

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 898**

51 Int. Cl.:
C08K 5/092 (2006.01)
C08K 5/11 (2006.01)
C08K 5/42 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08018620 .8**
96 Fecha de presentación: **24.10.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2058363**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.05.2009**

54 Título: **Procedimiento para preparar policarbonato según el procedimiento de transesterificación en estado fundido**

30 Prioridad:
07.11.2007 DE 102007052968

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.05.2012

73 Titular/es:
**Bayer MaterialScience AG
51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:
**Haese, Wilfried y
Meyer, Alexander**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 379 898 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 para preparar policarbonato según el procedimiento de transesterificación en estado fundido

El objeto de la invención es un procedimiento para preparar policarbonato con baja carga electrostática según el procedimiento de transesterificación en estado fundido.

5 Los materiales de registro de datos ópticos se usan de manera creciente como medio de registro y/o de archivo variable para grandes cantidades de datos. Ciertos ejemplos de este tipo de almacenadores de datos ópticos son CD, Super-Audio-CD, CD-R, CD-RW, DVD, DVD-R, DVD+R, DVD-RW, DVD+RW, HD-DVD y BD.

10 Los plásticos termoplásticos transparentes tales como por ejemplo policarbonato, poli(metacrilato de metilo) y modificaciones químicas de los mismos se usan habitualmente para medios de almacenamiento ópticos. El policarbonato como material de sustrato es adecuado especialmente para discos ópticos que pueden grabarse una vez y pueden leerse varias veces así como también para discos ópticos que pueden grabarse varias veces así como para la fabricación de piezas moldeadas de la zona de acristalamiento de automóvil, tales como por ejemplo de cristales de dispersión. Este plástico termoplástico dispone de una estabilidad mecánica excelente, es poco propenso en lo que respecta a modificaciones de dimensión y se caracteriza por una alta transparencia y resiliencia.

15 Según el documento DE-A 2 119 799 puede realizarse la preparación de policarbonatos con la participación de grupos terminales fenólicos según el procedimiento de interfases tal como también el procedimiento en fase homogénea.

20 Otro procedimiento usado industrialmente para preparar policarbonato es el procedimiento de transesterificación en estado fundido. El policarbonato preparado según este procedimiento puede usarse básicamente para la fabricación de almacenadores de datos ópticos de los formatos descritos anteriormente tales como por ejemplo para discos compactos (CD) o discos versátiles digitales (DVD).

25 Sin embargo este procedimiento tiene hasta ahora el inconveniente de que proporciona policarbonatos que tienen tras el procesamiento para obtener cuerpos moldeados por inyección la propiedad de establecer elevados campos eléctricos en la superficie de los artículos moldeados por inyección. Así, por ejemplo, discos para almacenamientos de datos ópticos de este policarbonato durante su preparación en el procedimiento de moldeo por inyección establecen un campo eléctrico elevado. Esta intensidad de campo alta sobre el sustrato conduce durante la fabricación de los almacenadores de datos ópticos, por ejemplo, a la atracción de polvo del entorno o a la adhesión de los artículos moldeados por inyección, por ejemplo de los discos entre sí, lo que reduce la calidad de los artículos moldeados por inyección acabados y dificulta además el procedimiento de moldeo por inyección.

30 Además, el elevado campo eléctrico en los discos (para soportes de datos ópticos) conduce a una humectabilidad insuficiente sobre todo con medios no polares, tales como por ejemplo un colorante no polar o una aplicación de colorante de los disolventes, tales como por ejemplo dibutiléter, etilciclohexano, tetrafluoropropanol, ciclohexano, metilciclohexano o octafluoropropanol. Así, un campo eléctrico elevado en la superficie del sustrato durante la aplicación del colorante en caso de almacenadores de datos que pueden grabarse origina por ejemplo un revestimiento irregular e incompleto con colorante y conduce con ello a defectos en la capa de información.

35 En el caso de un almacenador de datos óptico en el que se aplica un colorante que puede grabarse sobre la superficie en un procedimiento de revestimiento por rotación, es necesario por tanto una intensidad de campo eléctrico absoluta baja para garantizar la aplicación uniforme de la capa que puede grabarse y asegurar un procedimiento de producción sin alteraciones.

40 La carga electrostática de un material de sustrato conduce a un campo eléctrico que puede cuantificarse mediante medición a una determinada distancia con respecto a la superficie del sustrato.

