores al 5% de los moles totales de

monómeros introducidos. En un modo de realización preferido, no se introduce ningún carbonato de diarilo ni monómero halogenado en el reactor de policondensación.

5 El orden de las etapas de introducción (1) y (2) no es determinante para la presente invención. Se puede realizar la etapa (1) antes de la etapa (2) o viceversa. Se pueden también realizar estas dos etapas simultáneamente. Según una variante, se realiza una premezcla de los monómeros (A1), (A2) y (B) antes de introducirles en el reactor.

Para permitir la formación del policarbonato según el procedimiento de la invención, el monómero (A) reacciona con el monómero (B) por una reacción de transesterificación, siendo esta reacción llevada a cabo en un reactor. Esta reacción se puede realizar en ausencia de catalizador. La presencia de este permite acelerar la reacción y/o aumentar el grado de polimerización del policarbonato así formado durante la etapa (3).

10 En lo referente al catalizador de transesterificación eventualmente utilizado durante la etapa (3), puede tratarse de un catalizador que comprende al menos un ión de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, un ión amonio cuaternario, un ión fosfonio cuaternario, un compuesto nitrogenado cíclico, un compuesto básico a base de boro o un compuesto básico a base de fósforo.

15 A título de ejemplo de catalizador que comprende al menos un ión de metal alcalino, se pueden citar las sales de cesio, de litio, de potasio o de sodio. Estas sales pueden ser en particular unos carbonatos, unos hidróxidos, unos acetatos, unos estearatos, unos borohidruros, unos boruros, unos fosfatos, unos alcoholatos o unos fenolatos así como sus derivados.

20 Como catalizador que comprende al menos un ión de metal alcalinotérreo, se pueden citar las sales de calcio, de bario, de magnesio o de estroncio. Estas sales pueden ser en particular unos carbonatos, unos hidróxidos, unos acetatos o unos estearatos así como sus derivados.

En lo que se refiere a los compuestos básicos a base de boro, se trata preferiblemente de sales de derivados alquílicos o fenílicos de boro tales como el tetrafenilo de boro.

Los catalizadores que comprenden unos compuestos básicos a base de fósforo pueden ser unas fosfinas.

25 Los catalizadores que comprenden un ión amonio cuaternario son preferiblemente unos hidróxidos tales como el hidróxido de tetrametilamonio.

Los catalizadores que comprenden un compuesto nitrogenado cíclico son preferiblemente unos derivados triazol, tetrazol, pirrol, pirimidina, pirazina, piridazina, picolina, piperidina, piridina, aminoquinoleína o imidazol.

30 La cantidad del catalizador va ventajosamente del 10<sup>-7</sup>% al 1%, preferiblemente del 10<sup>-4</sup>% al 0,5% en moles con respecto a la cantidad de los monómeros (A1) y (A2). Esta cantidad puede ser ajustada en función del catalizador utilizado. A título de ejemplo, se utiliza preferiblemente del 10<sup>-3</sup> al 10<sup>-1</sup>% en moles de catalizador que comprende al menos un ión de metal alcalino.

Se pueden añadir eventualmente a la composición (A) y/o al diol (B) unos aditivos tales como los estabilizantes.

35 El estabilizante puede ser, por ejemplo, un compuesto a base de ácido fosfórico tal como los fosfatos de trialquilo, a base de ácido fosforosos tales como los derivados fosfitos o fosfatos, o una sal de estos ácidos por ejemplo las sales de zinc; este estabilizante permite limitar la coloración del polímero durante su fabricación. Su uso puede ser ventajoso en particular cuando se realiza la policondensación en estado fundido. Sin embargo, su cantidad es generalmente inferior al 0,01% del número total de moles de monómeros (A) y (B).

40 En el procedimiento de fabricación de policarbonato según la invención, se realiza la etapa de transesterificación de los monómeros (A) y (B) durante la etapa (3). El tipo y las condiciones de polimerización no están particularmente limitados.

Se puede realizar esta reacción al estado fundido, es decir calentando el medio de reacción en ausencia de disolvente. Se puede también realizar esta polimerización en presencia de disolvente. Se realiza preferiblemente esta reacción en estado fundido.

