

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 358**

51 Int. Cl.:

C08G 64/20 (2006.01)

C08G 64/40 (2006.01)

C23C 22/72 (2006.01)

C08G 64/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2010 E 10195640 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 2343328**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para la producción de policarbonato**

30 Prioridad:

22.12.2009 DE 102009059990

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

21.12.2017

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**DOEBERT, FRANK;
STREMMEL, ANDREAS;
BIEDRON, CHRISTOPH;
LAUE, STEPHAN;
RECHNER, JOHANN;
HAGEN, TORSTEN;
BRUYNSEELS, FRANK;
QUAEYHAEGENS, FRANK;
DECLOEDT, JOHAN;
VAN DORST, PAUL;
ARNDT, UWE;
VANDEN EYNDE, JOHAN;
TRACHT, URSULA;
KÖNIG, THOMAS y
LIESENFELDER, ULRICH**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 647 358 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 y dispositivo para la producción de policarbonato

El objeto de la invención es un procedimiento para el tratamiento previo de superficies de materiales de trabajo, así como el uso de estos materiales pasivados en la producción o el procesamiento de policarbonatos.

- 5 Mediante este procedimiento se logra minimizar la interacción entre policarbonato y metal y obtener en el procesamiento y la síntesis de policarbonato polímero de alta calidad, el cual en particular no se decolora y está libre de componentes no solubles.

10 La realización de la síntesis de policarbonato puede ocurrir de forma continua o de forma discontinua. La reacción puede producirse por lo tanto en tanques de mezcla, reactores tubulares, reactores de bombeo o cascadas de tanques de mezcla o sus combinaciones. Son materiales típicos para estos tanques de mezcla o reactores tubulares o conducciones tubulares, etc., por ejemplo, acero V4A 1.4571 o Hastelloy-C.

El lavado de la solución de policarbonato se produce mediante pasos por tanques de sedimentación, tanques de mezcla, coalescedores o separadores o combinaciones de estas medidas. Estas partes de instalación consisten igualmente en los materiales mencionados más arriba.

- 15 El aislamiento del polímero de la solución puede producirse mediante evaporación del agente disolvente mediante temperatura, vacío o un gas de arrastre calentado. Otros métodos de aislamiento son cristalización y precipitación. También estos pasos de procedimiento se llevan a cabo en recipientes de los medios mencionados más arriba. En el caso de un procedimiento de procesamiento térmico los materiales usados tienen una gran importancia como consecuencia de la temperatura más alta. Un procedimiento de procesamiento térmico de este tipo es por ejemplo, la
- 20 destilación del agente disolvente mediante calentamiento y distensión, un llamado procedimiento "Flash" (véase también "Thermische Trennverfahren", VCH Verlagsanstalt 1988, pág. 114). Todos estos procedimientos están descritos en la literatura de patente y en manuales y son habituales para el experto. Al retirarse el agente disolvente mediante temperatura (destilación) o el procedimiento Flash técnicamente más efectivo, se obtienen masas fundidas de polímero de alta concentración. A partir de las masas fundidas de polímero altamente concentradas obtenidas de
- 25 esta manera pueden eliminarse los restos del agente disolvente o bien directamente de la masa fundida con extrusores de evaporación (documentos BE-A 866 991, EP-A 0 411 510, US-A 4 980 105, DE-A 33 32 065), evaporación de capas delgadas (documento EP-A 0 267 025), evaporación de película precipitada, evaporación de línea o mediante compactación por fricción (documento EP-A 0 460 450), eventualmente también mediante la adición de un agente de arrastre, como nitrógeno o dióxido de carbono o mediante el uso de vacío (documentos EP-A 0 039 96, EP-A 0 256 003, US-A 4 423 207). También en este caso el material de trabajo usado, con el cual está en
- 30 contacto la masa fundida de polímero, tiene una importancia particular.

El policarbonato producido mediante este procedimiento se adecua en particular para artículos de moldeo por inyección de alta calidad, en particular aquellos en los cuales son importantes una alta transparencia y un bajo YI (del inglés *Yellowness Index*, índice de amarilleamiento), como por ejemplo, memorias de datos ópticas, pantallas difusoras o lunas para el ámbito del automóvil en general.

35

Es conocido, que durante el procesamiento y la síntesis de policarbonato, el contacto con superficies de material de trabajo en particular en caso de temperaturas altas, largos tiempos de permanencia y el uso de materiales de trabajo con contenido de hierro dan lugar a un daño en el policarbonato. Este daño se exterioriza en un empeoramiento del color (amarilleamiento) y la formación de partes no solubles. Este daño se da de manera particularmente clara en

40 caso de contacto con nuevas superficies de aceros inoxidable, por ejemplo, en procedimientos de puesta en marcha. El daño, en particular el amarilleamiento, de policarbonato en presencia de superficies de acero o iones metálicos se ha descrito con anterioridad ampliamente, por ejemplo en los documentos EP0819717, EP0905184, EP0386616.

El estado de la técnica comprende diferentes principios para minimizar este daño del policarbonato.

- 45 Los documentos WO2002037148, EP1383821, EP0512223, EP1155737 y EP0635532 describen el uso de materiales de trabajo de alta calidad con un bajo contenido de hierro. Debido a los altos costes de la obtención y el procesamiento de aleaciones particularmente pobres en hierro, el uso general de este tipo de materiales de trabajo de alta calidad no es una solución razonable económicamente. La composición de material indicada en el documento EP1155737 con contenidos de níquel de 5-15 % y contenidos de cromo de 10-20 % además de ello no es suficiente,
- 50 desde el punto de vista de las condiciones típicas de síntesis y procesamiento, para mantener en el nivel bajo deseado el daño de policarbonato.