Otro inconveniente de un campo eléctrico elevado de este tipo puede observarse debido a los hechos descritos anteriormente además en pérdidas de rendimiento con respecto al material de sustrato. Esto conduce a fallos de producción y origina así correspondientes costes adicionales.

45 El campo eléctrico, que se genera a lo largo del procedimiento de moldeo por inyección en las respectivas piezas moldeadas por inyección, no es constante durante el procedimiento de producción, sino que corresponde a un determinado transcurso temporal. Así se demuestra que la intensidad de campo en los respectivos discos se modifica tras el inicio del procedimiento de moldeo por inyección (se requiere usar una nueva matriz) en primer lugar y alcanza un valor estable (meseta) no hasta un determinado espacio de tiempo o aumenta posteriormente tan sólo levemente. Esto es un criterio importante para la realización de la pieza moldeada por inyección en la siguiente etapa de producción, en la que se aplica por ejemplo el colorante sobre el sustrato. La carga de cuerpos moldeados por inyección fabricados de policarbonato según el procedimiento de transesterificación en estado fundido se diferencia esencialmente de cuerpos moldeados por inyección de policarbonato según el procedimiento de interfase.

50 El valor inicial de la intensidad de campo en el caso de policarbonato según el procedimiento de transesterificación en estado fundido en el inicio del procedimiento de moldeo por inyección se encuentra en la mayoría de los casos de manera consistente en el intervalo negativo en comparación con policarbonato preparado según el procedimiento de

55

interfase. El valor de meseta, que se ajusta tras un tiempo de funcionamiento determinado, tal como por ejemplo tras 2 horas de un procedimiento de moldeo por inyección continuo, generalmente permanece en el intervalo negativo claramente (intensidad de campo negativa) a diferencia de policarbonato preparado según el procedimiento límite de fase.

5 Para resolver el problema de un campo electrostático elevado se siguieron varios planteamientos. En general se añaden al material de sustrato agentes antiestáticos como aditivos. Tales composiciones de policarbonato mezcladas con agentes antiestáticos se describen por ejemplo en el documento JP-A 62 207 358, en el que se usan derivados de polietileno o polipropileno como aditivos. En este caso se añaden al policarbonato entre otras cosas derivados de ácido fosfórico como agentes antiestáticos. El documento EP A 922 728 describe distintos agentes antiestáticos tales como derivados de polialquilenglicol, monolaurato de sorbinato etoxilado, derivados de polisiloxano, óxidos de fosfina así como distearilhidroxiamina, que pueden usarse de manera individual o como mezclas. La solicitud japonesa JP-A 62 207 358 describe ésteres del ácido fosforoso como aditivos de acción antiestática. En el documento US 5.668.202 se describen derivados de ácido sulfónico como aditivos.

15 En los documentos US 6.262.218 y US 6.022.943 se describe el uso de cloroformiato de fenilo, para aumentar el contenido de grupos terminales en el policarbonato en estado fundido (policarbonato preparado según el procedimiento de transesterificación en estado fundido). En esto se postula que un contenido de grupos terminales superior al 90 % debe repercutir positivamente en las propiedades electrostáticas. En el documento WO-A 00/50 488 se usa 3,5-di-terc-butilfenol como interruptor de cadenas en el procedimiento de interfase. Este interruptor de cadenas conduce a una carga estática más baja del correspondiente material de sustrato en comparación con interruptores de cadena convencionales. En el documento EP-A 1 304 358 se describe el uso de oligómeros cortos tales como por ejemplo bis-(4-terc-butilfenilcarbonato) de bisfenol A como aditivos en policarbonato a partir del procedimiento de transesterificación en estado fundido.

25 Sin embargo, los aditivos descritos pueden repercutir desventajosamente en las propiedades del material de sustrato, dado que a altas temperaturas tienden a salirse del material y debido a ello pueden conducir a una formación de revestimiento o un moldeo de modo insuficiente. Además, el contenido de oligómeros en el policarbonato puede conducir también a un peor nivel de propiedades mecánicas y a una reducción de la temperatura de transición vítrea. Además, estos aditivos como adiciones pueden originar reacciones secundarias. Debido a ello puede reducirse la estabilidad térmica del material base. La "terminación y protección" posterior de policarbonato, que se obtuvo a partir del procedimiento de transesterificación, es costosa. Las sustancias necesarias para ello deben prepararse, lo que está asociado a costes adicionales y a una etapa de procedimiento adicional para la "terminación y protección" posterior.