45 Esta etapa (3) se realiza durante un tiempo suficiente para obtener un policarbonato. Ventajosamente, la duración de la etapa (3) va de 1 hora a 24 horas, por ejemplo de 2 a 12 horas. Preferiblemente, el reactor está termorregulado durante la etapa (3) a una temperatura que va de 100°C a 250°C, preferiblemente de 150 a 235°C.

50 Es posible conducir el conjunto de la etapa (3) en isoterminia. Sin embargo, se prefiere generalmente aumentar la temperatura durante esta etapa, bien por etapas de temperatura, bien utilizando una rampa de temperatura. Este aumento de temperatura durante la etapa (3) permite mejorar la reacción de policondensación por transesterificación es decir aumentar la masa molecular del policarbonato finalmente obtenido, presentando este además una coloración más baja que cuando se realiza el conjunto de la etapa (3) del procedimiento a su temperatura más alta.

Por supuesto, se prefiere realizar la etapa (3) bajo atmósfera inerte, por ejemplo bajo nitrógeno.



Utilizando los procedimientos clásicos que generan fenol durante la reacción de policondensación se debe, para poder eliminar este fenol, realizar el conjunto de la reacción a vacío. Para eliminar los alcoholes generados durante el procedimiento según la invención, no es necesario el vacío en el reactor ya que se pueden destilar los alcoholes generados más fácilmente que el fenol.

- 5 La solicitante ha constatado que el procedimiento según la invención presenta así la ventaja de que la etapa de policondensación no se realiza necesariamente a vacío importante. Así, según una variante del procedimiento de la invención, al menos una parte de la etapa (3) se realiza a una presión que va de 30 kPa a 110 kPa, ventajosamente de 50 a 105 kPa, preferiblemente de 90 a 105 kPa, por ejemplo a presión atmosférica. Preferiblemente, al menos la mitad de la duración total de la etapa (3) se realiza a esta presión.
- 10 Sin embargo, se puede realizar esta etapa (3), durante toda su duración o durante una parte de su duración bajo vacío un poco más elevado, por ejemplo con una presión en el interior del reactor comprendida entre 100 Pa y 20 kPa. Por supuesto, este vacío se ajusta según la temperatura en el interior del reactor y el grado de polimerización: cuando el grado de polimerización es bajo, en caso de presión demasiado baja y de temperatura demasiado elevada, la reacción no se puede realizar correctamente ya que los monómeros son extraídos del reactor por
- 15 destilación. Esta etapa de vacío un poco más elevado puede ser realizada al final de la reacción, lo que permite además eliminar una parte de las especies residuales.

A título de ejemplo, se puede realizar el procedimiento llevando a cabo las diferentes etapas sucesivas siguientes:

- una primera etapa durante 2 horas y 30 minutos a 170°C bajo presión atmosférica;
- una segunda durante 1 hora a 200°C bajo presión atmosférica;

20 - una tercera durante 1 hora a 220°C bajo presión atmosférica;

- una cuarta durante 1 hora a 235°C bajo presión atmosférica;
- una quinta durante 1 hora a 235°C bajo una presión de aproximadamente 300 Pa.

- 25 Gracias al procedimiento de la invención, se puede obtener un rendimiento másico, definido con la relación de la masa de policarbonato recuperada sobre la masa de la suma de los monómeros utilizados, superior o igual al 40%, ventajosamente superior al 50%, preferiblemente superior al 55%.

El reactor está generalmente equipado de un medio de eliminación de los alcoholes generados durante la reacción de policondensación, por ejemplo una cabeza de destilación unida a un condensador.

El reactor está generalmente equipado de un medio de agitación tal como un sistema de agitación de palas.