El documento EP0905184 describe el uso de diésteres de fosfito como aditivos estabilizadores en relación con el policarbonato, que suprimen la interacción con iones de metal. La dosificación de un estabilizador habitualmente no es deseada debido a la modificación de la composición del producto o debido a una influencia en la reacción.

- 55 Los documentos US20080154018, US20080210343, EP1156071, EP0819717 describen métodos de tratamiento para hacer inertes materiales de trabajo metálicos con respecto a policarbonato. Los métodos descritos en los

documentos US20080154018, US20080210343, EP1156071 y EP0819717 son muy laboriosos y el resultado no es suficiente. En los documentos EP1156071 y EP0819717 se combinan diferentes procesos de aclarado con tratamiento térmico de la superficie de metal. Los documentos US20080154018 y US20080210343 describen pasos de tratamiento térmicos o térmicos oxidativos. Además de ello, la tarea de los documentos US20080154018 y US20020210343 consistió en reducir la formación de partículas fluorescentes, mientras que el experto no encuentra en estas publicaciones de divulgación ningún indicio de cómo influir en el color y en los restos no solubles.

El uso de fosfato para mejorar la resistencia a la corrosión es conocido y se describe por ejemplo en los documentos CH-580685, JP-81018675, DE-4129529, DE-19621184, US-6117251, C.A. Melendres et al., Electrochimica Acta 34 (1989) 281. Normalmente se usan soluciones acuosas de fosfato o ácido fosfórico para el tratamiento de las superficies de metal con el objetivo de mejorar la resistencia de la superficie de metal contra la corrosión. No se menciona sin embargo, el hecho de que un tratamiento de las superficies de este tipo puede conducir a una calidad de policarbonato mejorada.

La invención se basa por lo tanto en la tarea de desarrollar un método sencillo para el tratamiento previo de superficies de acero, que minimice la interacción de la superficie de metal con policarbonato y reduzca de esta manera o minimice en la medida de lo posible el daño. De manera ideal este método debería poder usarse además de ello directamente en el funcionamiento de aparatos y máquinas ya existentes, no solo durante la fabricación o antes del montaje de aparatos nuevos.

Se ha descubierto sorprendentemente que el contacto de superficies de metal con contenido de hierro con una masa fundida de policarbonato que contiene uno o varios compuestos de fósforo conduce a una modificación de la superficie que suprime casi por completo un dañado de policarbonato durante el posterior uso de las superficies de metal para la producción o procesamiento.

El tratamiento previo según la invención puede usarse en aceros con contenido de hierro, como por ejemplo, aceros finos de cromo-níquel de alta aleación, de manera particularmente preferida sobre el acero inoxidable 1.4571 (X6CrNiMoTi 17-12-2, acero de cromo-níquel estabilizado al Ti). Las superficies del acero se ponen en contacto con la masa fundida de PC sin un tratamiento previo adicional y sin pasos de aclarado o de limpieza postconectados. El tratamiento puede producirse de esta manera in-situ como paso previo a la producción o al procesamiento propiamente dicho. El tratamiento previo se produce en intervalos de temperatura de 300 °C a 380 °C, de manera particularmente preferente de 320 a 350 °C. Los tiempos de actuación se encuentran en de 6 a 12 horas. Durante el tiempo de actuación la masa fundida se mantiene en contacto estacionario con la superficie de metal. El tratamiento puede llevarse a cabo tanto al aire como también en una atmósfera inerte. Como compuestos de fósforo pueden usarse ácido fosfórico acuoso, así como compuestos de fosfato o de fosfito orgánicos. Pueden usarse por ejemplo, los siguientes triarilfosfatos, triarilfosfatos PO(OR)₃ y dialquilfosfatos PO(OR)₂OH, así como fosfitos P(OR)₃ o (RO)P(OR)OH:

fosfato de trimetilo, fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de trioctilo, fosfato de tris-(2-etilhexilo), fosfato de trinonilo, fosfato de tridecilo, fosfato de tris-(2-cloroetilo), fosfato de triciclohexilo, fosfato de trifenilo, fosfato de dietilo, fosfato de dibutilo, fosfato de dioctilo, fosfato de difenilo, fosfito de trimetilo, fosfito de trietilo, fosfito de tributilo, fosfito de trioctilo, fosfito de trifenilo, fosfito de dibutilo, fosfito de difenilo.

El compuesto de fósforo se añade a la masa fundida de policarbonato en concentraciones de 0,1 g de fosfato por m² de superficie de metal a 5000 g por m² de superficie de metal. Preferentemente se usan de 1 g por m² a 100 g por m² y de manera particularmente preferente de 5 g por m² a 50 g por m². De manera particularmente preferente se usan en tiempos de actuación cortos concentraciones más altas, en caso de tiempo de actuación más largo, concentraciones más bajas. El compuesto de fósforo se añade como sustancia pura o como solución antes de fundirse al granulado de PC o se mezcla en la masa fundida de PC.

En el caso de estas superficies de metal puede tratarse por ejemplo de tubos eventualmente calentados para el transporte de masas fundidas de policarbonato, de líneas de tubos, o de las superficies interiores de intercambiadores de calor, de tanques de reacción o también de dispositivos de filtrado u otras partes de extrusores y bombas que conducen masa fundida. La producción de policarbonato se produce normalmente en partes de instalación, es decir, tubos, tanques de reacción, etc., de acero o de aleaciones de acero especiales. En estas instalaciones se produce, transporta, vaporiza, aísla o procesa el policarbonato.