30 Además se conoce añadir distintos ácidos o derivados de ácidos a policarbonatos como aditivos. Así se describe por ejemplo en el documento JP-A 07-247351, en la preparación de policarbonatos usar ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos como componente quelante del sistema de catalizador. En el documento US-A 2005/0113534 para la estabilización de una mezcla de policarbonato/poliéster en la composición se usan entre otros ácidos hidroxicarboxílicos. En el documento US-A 2005/0171323 se describen copolicarbonatos que presentan estructuras especiales de derivados de quinona. Para la estabilización de estos copolicarbonatos se añaden durante la policondensación entre otros ácidos hidroxicarboxílicos como antioxidantes. El documento EP-A 435 124 describe la adición de ácidos débiles para la neutralización de los catalizadores básicos al policarbonato acabado. El documento EP-A 460 646 describe igualmente la adición de ácidos carboxílicos alifáticos al granulado o polvo de policarbonato acabado, especialmente a aquél preparado según el procedimiento de interfase, para fines de estabilización de este tipo. Sin embargo con ninguna de las adiciones descritas anteriormente se observó un efecto favorable sobre la carga electrostática de los productos resultantes.

45 En los documentos DE-A 10 2004 061 754, DE-A 10 2004 061 715, US-A 2006/135736, US-A 2006/135735 así como en el documento US-A2006/134366 se describen materiales que son adecuados especialmente para la fabricación de cuerpos moldeados por inyección con poca carga. A este respecto se trata, sin embargo, exclusivamente de aquellos policarbonatos que se prepararon según el procedimiento de interfase. Las medidas descritas son ineficaces en caso del procedimiento de transesterificación en estado fundido.

50 Para garantizar una buena capacidad de revestimiento de almacenadores de datos ópticos en el procedimiento de producción, se usan con frecuencia los denominados ionizadores, que conducen una corriente de aire ionizada a través de los discos. Sin embargo, el uso de ionizadores encarece el procedimiento de producción, de modo que para un procedimiento económico debería reducirse hasta un mínimo el número de ionizadores que van a usarse.

55 Asimismo se encontró además que para la capacidad de revestimiento de un cuerpo moldeado por inyección no sólo es relevante la magnitud del campo eléctrico, sino que también desempeña un papel importante la homogeneidad de la carga sobre el cuerpo moldeado por inyección (por ejemplo un disco óptico). Así puede medirse por ejemplo en todo el disco en total una baja intensidad de campo eléctrico promedio. Sin embargo puede estar presente en algunos sectores de superficie una alta intensidad de campo eléctrico positiva, en otros una intensidad de campo muy baja. Estas diferencias de carga conduce a una capacidad de revestimiento insuficiente, aunque el campo promedio medido puede presentar valores aceptables. Por este motivo es de gran interés no sólo el valor promedio absoluto de la intensidad de campo eléctrico sino también las desviaciones de la intensidad de campo (variación de

la intensidad de campo) medidas en un determinado radio del cuerpo moldeado por inyección para una capacidad de revestimiento óptima.

5 Por consiguiente existía todavía la necesidad de un procedimiento para preparar policarbonato según el procedimiento de transesterificación en estado fundido, que sea adecuado para el procesamiento para obtener cuerpos moldeados o piezas extruidas con baja carga electrostática. Además existe junto al requerimiento de una intensidad de campo eléctrico promedio lo más baja posible (valor absoluto) en correspondientes piezas moldeadas la exigencia de variación de intensidad de campo lo más baja posible en la superficie de sustrato.

10 Por tanto, el objetivo consistía en proporcionar un procedimiento de transesterificación en estado fundido para preparar policarbonato que tras el procesamiento para dar un cuerpo moldeado o una pieza extruida satisfaga los requerimientos de una carga los más baja posible en la superficie de sustrato en combinación con una variación de carga reducida y evita los inconvenientes descritos anteriormente.

15 Este objetivo se logra sorprendentemente en un procedimiento de transesterificación en estado fundido de múltiples etapas añadiendo a la masa fundida antes de la última etapa de reacción al menos un inhibidor y en o tras la última etapa de reacción añadiendo uno o varios ácidos hidroxidicarboxílicos y/o ácidos hidroxipolicarboxílicos alifáticos o sus derivados. Los policarbonatos preparados según el procedimiento según la invención no muestran los inconvenientes mencionados anteriormente y son adecuados de manera excelente para el procesamiento para dar cuerpos moldeados o piezas extruidas con carga electrostática baja y homogénea.