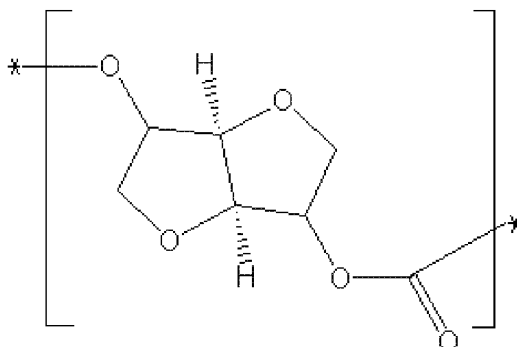
- 30 Los monómeros (A1), (A2) y (B) reaccionan de manera estadística durante la etapa (3). Cuando se realiza una sola introducción del monómero (B), se obtiene por lo tanto un policarbonato con una distribución estadística de los dioles (B) en el polímero. Sin embargo, es posible realizar una o varias etapas de introducciones suplementarias de monómeros (B), después del inicio de la etapa de transesterificación condensación (3). En este caso, si los monómeros (B) introducidos son diferentes durante diferentes introducciones, se obtiene entonces un polímero secuenciado.

- 35 Se puede realizar el procedimiento de manera discontinua (por "batch"), de manera continua, o de manera semi-continua o semi-discontinua.

- 40 Se recupera el policarbonato formado durante el procedimiento durante la etapa (4). Este policarbonato puede ser directamente transformado en forma de granulados con la ayuda de un granulador o con cualquier otra forma. Es asimismo posible efectuar una purificación del polímero así obtenido en una etapa ulterior a la etapa (4), por ejemplo por disolución del polímero en un disolvente tal como el cloroformo y después precipitación por adición de un no disolvente tal como el metanol.

Otra ventaja del procedimiento de la invención es que se puede obtener un rendimiento másico elevado, definido por la relación de la masa de policarbonato recuperada sobre la masa de la suma de los monómeros utilizados, por ejemplo superior o igual al 40%, ventajosamente superior al 50%, preferiblemente superior al 55%.

- 45 El policarbonato susceptible de ser obtenido mediante el procedimiento según la invención es diferente de los policarbonatos ya conocidos del artículo de Chatti *et al.* ya citado por que comprende al menos una función terminal carbonato de alquilo y al menos 2 unidades sucesivas:



Se puede determinar la presencia de estas funciones terminales y unidades sucesivas mediante técnicas de análisis tales como la resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  y de  $^1\text{H}$ .

5 Ventajosamente, la temperatura de transición vítrea del polycarbonato formado es superior o igual a  $25^\circ\text{C}$ , por ejemplo va de  $50$  a  $180^\circ\text{C}$ . Se puede ajustar la temperatura de transición vítrea del polycarbonato haciendo variar las condiciones de síntesis. Por ejemplo, seleccionado una relación molar de los monómeros (A)/(B) sustancialmente igual a 1, se obtiene un polycarbonato que presenta una temperatura de transición vítrea superior a la de un polycarbonato obtenido en las mismas condiciones pero con una relación (A)/(B) bastante diferente de 1. La temperatura de transición vítrea varía también de manera muy significativa con la naturaleza del monómero (B). En efecto, si se desea obtener un polycarbonato que presente una temperatura sustancialmente elevada, se prefieren utilizar, al menos en parte, unos dioles cíclicos en lugar de los dioles lineales.

15 La temperatura de transición vítrea se puede medir mediante análisis calorimétrico diferencial. Por ejemplo, se utiliza un aparato de tipo Mettler DSC 30, equipado de crisoles de aluminio, calibrado en temperatura y flujo de calor con indio (por ejemplo la referencia 119441). Se pesan aproximadamente  $15\text{ mg}$  de la muestra en un crisol de aluminio perforado. Se puede proceder de la manera siguiente: el crisol se introduce en el horno bajo flujo de nitrógeno, a la temperatura de  $25^\circ\text{C}$ .

Una rampa de enfriamiento rápido se aplica de  $25^\circ\text{C}$  a  $-100^\circ\text{C}$ .

Una rampa de calentamiento a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  se aplica de  $-100^\circ\text{C}$  a  $200^\circ\text{C}$ .

Una nueva rampa de enfriamiento rápido se aplica de  $200^\circ\text{C}$  a  $-100^\circ\text{C}$ .

20 Se aplica una segunda rampa de calentamiento a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . de  $-100^\circ\text{C}$  a  $200^\circ\text{C}$ .

La temperatura de transición vítrea se da mediante la temperatura del punto medio, según el método de las 3 tangentes.