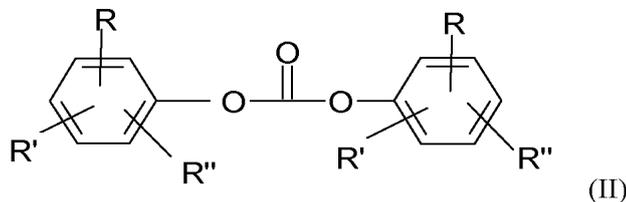
En otra configuración de la invención se usan de manera termooxidativa a temperaturas de 400 °C a 500 °C, preferentemente de 440 °C a 460 °C, al aire o en una atmósfera con contenido de oxígeno, superficies de metal tratadas previamente, y se tratan previamente con masa fundida de PC con contenido de fosfito en el mismo intervalo de temperatura y concentración que se indica para la masa fundida de PC con contenido de fosfato al aire o en gas inerte.

Alternativamente al tratamiento previo con masa fundida de PC estática in-situ que se ha descrito, es posible una alimentación continua de masa fundida de PC con contenido de fosfato a la superficie de metal. Para ello, la superficie a tratar de conducciones de tubo, tanques, dispositivos o máquinas es atravesada de manera continua durante un tiempo de 6 a 12 horas, preferentemente a temperaturas de 320 °C a 350 °C, por la masa fundida de PC con contenido de fosfato.

- El procedimiento según la invención se usa de manera particularmente preferente en la producción y el procesamiento, como la producción de compuestos o moldeo por inyección de policarbonato. Ofrece en este caso ventajas sobre todo en el color del policarbonato, en el caso de policarbonato no teñido, medido con el índice de amarilleamiento (YI). Los elementos de tornillo según la invención se usan en este caso de manera particularmente preferente en la zona de desgasificación.
- Los policarbonatos son en el sentido de la presente invención tanto homopolicarbonatos, como también copolicarbonatos; los policarbonatos pueden ser de forma conocida lineales o ramificados.
- Los modos de producción preferentes de los policarbonatos a usarse según la invención, incluidos los poliéstercarbonatos, son el conocido procedimiento de capas límites y el conocido procedimiento de transesterificación por fusión.
- En el primer caso, sirve como derivado de ácido carbónico preferentemente fosgeno, en el último caso preferentemente carbonato de difenilo. Los catalizadores, agentes disolventes, procesamiento, condiciones reactivas, etc., para la producción de policarbonato se han descrito y se conocen en ambos casos suficientemente.
- Una parte, hasta 80 % en moles, preferentemente de 20 % en moles a 50 % en moles, de los grupos de carbonato en los policarbonatos adecuados según la invención puede estar substituida por grupos de éster del ácido dicarboxílico aromáticos. Este tipo de policarbonatos, los cuales contienen tanto residuos de ácido del ácido carbónico, como también restos de ácido de ácidos dicarboxílicos aromáticos incorporados en la cadena molecular son, denominados con exactitud, poliéstercarbonatos aromáticos. Se subordinan en la presente solicitud debido a motivos de simplificación al concepto general de los policarbonatos aromáticos termoplásticos.
- El procedimiento según la invención se usa en particular en la producción de policarbonatos. Es por tanto objeto de la presente invención también un procedimiento para la producción de policarbonatos, caracterizado por que al menos un paso del procedimiento de producción comprende un proceso de extrusión según la invención.
- La producción de policarbonatos mediante el uso del procedimiento según la invención se produce de forma conocida a partir de difenoles, derivados de ácido carbónico, eventualmente interruptores de cadena y eventualmente ramificadores, sustituyéndose para la producción de los poliéstercarbonatos una parte de los derivados de ácido carbónico por ácidos dicarboxílicos aromáticos o derivados de los ácidos dicarboxílicos, y en concreto conforme a las unidades de estructura de carbonato a sustituir en los policarbonatos aromáticos por unidades de estructura de éster de ácido dicarboxílico aromático.
- A modo de ejemplo para la producción de policarbonatos se remite en este caso rápidamente a "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, volumen 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964.
- Los policarbonatos termoplásticos, los cuales se usan preferentemente en el procedimiento según la invención, incluyendo los poliéstercarbonatos aromáticos, termoplásticos, tienen un peso molecular medio M_w (determinado mediante medición de la viscosidad relativa a 25 °C en CH_2Cl_2 y una concentración de 0,5 g por 100 ml de CH_2Cl_2) de 12 000 a 120 000, preferentemente de 15 000 a 80 000 y en particular de 15 000 a 60 000.
- Los difenoles adecuados para el presente procedimiento para la producción de policarbonato se describen múltiples veces en el estado de la técnica.
- Los difenoles adecuados son por ejemplo, hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenil, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos, bis-(hidroxifenil)-sulfuros, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, α,α' -bis-(hidroxifenil)-diisopropil-bencenos, así como sus compuestos alquilados, alquilados en núcleo y halogenados en núcleo.
- Son difenoles preferentes 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenilpropano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-feniletano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano, 2,4-bis(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,3-bis-[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno (bisfenol M), 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfona, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,3-bis[2-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-propil]benceno y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC).
- Son difenoles particularmente preferentes 4,4'-dihidroxidifenilo, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-feniletano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC).
- Estos y otros compuestos de dihidroxiarilo adecuados se describen por ejemplo en los documentos DE-A 3 832 396, FR-A 1 561 518, en H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964, pág. 28 y siguientes; pág. 102 y siguientes y en D.G. Legrand, J.T. Bandler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, pág. 72 y siguientes.
- En el caso de los homopolicarbonatos se usa solo un difenol, en el caso de los copolicarbonatos se usan varios difenoles, pudiendo naturalmente estar contaminados los difenoles usados, como también todos los demás agentes

químicos y excipientes añadidos a la síntesis, con los ensuciamientos procedentes de su propia síntesis, manejo y almacenamiento, es deseable no obstante, trabajar con materias primas en la medida de lo posible limpias.