20 Por tanto, el objeto de la presente invención es un procedimiento para preparar policarbonato según el procedimiento de transesterificación en estado fundido, en el que al menos un compuesto de dihidroxiarilo se hace reaccionar con al menos un carbonato de diarilo usando al menos un catalizador en un procedimiento de múltiples etapas, caracterizado por que se le añade a la masa fundida antes de la última etapa de reacción al menos un inhibidor y en o tras la última etapa de reacción se añaden uno o varios ácidos hidroxidicarboxílicos y/o ácidos hidroxipolicarboxílicos alifáticos o sus derivados.

25 Con el policarbonato preparado según este procedimiento según la invención se consigue preparar cuerpos moldeados por inyección, tales como por ejemplo discos para soportes de datos ópticos, con valores para la intensidad de campo eléctrico promedio de -20 kV/m a + 20 kV/m en combinación con una variación de intensidad de campo reducida inferior a 15 kV/m.

30 El procedimiento según la invención se realiza según el procedimiento de transesterificación en estado fundido. La preparación de oligo o policarbonatos aromáticos según el procedimiento de transesterificación en estado fundido se conoce en la bibliografía y se describe por ejemplo en la Encyclopedia of Polymer Science, vol. 10 (1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964), pág. 44 - 51. así como en los documentos DE-C 10 31 512, US-A 3.022.272, US-A 5.340.905 y US-A 5.399.659.

Según este procedimiento se transesterifican compuestos de dihidroxilo aromáticos, con diésteres de ácido carboxílico con ayuda de catalizadores adecuados y eventualmente otros en el estado fundido.

35 El procedimiento se realiza en múltiples etapas, por regla general en reactores conectados uno tras otro, en los que aumenta escalonadamente el peso molecular y con ello la viscosidad del policarbonato.

40 Para realizar el procedimiento según la invención puede usarse por ejemplo un diseño de instalación tal como se representa en el documento WO-A 02/077 067. A este respecto se realiza la síntesis de policarbonato mediante transesterificación de carbonatos de diarilo con compuestos de dihidroxiarilo en presencia de compuestos de onio cuaternarios, en el que se prepara un oligocarbonato en varias etapas de evaporación a temperaturas que aumentan gradualmente y presiones que disminuyen gradualmente, que se condensa para dar policarbonato en uno o dos reactores de cesta conectados uno tras otro a temperaturas que aumentan y presiones que disminuyen posteriormente para dar policarbonato.

45 Los compuestos de dihidroxiarilo adecuados para el procedimiento según la invención son aquéllos de fórmula general (I),



en la que Z es un resto aromático con 6 a 34 átomos de C, que puede contener uno o varios núcleos aromáticos eventualmente sustituidos y restos alifáticos o cicloalifáticos o alquilarilos o heteroátomos como componente del puente.

50 Ejemplos de compuestos de dihidroxiarilo adecuados son: dihidroxibencenos, dihidroxidifenilenos, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos, bis-(hidroxifenil)-arilos, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-cetonas, sulfuros de bis-(hidroxifenilo), bis-(hidroxifenil)-sulfonas, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, 1,1'-bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos, así como sus compuestos alquilados en núcleo y halogenados en núcleo.

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, Nueva York 1964, pág. 28 y siguientes; pág. 102 y siguientes y en D.G. Legrand, J.T. Bendler, Handbook of polycarbonates Science and Technology, Marcel Dekker Nueva York 2000, pág. 72 y siguientes.

5 Compuestos de dihidroxiarilo preferidos son por ejemplo resorcina, 4,4'-dihidroxi-difenilo, bis-(4-hidroxifenil)-metano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, bis-(4-hidroxifenil)-difenil-metano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenil-etano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-1-(1-naftil)-etano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-1-(2-naftil)-etano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenil-propano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-hexafluoro-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metil-butano, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-4-metil-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, 1,3-bis-[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]-benceno, 1,1'-bis-(4-hidroxifenil)-3-diisopropil-benceno, 1,1'-bis-(4-hidroxifenil)-4-diisopropil-benceno, 1,3-bis-[2-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-propil]-benceno, bis-(4-hidroxifenil)-éter, bis-(4-hidroxifenil)-sulfuro, bis-(4-hidroxifenil)-sulfona, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfona y 2,2',3,3'-tetrahidro-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi-[1H-inden]-5,5'-diol.