En los ejemplos siguientes, se detallarán ahora unos modos de realización. Se precisa que estos ejemplos ilustrativos no limitan de ninguna manera el alcance de la presente invención.

## 25 Ejemplos

### Preparación de los monómeros

El dimetilcarbonato de isosorbida (A1) y el dímero de dimetilcarbonato de isosorbida (A2) útiles para el procedimiento de fabricación de polycarbonato según la invención, se obtienen según los protocolos descritos a continuación.

## 30 Síntesis 1

Se introduce en un reactor de una capacidad de  $20$  litros, calentado por un baño termostático de fluido termoportador, provisto de un sistema de agitación mecánica de palas, de un sistema de control de la temperatura del medio de reacción y de una columna de rectificación coronada con una cabeza de reflujo,  $800\text{ g}$  de isosorbida ( $5,47$  moles), después  $19724\text{ g}$  de carbonato de dimetilo (=  $40$  equivalentes molares con respecto al Isosorbida) y  $2266\text{ g}$  de carbonato de potasio. Se calienta la mezcla de reacción durante una hora a reflujo total, tiempo al final del cual la temperatura de los vapores en la cabeza de la columna alcanzan  $64^\circ\text{C}$ , antes de empezar la eliminación del metanol formado. Se mantiene después el calentamiento del medio de reacción a una temperatura comprendida entre  $68^\circ\text{C}$  y  $75^\circ\text{C}$  durante  $13$  horas, tiempo al final del cual la temperatura de los vapores en la cabeza de la columna alcanza  $90^\circ\text{C}$  y se estabiliza a esta temperatura (punto de ebullición del carbonato de dimetilo). Es la señal de que la reacción de transesterificación está terminada y que ya no se forma metanol. Se filtra el medio de reacción a fin de eliminar el carbonato de potasio en suspensión. Después de la destilación del carbonato de dimetilo en exceso, se recupera un sólido blanco que contiene un  $94\%$  de dimetilcarbonato de isosorbida (DMCI) y un  $6\%$  de

dímeros, siendo estos porcentajes determinados por CPG. El sólido está libre de isosorbida que no ha reaccionado.

Síntesis 2

5 Se repite la síntesis 1 con la única diferencia que se utilizan 20 equivalentes de carbonato de dimetilo. Se representa a continuación la composición del sólido blanco recuperado después de la destilación del carbonato de dimetilo en exceso.

Síntesis 3

10 Se repite la síntesis 1 con la única diferencia que se utilizan 10 equivalentes de carbonato de dimetilo. Se representa a continuación la composición del sólido blanco recuperado después de la destilación del carbonato de dimetilo en exceso.

Ej.	Relación DMC/Isosorbida	DMCI	Dímeros DMCI
1	40	94%	6%
2	20	91,5%	8,5%
3	10	79%	21%

Síntesis 4

15 Se destila bajo vacío elevado (<1mBar) una parte del producto obtenido según la síntesis 1 en un evaporador de película de barrido en configuración "short patch". El evaporador se calienta a 140°C y el producto se introduce a 70°C con un caudal de 140 g/h. El destilado obtenido es un sólido blanco que contiene el 100% en peso de dimetilcarbonato de isosorbido y no contiene ninguna traza de dímeros. El resto de destilación es un producto que comprende 4,5% de DMCI residual y 95,5% de dímeros.

Preparación de policarbonatos

Ejemplo 1 (comparativo)

20 Se introduce, en un reactor de una capacidad de 100 ml, calentado por un baño termostático de fluido termoprotector, provisto de un sistema de agitación mecánica de palas, de un sistema de control de la temperatura del medio de reacción, de una tubería de introducción de nitrógeno, de una cabeza de destilación unida a un condensador y a un recipiente para recoger los condensados, y de un sistema de puesta a vacío con regulación, una cantidad de 26,2 g (0,10 moles) de DMCI libre de dímeros (A2), 14,6 g (0,10 moles) de isosorbida (B) y 0,0069 g (9,99 x10<sup>-5</sup> moles) de 1,2,4-triazol. Se pone la instalación bajo atmósfera de nitrógeno y se calienta el medio de reacción por medio del fluido termoprotector. Se sube progresivamente la temperatura efectuando unas etapas de 25 2h30 a 170°C, 1h a 200°C, 1h a 220°C y 1h a 235°C. La subida de temperatura en cada nivel se lleva a cabo en 30 minutos. Durante la reacción, se observa una destilación del metanol. Al final de la etapa de 235°C, se pone la instalación a vacío durante 1h (presión residual inferior a 300 Pascal), manteniendo la temperatura a 235°C, a fin de proseguir la reacción, proseguir la destilación y eliminar las especies residuales de bajo peso molecular. Después del enfriamiento del medio de reacción, se obtiene un polímero de transición vítrea de 89°C.