Los carbonatos de diarilo adecuados para la transformación con los compuestos de dihidroxiarilo en la transesterificación por fusión son aquellos de la fórmula general (II)



5

en la que

R, R' y R'' independientemente entre sí, iguales o diferentes para hidrógeno, representan alquilo C₁-C₃₄, alquilarilo C₇-C₃₄ o arilo C₆-C₃₄ lineal o ramificado, R puede significar también -COO-R''', representando R''' para hidrógeno, alquilo C₁-C₃₄, alquilarilo C₇-C₃₄ o arilo C₆-C₃₄ lineal o ramificado.

10

Son carbonatos de diarilo preferentes por ejemplo carbonato de difenilo, carbonatos de metilfenilo-fenilo y carbonatos de di-(metilfenilo), carbonato de 4-etilfenilo-fenilo, carbonato de di-(4-etilfenilo), carbonato de 4-n-propilfenilo-fenilo, carbonato de di-(4-n-propilfenilo), carbonato de 4-iso-propilfenilo-fenilo, carbonato de di-(4-iso-propilfenilo), carbonato de 4-n-butilfenilo-fenilo, carbonato de di-(4-n-butilfenilo), carbonato de 4-iso-butilfenilo-fenilo, carbonato de di-(4-iso-butilfenilo), carbonato de 4-terc-butilfenilo-fenilo, carbonato de di-(4-terc-butilfenilo), carbonato de 4-n-pentilfenilo-fenilo, carbonato de di-(4-n-pentilfenilo), carbonato de 4-n-hexilfenilo-fenilo, carbonato de di-(4-n-hexilfenilo), carbonato de 4-iso-octilfenilo-fenilo, carbonato de di-(4-iso-octilfenilo), carbonato de 4-n-nonilfenilo-fenilo, carbonato de di-(4-n-nonilfenilo), carbonato de 4-ciclohexilfenilo-fenilo, carbonato de di-(4-ciclohexilfenilo), carbonato de 4-(1-metil-1-feniletil)-fenilo-fenilo, carbonato de di-[4-(1-metil-1-feniletil) fenilo], carbonato de bifenilo-4-il-fenilo, carbonato de di-(bifenilo-4-il), carbonato de 4-(1-naftil)-fenilo-fenilo, carbonato de 4-(2-naftil)-fenilo-fenilo, carbonato de di-[4-(1-naftil)-fenilo], carbonato de di-[4-(2-naftil)-fenilo], carbonato de 4-fenoxifenilo-fenilo, carbonato de di-(4-fenoxifenilo), carbonato de 3-pentadecilfenilo-fenilo, carbonato de di-(3-pentadecilfenilo), carbonato de 4-tritilfenilo-fenilo, carbonato de di-(4-tritilfenilo), carbonato de metilsalicilato-fenilo, carbonato de di-(metilsalicilato), carbonato de etilsalicilato-fenilo, carbonato de di-(etilsalicilato), carbonato de n-propilsalicilato-fenilo, carbonato de di-(n-propilsalicilato), carbonato de iso-propilsalicilato-fenilo, carbonato de di-(iso-propilsalicilato), carbonato de n-butilsalicilato-fenilo, carbonato de di-(n-butilsalicilato), carbonato de iso-butilsalicilato-fenilo, carbonato de di-(iso-butilsalicilato), carbonato de terc-butilsalicilato-fenilo, carbonato de di-(terc-butilsalicilato), carbonato de di-(fenilsalicilato) y carbonato de di-(bencenosalicilato).

15

20

25

30

Son compuestos de diarilo particularmente preferentes carbonato de difenilo, carbonato de 4-terc-butilfenilfenilo-fenilo, carbonato de di-(4-terc-butilfenilo), carbonato de bifenilo-4-il-fenilo, carbonato de di-(bifenilo-4-il), carbonato de 4-(1-metil-1-feniletil)-fenilo-fenilo, carbonato de di-[4-(1-metil-1-feniletil)-fenilo] y carbonato de di-(metilsalicilato).

Es muy particularmente preferente el carbonato de difenilo.

Pueden usarse tanto un carbonato de diarilo, como también diferentes carbonatos de diarilo.

Los carbonatos de diarilo pueden usarse también con contenidos residuales de los compuestos de monohidroxiarilo, a partir de los cuales se produjeron. Los contenidos residuales de los compuestos de monohidroxiarilo pueden ser de hasta 20 % en peso, preferentemente de hasta 10 % en peso, de manera particularmente preferente de hasta 5 % en peso y de manera muy particularmente preferente de hasta 2 % en peso.