30 Las condiciones de realización se recogen en la tabla 1 siguiente.

Ejemplo 2 (según la invención)

35 Se repite el ejemplo 1 con la única diferencia de que el DMCI está sustituido por una composición (A), constituida de DMCI (A1) y de dímeros de DMCI (A2) y que contiene 8,5% en peso de dímeros, en proporciones tales que la relación molar ((A1) + (A2))/(B) sigue siendo igual a 1. Se obtiene un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea de 130°C.

Las condiciones de realización se recogen en la tabla 1 siguiente.

Ejemplo 3 (según la invención)

40 Se repite el ejemplo 1 con la única diferencia de que el DMCI está sustituido por una composición (A), constituida de DMCI (A1) y de dímeros de DMCI (A2) y que contiene 21% en peso de dímeros, en proporciones tales que la relación molar ((A1) + (A2))/(B) sigue siendo igual a 1. Se obtiene un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea de 120°C

Las condiciones de realización se recogen en la tabla 1 siguiente.

## Ejemplo 4 (según la invención)

Se repite el ejemplo 1 con la única diferencia de que el DMCI está sustituido por una composición (A), constituida de DMCI (A1) y de dímeros de DMCI (A2) y que contiene 95,5% en peso de dímeros, en proporciones tales que la relación molar  $((A1) + (A2))/(B)$  sigue siendo igual a 1. Se obtiene un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea de 108°C

Las condiciones de realización se recogen en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1

Ejemplos	%m (A2)/((A1)+(A2))	(B)	Naturaleza del catalizador	T <sub>v</sub> (°C)
1	0%	Isosorbida	1,2,4-triazol	89°C
2	8,5%	Isosorbida	1,2,4-triazol	130°C
3	21%	Isosorbida	1,2,4-triazol	120°C
4	95,5%	Isosorbida	1,2,4-triazol	108°C

## Ejemplo 5 (comparativo)

Se introduce, en un reactor idéntico al utilizado en el ejemplo 1, 31,9 g (0,122 moles) de DMCI libre de dímeros (A2), 17,8 g (0,122 moles) de Isosorbida y 0,0084 g ( $1,22 \times 10^{-4}$  moles) de 1,2,4-triazol. Se pone la instalación bajo atmósfera de nitrógeno y se calienta el medio de reacción por medio del fluido termoportador. Se sube progresivamente la temperatura efectuando unas etapas de 2h a 130°C y 2h a 170°C. La subida de temperatura en cada etapa se lleva a cabo en 30 minutos.

Durante la reacción, se observa una destilación del metanol. Al final de la etapa de 170°C, se sube la temperatura a 220°C en 30 minutos. Cuando se alcanza ésta, se pone la instalación a vacío durante 2h (presión residual inferior a 300 Pascal), manteniendo la temperatura a 220°C, a fin de proseguir la destilación y eliminar las especies residuales de bajo peso molecular. Después del enfriamiento del medio de reacción, se obtiene un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea de 76°C.

Las condiciones de realización se recogen en la tabla 2 siguiente.

## Ejemplo 6 (según la invención)

Se repite el ejemplo 5 con la única diferencia de que se sustituye el DMCI por una composición (A), constituida de DMCI (A1) y de dímeros de DMCI (A2) y que contiene 6% en peso de dímeros, en proporciones tales que la relación molar  $((A1)+(A2))/(B)$  sigue siendo igual a 1.

Se obtiene un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea de 103°C.

Las condiciones de realización se recogen en la tabla siguiente.