35

40

En lo que se refiere al/a los compuesto/s de dihidroxiarilo se usan en general de 1,02 a 1,30 moles del o de los carbonatos de diarilo, preferentemente de 1,04 a 1,25 moles, de manera particularmente preferente de 1,045 a 1,22 moles, de manera muy preferente de 1,05 a 1,20 moles por mol de compuesto de dihidroxiarilo. Pueden usarse también mezclas de los carbonatos de arilo mencionados más arriba, refiriéndose entonces las indicaciones sobre moles indicadas anteriormente por mol de compuesto de dihidroxiarilo a la cantidad de sustancia total de la mezcla de los carbonatos de diarilo.

45

50

Los interruptores de cadena monofuncionales necesarios para la regulación del peso molecular, como por ejemplo fenol o alquilfenoles, en particular fenol, p-terc-butilfenol, iso-octilfenol, cumilfenol, sus ésteres del ácido clorocarbónico o cloruros de ácido de ácidos monocarbónicos o mezclas de estos interruptores de cadena, se añaden o bien con el bisfenolato o los bisfenolatos a la reacción o se añaden en cualquier momento a la síntesis, mientras hayan presentes en la mezcla de reacción fosgeno o grupos terminales de ácido clorocarbónico, o en el caso de los cloruros de ácido y ésteres de ácido clorocarbónico como interruptores de cadena mientras se encuentren a disposición suficientes grupos terminales fenólicos del polímero en formación. Preferentemente, el o los interruptores de cadena se añaden no obstante tras la fosgenación en un lugar o en un momento, en el que ya no

hay fosgeno, pero el catalizador aún no se ha dosificado. Alternativamente pueden dosificarse también antes del catalizador, junto o en paralelo con el catalizador.

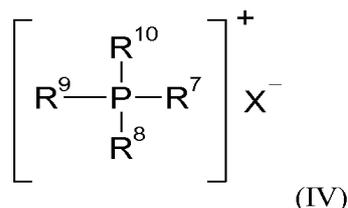
De igual manera se añaden a la síntesis eventualmente ramificadores o mezclas de ramificadores. Habitualmente se añaden los ramificadores no obstante antes de los interruptores de cadena. Normalmente se usan trisfenoles, cuaterfenoles o cloruros de ácido de ácidos tri o tetracarbónicos o mezclas de los polifenoles o de los cloruros de ácido. Algunos de los compuestos adecuados como ramificadores con tres o más de tres grupos hidroxilos son por ejemplo, ploroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenilo)-hepteno-2, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenilo)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis-(4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano.

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

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

Los catalizadores usados preferentemente en la síntesis de capas límites de fase de policarbonato son aminas terciarias, en particular trietilamina, tributilamina, trioctilamina, N-etilpiperidina, N-metilpiperidina, N-i/n-propilpiperidina, sales de amonio cuaternarias como hidróxido de tetrabutilamonio, de tributilbencenoamonio, de tetraetilamonio, cloruro, bromuro, sulfato hidrogenado, tetrafluoroborato de tetraetilamonio, así como los compuestos fosfónicos correspondientes a los compuestos de amonio. Estos compuestos se describen en la bibliografía como catalizadores de capas límites de fase típicos, pueden obtenerse comercialmente y son habituales para el experto. Los catalizadores pueden añadirse a la síntesis de forma individual, como mezcla o también junto o en sucesión, eventualmente también antes de la fosgenación, se prefieren no obstante dosificaciones tras la introducción de fosgeno, a no ser que se usen un compuesto de onium o una mezcla de compuestos de onium como catalizadores. En este caso se prefiere una adición antes de la dosificación de fosgeno. La dosificación del catalizador o de los catalizadores puede producirse en substancia, en un agente disolvente inerte, preferentemente el agente disolvente de la síntesis de policarbonato, o también como solución acuosa, en el caso de la terc-amina entonces como sus sales de amonio con ácidos, preferentemente ácidos minerales, en particular ácido clorhídrico. En caso de usarse varios catalizadores o la dosificación de cantidades parciales de la cantidad total de catalizadores, pueden llevarse a cabo naturalmente también diferentes modos de dosificación en diferentes lugares o en diferentes momentos. La cantidad total de los catalizadores usados se encuentra en de 0,001 a 10 % en moles referido a los moles de bisfenoles usados, preferentemente en de 0,01 a 8 % en moles, de manera particularmente preferente en de 0,05 a 5 % en moles.

Como catalizadores pueden usarse en procedimientos de transesterificación por fusión para la producción de policarbonatos los catalizadores básicos conocidos en la bibliografía, como por ejemplo, hidróxidos u óxidos alcalinos y alcalinotérreos y/o sales de onium, como por ejemplo, sales de amonio o de fosfonio. En la síntesis se usan preferentemente sales de onium, de manera particularmente preferente sales de fosfonio. Estas sales de fosfonio son por ejemplo aquellas de la fórmula general (IV)



en la que

R^{7-10} representan radicales alquilo C_1-C_{10} , arilo C_6-C_{14} , arilalquilo C_7-C_{15} o cicloalquilo C_5-C_6 iguales o diferentes, eventualmente substituidos, preferentemente para metilo o arilo C_6-C_{14} , de manera particularmente preferente metilo o fenilo, y

X- representa un anión elegido del grupo hidróxido, sulfato, sulfato de hidrógeno, bicarbonato, carbonato, halogenuro, preferentemente cloruro, y alquilato o arilato de la fórmula $-OR^{11}$, representando R^{11} un radical arilo C_6-C_{14} , arilalquilo C_7-C_{15} o cicloalquilo C_5-C_6 , alquilo C_1-C_{20} , substituido, preferentemente fenilo.

Son catalizadores particularmente preferentes cloruro de tetrafenilfosfonio, hidróxido de tetrafenilfosfonio y fenolato de tetrafenilfosfonio, muy particularmente preferente es fenolato de tetrafenilfosfonio.

Los catalizadores se usan preferentemente en cantidades de 10^{-8} a 10^{-3} moles, de manera particularmente preferente en cantidades de 10^{-7} a 10^{-4} moles, referido a un mol de compuesto de dihidroxiarilo.

Pueden usarse igualmente cocatalizadores para aumentar la velocidad de la policondensación.

Éstos pueden ser por ejemplo sales de actuación alcalina de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, como

hidróxidos, eventualmente alcóxidos C₁-C₁₀ y arilóxidos C₆-C₁₄ sustituidos de litio, sodio y potasio, preferentemente hidróxidos, eventualmente alcóxidos C₁-C₁₀ o arilóxidos C₆-C₁₄ sustituidos de sodio. Son preferentes hidróxido de sodio, fenolato de sodio o sal disódica del 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano.

5 En caso de que se añadan iones alcalinos o alcalinotérreos en forma de sus sales, la cantidad de iones alcalinos o alcalinotérreos, determinada por ejemplo por espectroscopia de absorción atómica, es de 1 a 500 ppb, preferentemente de 5 a 300 ppb y de manera más preferente de 5 a 200 ppb, referido a policarbonato a producir. En formas de realización preferentes del procedimiento según la invención no se usan sin embargo sales alcalinas.

10 La realización de la síntesis de policarbonato puede ocurrir de manera continua o discontinua. La reacción puede producirse por lo tanto en tanques de mezcla, reactores tubulares, reactores de bombeo o cascadas de tanques de mezcla o combinaciones de ellos. En este caso ha de asegurarse mediante el uso de los órganos de mezcla ya mencionados, que las fases acuosa y orgánica en la medida de lo posible se segreguen cuando la mezcla de síntesis ha reaccionado, es decir, ya no contiene cloro saponificable de fosgeno o ésteres de ácido clorocarbónico.

15 Tras la introducción del fosgeno en el procedimiento de capas límite puede ser ventajoso mezclar durante un determinado tiempo la fase orgánica y la fase acuosa antes de que se añada eventualmente ramificador, siempre y cuando éste no se dosifique junto con el bisfenolato, interruptor de cadena y catalizador. Un tiempo de reacción posterior de este tipo puede ser ventajoso tras cada dosificación. Estos tiempos de mezcla posterior se encuentran en de 10 segundos a 60 minutos, preferentemente en de 30 segundos a 40 minutos, de manera particularmente preferente en de 1 a 15 minutos.

20 La fase orgánica puede consistir en un agente disolvente o en mezclas de varios agentes disolventes. Son agentes disolventes adecuados hidrocarburos clorados (alifáticos y/o aromáticos), preferentemente diclorometano, tricloroetileno, 1,1,1-tricloroetano, 1,1,2-tricloroetano y clorobenceno y sus mezclas. Pueden usarse no obstante también hidrocarburos aromáticos como benceno, tolueno, m/p/o-xileno o éter aromático como anisol solo, mezclado con o adicionalmente a hidrocarburos clorados. Otra forma de realización de la síntesis usa agentes disolventes, los cuales no disuelven policarbonato, sino que solo lo hinchan ligeramente. Pueden usarse por lo tanto también agentes
25 no disolventes para policarbonato en combinación con agentes disolventes. En este caso pueden usarse como agentes disolventes también en la fase acuosa agentes disolventes solubles como tetrahidrofurano, 1,3/1,4-dioxano o 1,3-dioxolano, cuando el acompañante del agente disolvente forma la segunda fase orgánica.

30 La mezcla de reacción reaccionada, que comprende como mucho aún trazas (< 2 ppm) de ésteres de ácido clorocarbónico, de al menos dos fases, se deja reposar para la separación de fases. La fase alcalina acuosa se conduce eventualmente por completo o parcialmente a la síntesis de policarbonato como fase acuosa o por el contrario se suministra al procesamiento de aguas residuales, donde se separan y se realimentan proporciones de agente disolvente y catalizador. En otra variante del procesamiento se separa tras la separación de los ensuciamientos orgánicos, en particular de agentes disolventes y residuos de polímero, y eventualmente tras el ajuste de un valor de pH determinado, por ejemplo, mediante adición de sosa cáustica, la sal, la cual puede
35 suministrarse por ejemplo, a la electrolisis alcalina de cloro, mientras que la fase acuosa se devuelve eventualmente a la síntesis.

40 La fase orgánica, la cual contiene el policarbonato, puede limpiarse ahora por lo tanto de todas las contaminaciones de tipo alcalino, iónico o catalítico. La fase orgánica contiene también tras uno o varios procesos de sedimentación aún partes de la fase alcalina acuosa en pequeñas gotas, así como el catalizador, normalmente una terc-amina. Los procesos de sedimentación pueden favorecerse eventualmente debido a que la fase orgánica atraviesa tanques de sedimentación, tanques de mezcla, coalescedores o separadores o combinaciones de ellos, pudiendo dosificarse eventualmente agua a cada uno o a algunos pasos de separación, eventualmente mediante el uso de órganos de mezcla activos o pasivos.