Tabla 2

Ejemplos	%m (A2)/((A1)+(A2))	Naturaleza de (B)	Naturaleza del catalizador	T <sub>v</sub> (°C)
5	0%	Isosorbida	1,2,4-triazol	76°C
6	6%	Isosorbida	1,2,4-triazol	103°C

## Ejemplo 7 (según la invención)

Se introducen, en un reactor idéntico al utilizado en el ejemplo 1, una cantidad de 53,3 g (0,195 moles) de una composición de DMCI y de dímeros de DMCI, conteniendo esta composición 8,5% en peso de dímeros, 28,4 g (0,195 moles) de isosorbida es decir una relación molar de 1 por 1 entre el dimetilcarbonato de Isosorbida y el comonomero y 0,0038 g ( $1,16 \times 10^{-5}$  moles) de carbonato de cesio es decir un 0,006% molar con respecto a (A). Se

- pone la instalación bajo atmósfera de nitrógeno y se calienta el medio de reacción por medio del fluido termoportador. Se sube progresivamente la temperatura efectuando unas etapas de 2h30 min a 170°C, 1h a 200°C, 1h a 220°C y 1h a 235°C. La subida de temperatura en cada etapa se lleva a cabo en 30 minutos. Durante la reacción, se observa una destilación del metanol. Al final de la etapa de 235°C, se pone la instalación a vacío durante 1h (presión residual inferior a 300 Pascal), manteniendo la temperatura a 235°C, a fin de proseguir la destilación y eliminar las especies residuales de bajo peso molecular. Después del enfriamiento del medio de reacción, se obtiene un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea de 145°C.
- Las condiciones de realización se recogen en la tabla 3 siguiente.
- Ejemplo 8 (según la invención)
- 10 Se repite el ejemplo 7 con la única diferencia de que la composición (A) contiene 21% en peso de dímeros (A2), siendo (A) y (B) en proporciones tales que la relación molar  $((A1) + (A2))/(B)$  sigue siendo igual a 1.
- Se obtiene un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea de 136°C.
- Las condiciones de realización se recogen en la tabla 3 siguiente.
- Ejemplo 9 (según la invención)
- 15 Se repite el ejemplo 7 con la única diferencia de que se sustituye el Isosorbida por el 1,4-ciclohexanodimetanol (1,4 CHDM).
- Se obtiene un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea de 68°C.
- Las condiciones de realización se recogen en la tabla 3 siguiente.
- Ejemplo 10 (según la invención)
- 20 Se repite el ejemplo 7 con la única diferencia de que se sustituye el Isosorbida por el etilenglicol.
- Se obtiene un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea de 32°C.
- Las condiciones de realización se recogen en la tabla 3 siguiente.
- Ejemplo 11 (según la invención)
- 25 Se repite el ejemplo 7 con la única diferencia de que se sustituye el Isosorbida por una mezcla 50/50 molar Isosorbida/etilenglicol (EG).
- Se obtiene un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea de 77°C.
- Las condiciones de realización se recogen en la tabla 3 siguiente.
- Ejemplo 12 (según la invención)
- Se repite el ejemplo 7 con la única diferencia de que la relación molar (A)/(B) es de 0,8 por 1.
- 30 Se obtiene un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea de 125°C.
- Las condiciones de realización se recogen en la tabla 3 siguiente.
- Ejemplo 13 (según la invención)
- Se repite el ejemplo 7 con la única diferencia de que la relación molar (A)/(B) es de 1,25 por 1.
- Se obtiene un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea de 140°C.
- 35 Las condiciones de realización se recogen en la tabla 3 siguiente.
- Ejemplo 14 (según la invención)
- Se repite el ejemplo 13 con la única diferencia de que el % molar del catalizador es del 0,002%.
- Se obtiene un polímero que presenta una temperatura de transición vítrea de 127°C.
- Las condiciones de realización se recogen en la tabla siguiente.