45 Tras esta separación en bruto de la fase acuosa alcalina se lava la fase orgánica una o varias veces con ácidos diluidos, ácidos minerales, carbónicos, hidroxicarbonicos y/o sulfónicos. Son preferentes ácidos minerales acuosos, en particular ácido clorhídrico, ácido fosforoso y ácido fosfórico o mezclas de estos ácidos. La concentración de estos ácidos debería encontrarse en el intervalo de entre 0,001 a 50 % en peso, preferentemente de entre 0,01 a 5 % en peso.

50 La fase orgánica se lava además de ello repetidamente con agua desalinizada o destilada. La separación de la fase orgánica, dispersa, eventualmente con partes de la fase acuosa, tras los pasos de lavado individuales se produce mediante tanques de sedimentación, tanques de mezcla, coalescedores o separadores o combinaciones de ellos, pudiendo dosificarse el agua de lavado entre los pasos de lavado eventualmente mediante el uso de órganos de mezcla activos o pasivos.

55 Entre estos pasos de lavado o también tras el lavado pueden añadirse eventualmente ácidos, preferentemente disueltos en el agente disolvente, en el cual se basa la solución polimérica. Preferentemente se usan en este caso gas de cloruro de hidrógeno y ácido fosfórico o ácido fosforoso, que pueden usarse también eventualmente como mezclas.

Son ácidos dicarboxílicos aromáticos adecuados para la producción de los poliester carbonatos, por ejemplo, ácidos

ftálicos, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido terc-butilisoftálico, ácido 3,3'-difenildicarboxílico, ácido 4,4'-benzofenondicarboxílico, ácido 3,4'-benzofenondicarboxílico, ácido 4,4'-difenileterdicarboxílico, ácido 4,4'-difenilsulfondicarboxílico, 2,2-bis(4-carboxifenil)-propano, ácido dicarboxílico de trimetil-3-fenilindan-4,5'.

5 De los ácidos dicarboxílicos aromáticos se usan de manera particularmente preferente el ácido tereftálico y/o el ácido isoftálico.

Son derivados de los ácidos dicarboxílicos los dihalogenuros de ácido dicarboxílico y los dialquilésteres de ácido dicarboxílico, en particular los dicloruros de ácido dicarboxílico y los dimetilésteres de ácido carbónico.

10 La sustitución de los grupos de carbonato por los grupos de éster de ácido dicarboxílico aromáticos se produce esencialmente de manera estequiométrica y también cuantitativa, de forma que la proporción molar de los agentes de reacción continua encontrándose también en el poliéstercarbonato terminado. La incorporación de los grupos de éster de ácido dicarboxílico aromáticos puede producirse tanto estadísticamente como también por bloques.

15 El **alquilo C₁-C₄** representa en el marco de la invención por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, el **alquilo C₁-C₆** además de ello por ejemplo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, neopentil, 1-etilpropilo, ciclohexilo, ciclopentilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo, el **alquilo C₁-C₁₀** además de ello por ejemplo n-heptilo y n-octilo, pinaquilo, adamantilo, los mentilos isómeros, n-nonilo, n-decilo, el **alquilo C₁-C₃₄** además de ello por ejemplo n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo. Lo mismo es válido para el correspondiente radical alquilo por ejemplo en radicales arilalquilo o alquilarilo, alquilfenilo o alquilcarbonilo. Los radicales alquilenos en los correspondientes radicales hidroxialquilo o aralquilo o alquilarilo representan por ejemplo los radicales alquilenos correspondientes a los radicales alquilo anteriores.

20 El **arilo** representa un radical aromático carbocíclico con de 6 a 34 átomos de carbono de esqueleto. Lo mismo tiene validez para la parte aromática de un radical arilalquilo, denominado también radical aralquilo, así como para componentes arilo de grupos más complejos, como por ejemplo, radicales arilcarbonilo.

25 Son ejemplos de **arilo C₆-C₃₄** fenilo, o- p- m-tolilo, naftilo, fenantrenilo, antraceno o fluorenilo.

Arilalquilo o **aralquilo** significa correspondientemente de manera independiente un resto alquilo de cadena recta, cíclico, ramificado o no ramificado según la definición anterior, el cual puede estar sustituido de manera sencilla, múltiple o completamente por radicales arilo según la definición anterior.

30 Las enumeraciones anteriores son a modo de ejemplo y no han de entenderse como limitación.

En el marco de la presente invención se entiende con ppb y ppm, siempre y cuando no se indique lo contrario, partes en peso.

Ejemplos

35 El tratamiento previo del cuerpo de prueba metálico no se lleva a cabo en reactores de lote agitados al aire o con argón. Como cuerpos de prueba metálicos se usan por ejemplo muestras de aceros inoxidables austeníticos (1.4571) o martensíticos (1.4122) ajustados con una rugosidad de superficie siempre igual mediante pulido con igual tamaño de grano. No se produce un tratamiento previo adicional de los cuerpos de prueba. La cantidad deseada de fosfato, por ejemplo, en forma de ácido fosfórico acuoso o como fosfato de organilo, se añade mediante dosificación al granulado de PC a temperatura ambiente (Makrolon® 2600, Bayer MaterialScience). Esta mezcla se calienta a 40 continuación en presencia del cuerpo de prueba metálico a la temperatura de tratamiento. Una vez finalizado el tiempo de actuación se libera la prueba de metal mediante disolución en cloruro de metileno completamente de la masa fundida de policarbonato y a continuación se usa sin más tratamiento previo en el ensayo. En caso de una estructura continua puede suprimirse el paso de disolución tras el tratamiento de fosfato y evacuarse la masa fundida de PC con contenido de fosfato directamente con el producto propiamente dicho.

45 Para evaluar el efecto dañino de las superficies de metal tratadas previamente a diferentes temperaturas, se probaron los cuerpos de prueba tratados previamente como se ha descrito, en dos ajustes de temperatura y tiempo de permanencia. Se llevaron a cabo en este caso respectivamente pruebas de temperatura en condiciones inertes (argón) a 340 °C (6 h de tiempo de permanencia) y 290 °C (96 horas de permanencia). Todos los ensayos a modo de ejemplo se llevaron a cabo con policarbonato Makrolon® CD2005 (Bayer MaterialScience) de la misma partida.

50 Los criterios de evaluación son el índice de amarilleamiento (YI, determinación según ASTM E313-00 (2000), datos respectivamente para una placa de patrón de color de 4 mm de grosor) y la masa del residuo de PC [mg/cm²] formada sobre una superficie de metal normalizada, la cual permanece sin disolver tras 16 h en cloruro de metileno a temperatura ambiente.

Ejemplo de referencia 1

Sin contacto con metal

Ejemplo de comparación 2

1.4571 sin tratamiento previo

Ejemplo 3

- 5 Tratamiento previo de 1.4571 (X6CrNiMoTi 17-12-2) con 21 g por m² de PO₄³⁻ como H₃PO₄ en PC a 340 °C durante 12 horas al aire.

Ejemplo 4

Tratamiento previo de 1.4571 con 20 g por m² de PO₄³⁻ como Bu₂HPO₄ en PC a 340 °C durante 6 horas al aire.

Ejemplo 5

- 10 Tratamiento previo de 1.4571 con 4 g por m² de PO₄³⁻ como Tris-(2-etilhexil)fosfato en PC a 340 °C durante 6 horas en argón.

Ejemplo 6

Tratamiento previo de 1.4571 con 1300 g por m² de PO₄³⁻ como película de PC de ácido fosfórico a 450 °C durante 4 horas al aire.

- 15 **Ejemplo de comparación 7**

Tratamiento previo de 1.4571 a 450 °C durante 4 horas al aire.

Ejemplo 8

Tratamiento previo de 1.4571 en primer lugar a 450 °C durante 4 horas al aire, a continuación con 17 g por m² de PO₄³⁻ como trifenilfosfito a 340 °C durante 12 horas con argón.

- 20 **Ejemplo de comparación 9**

1.4122 sin tratamiento previo.

Ejemplo 10

Tratamiento previo de 1.4122 con 24 g por m² de PO₄³⁻ como H₃PO₄ en PC a 340 °C durante 6 horas al aire.

Tabla 1

| | YI (340 °C, 6 h) | Residuo de PC [mg/cm ²] (340 °C, 6 h) | YI (290 °C, 96 h) | Residuo de PC [mg/cm ²] (290 °C, 96 h) |
|-----|------------------|---|-------------------|--|
| 1# | 7,2 | - | 7,9 | - |
| 2 | 35,8 | 1 | 47,0 | 26 |
| 3* | 6,5 | 0 | 7,8 | 0 |
| 4* | 4,4 | 0 | 12,7 | 0 |
| 5* | 12,1 | 0 | 13,3 | 0 |
| 6* | 8,1 | 0 | 5,0 | 0 |
| 7 | 31,0 | 10 | 54,9 | 7 |
| 8* | 8,2 | 0 | No medido | |
| 9 | 89,4 | 11 | No medido | |
| 10* | 14,8 | 0 | 21,0 | 1 |

*: ejemplos de realización según la invención
 #: PC de referencia sin contacto con metal
 -: no es posible determinación, el ejemplo 6 no es inventivo

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la pasivación de superficies de acero de dispositivos que se usan para la producción o para el procesamiento de policarbonatos tratándose, al menos en parte en las zonas que están en contacto con los reactivos, las superficies de metal con una masa fundida de policarbonato que contiene uno o varios compuestos de fósforo, **caracterizado porque** la pasivación con la masa fundida de policarbonato que contiene compuestos de fósforo se produce a una temperatura de 300 a 380 °C, con un tiempo de permanencia de 6 a 12 horas.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la concentración de compuesto de fósforo en la masa fundida de policarbonato es de 0,1 g de fosfato por m² de superficie de metal hasta 5000 g por m² de superficie de metal.
- 10 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** como compuestos de fósforo se usan ácido fosfórico o derivados de ácido fosfórico o compuestos de fosfato orgánicos.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el compuesto de fósforo es un fosfito o un fosfato.
- 15 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la pasivación se produce en presencia de un gas que contiene oxígeno o bajo un gas inerte.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** las superficies de metal se tratan previamente de forma térmica en atmósfera oxidativa antes del tratamiento con la masa fundida de policarbonato que contiene compuestos de fósforo.
- 20 7. Dispositivo para la producción o para el procesamiento de policarbonato, **caracterizado porque** las superficies de metal que se usan en la producción o el procesamiento de policarbonatos se tratan, al menos en parte en las zonas que están en contacto con los reactivos, mediante un procedimiento de pasivación según una de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Uso de un dispositivo según la reivindicación 7, **caracterizado porque** se usa para la producción o para el procesamiento de policarbonato.
- 25 9. Procedimiento para la producción de policarbonato, **caracterizado porque** el policarbonato se obtiene mediante policondensación en estado fundido de un bisfenol con un diéster de carbonato en un dispositivo según la reivindicación 8.
10. Procedimiento para la producción de policarbonato según la reivindicación 9, en el cual el bisfenol es bisfenol A.