## ES 2 562 645 T3

Tabla 3

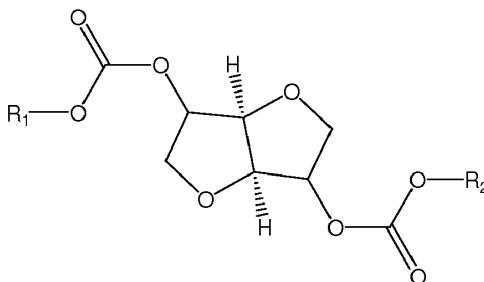
Ejemplo	%m (A2)/((A1)+(A2))	Naturaleza de (B)	Relación molar (A) / (B)	%mol catalizador/(A)	T <sub>v</sub> (°C)
7	8,5%	Isosorbida	1	0,006%	145
8	21%	Isosorbida	1	0,006%	136
9	8,5%	1,4 CHDM	1	0,006%	68
10	8,5%	EG	1	0,006%	32
11	8,5%	Isosorbida (50)/ EG (50) (mol/mol)	1	0,006%	77
12	8,5%	Isosorbida	0,8	0,006%	125
13	8,5%	Isosorbida	1,25	0,006%	140
14	8,5%	Isosorbida	1,25	0,002%	127

**REIVINDICACIONES**

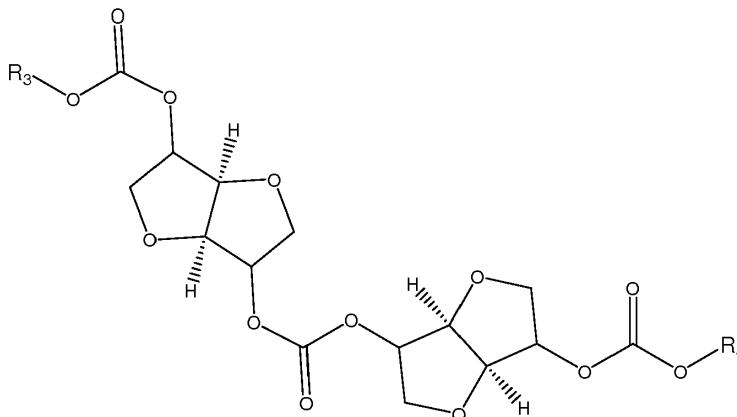
1. Procedimiento de fabricación de un policarbonato caracterizado por que comprende:

5 - una etapa (1) de introducción, en un reactor, de una composición (A) que comprende al menos un carbonato de dianhidrohexitol que lleva dos funciones carbonato de alquilo, comprendiendo dicha composición (A), con respecto a la suma de (A1) y (A2):

\* del 0 al 99,9% en peso, preferiblemente del 70 al 99,9% en peso, de monómeros (A1) de fórmula:



\* y del 0,1 al 100% en peso, preferiblemente del 0,1 al 30% en peso de monómeros (A2) de fórmula:



10 siendo R1, R2, R3 y R4 unos grupos alquilo idénticos o diferentes;

- una etapa (2) de introducción de un diol o de una mezcla de dioles (B);

- una etapa (3) ulterior de policondensación por transesterificación de la mezcla de monómeros que comprende (A2), (B) y eventualmente (A1);

- una etapa (4) de recuperación del policarbonato formado durante la etapa (3);

15 presentando dicho policarbonato recuperado en la etapa (4) una temperatura de transición vítrea superior o igual a 25°C.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que los grupos alquilo R1, R2, R3 y R4 portados por (A1) y (A2) comprenden de 1 a 10 átomos de carbono, ventajosamente de 1 a 6, por ejemplo de 1 a 4, muy particularmente se seleccionan entre los grupos metilo y etilo.

20 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los carbonatos de dianhidrohexitol de la composición (A) son unos carbonato de isosorbida.

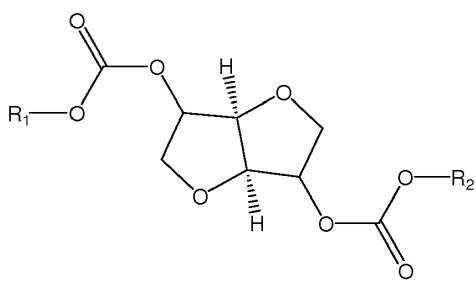
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición (A) introducida durante la etapa (1) comprende, con respecto al peso total de los monómeros (A1) y (A2):

\* del 75 al 99%, ventajosamente del 80 al 97%, por ejemplo del 85 al 95% de (A1); y

25 \* del 1 al 25%, ventajosamente del 3 al 20%, por ejemplo del 5 al 15% de (A2).

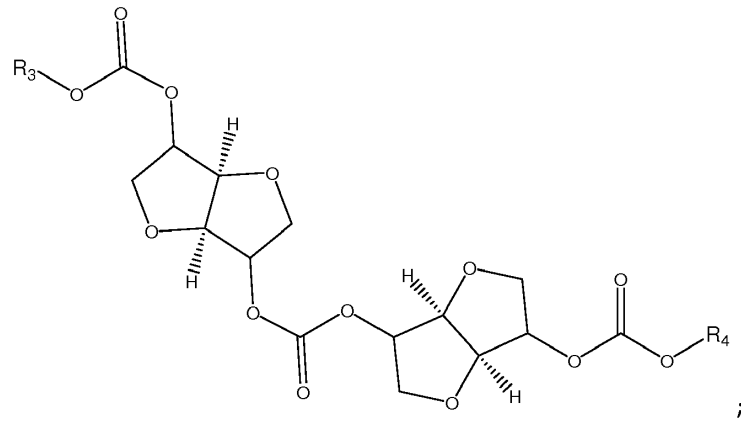
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el monómero (B) comprende al menos 1% en mol de diol cíclico, preferiblemente al menos 20%, ventajosamente al menos 50%, preferiblemente al menos 80%, muy preferiblemente está constituido de diol cíclico o de una mezcla de dioles cíclicos.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el diol comprendido en (B) es no aromático
7. Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, caracterizado por que el diol cíclico comprendido en (B) comprende unos ciclos de 5 o 6 miembros, preferiblemente se selecciona de entre el Isosorbida, el isomanido, el isodido, el 1,2-ciclohexanodimetanol, el 1,3-ciclohexanoldimetanol, y el 1,4-ciclohexanodimetanol.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la relación molar de (A1) + (A2) / (B) va de 0,7 a 1,3, preferiblemente de 0,9 a 1,1.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la suma de (A1), (A2) y (B) constituye más del 90% en moles de la totalidad de los monómeros introducidos en el reactor.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición (A) comprende más del 75% en moles, preferiblemente más del 90% en moles de monómeros (A1) y (A2).
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el reactor está regulado a una temperatura que va de 100°C a 250°C durante la etapa (3), preferiblemente de 150 a 235°C.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa (3) se realiza en presencia de un catalizador de transesterificación, ventajosamente un catalizador que comprende al menos un ión de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, un ión amonio cuaternario, un ión fosfonio cuaternario, un compuesto nitrogenado cíclico, un compuesto básico a base de boro o un compuesto básico a base de fósforo, ventajosamente seleccionado de entre el carbonato de cesio, los triazoles y el hidróxido de tetrametilamonio.
13. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado por que la cantidad del catalizador va del 10<sup>-7</sup>% al 1%, preferiblemente del 10<sup>-4</sup>% al 0,5%, con respecto a la suma de (A1) y de (A2).
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que al menos una parte de la etapa (3) se realiza a una presión que va de 30 kPa a 110 kPa, ventajosamente de 90 a 105 kPa, por ejemplo a presión atmosférica.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el policarbonato recuperado en la etapa (4) presenta una temperatura de transición vítrea superior o igual a 50°C, ventajosamente de 100 a 180°C, por ejemplo de 120 a 170°C.
16. Utilización para la fabricación de un policarbonato que presenta una temperatura de transición vítrea superior o igual a 25°C, de una composición (A) que comprende al menos un carbonato de dianhidrohexitol que lleva dos funciones carbonato de alquilo, comprendiendo dicha composición (A), con respecto a la suma de (A1) y (A2):
- \* del 0 al 99,9% de monómeros (A1) de fórmula, preferiblemente del 70 al 99,9%:



\* y del 0,1 al 100% de monómeros (A2) de fórmula, preferiblemente del 0,1 al 30%:





siendo R1, R2, R3 y R4 unos grupos alquilo idénticos o diferentes.