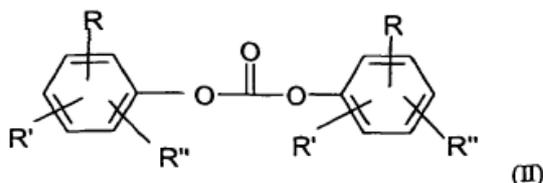
Compuestos de dihidroxiarilo especialmente preferidos son resorcina, 4,4'-dihidroxi-difenilo, bis-(4-hidroxifenil)-difenil-metano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenil-etano, bis-(4-hidroxifenil)-1-(1-naftil)-etano, bis-(4-hidroxifenil)-1-(2-naftil)-etano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, 1,1'-bis-(4-hidroxifenil)-3-diisopropil-benceno y 1,1'-bis-(4-hidroxifenil)-4-diisopropil-benceno.

Compuestos de dihidroxiarilo de manera muy especialmente preferente son 4,4'-dihidroxi-difenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano.

Pueden usarse tanto un compuesto de dihidroxiarilo con la formación de homopolycarbonatos como distintos compuestos de dihidroxiarilo con la formación de copolycarbonatos.

25 Los compuestos de dihidroxiarilo pueden usarse también con contenidos residuales de compuestos de monohidroxiarilo, a partir de los cuales se prepararon, o los oligocarbonatos de bajo peso molecular con contenidos residuales de los compuestos monohidroxiarilo, que se disociaron en la preparación de los oligómeros. Los contenidos residuales de los compuestos de monohidroxiarilo pueden ascender a hasta el 20 % en peso, preferentemente hasta el 10 % en peso, de manera especialmente preferente hasta el 5 % en peso y de manera muy especialmente preferente hasta el 2 % en peso.

Los carbonatos de diarilo adecuados para la reacción con los compuestos de dihidroxiarilo son aquéllos de fórmula general (II)



en la que

35 R, R' y R'' independientemente entre sí de manera igual o distinta representan hidrógeno, alquilo C₁-C₃₄, alquilarilo C₇-C₃₄ o arilo C₆-C₃₄ lineal o ramificado, R además puede significar también -COO-R''', en el que R''' representa hidrógeno, alquilo C₁-C₃₄, alquilarilo C₇-C₃₄ o arilo C₆-C₃₄ lineal o ramificado.

Carbonatos de diarilo preferidos son por ejemplo carbonato de difenilo, carbonatos de metilfenil-fenilo y carbonatos de di-(metilfenilo), carbonato de 4-etilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-etilfenilo), carbonato de 4-n-propilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-propilfenilo), carbonato de 4-iso-propilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-iso-propilfenilo), carbonato de 4-n-butilfenil-fenilo, carbonato de Di-(4-n-butilfenilo), carbonato de 4-iso-butilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-iso-butilfenilo), carbonato de 4-terc-butilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-terc-butilfenilo), carbonato de 4-n-pentilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-pentilfenilo), carbonato de 4-n-hexilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-hexilfenilo), carbonato de 4-iso-octilfenilfenilo, carbonato de di-(4-iso-octilfenilo), carbonato de 4-n-nonilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-nonilfenilo), carbonato de 4-ciclohexilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-ciclohexilfenilo), carbonato de 4-(1-metil-1-feniletil)-fenil-fenilo, carbonato de di-[4-(1-metil-1-feniletil)-fenilo], carbonato de bifenil-4-il-fenilo, carbonato de di-(bifenil-4-ilo), carbonato de 4-(1-naftil)-fenil-fenilo, carbonato de 4-(2-naftil)-fenil-fenilo, carbonato de di-[4-(1-naftil)-fenilo], carbonato de di-[4-(2-naftil)fenilo], carbonato de 4-fenoxifenil-fenilo, carbonato de di-(4-fenoxifenilo), carbonato de 3-pentadecilfenil-fenilo, carbonato de di-(3-pentadecilfenilo), carbonato de 4-tritilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-tritilfenilo), carbonato de (salicilato de metilo)-fenilo, carbonato de di-(salicilato de metilo), carbonato de

5 (salicilato de etilo)-fenilo, carbonato de di-(salicilato de etilo), carbonato de (salicilato de n-propilo)-fenilo, carbonato de di-(salicilato de n-propilo), carbonato de (salicilato de iso-propilo)-fenilo, carbonato de di-(salicilato de iso-propilo), carbonato de (salicilato de n-butilo)-fenilo, carbonato de di-(salicilato de n-butilo), carbonato de (salicilato de iso-butilo)-fenilo, carbonato de di-(salicilato de iso-butilo), carbonato de (salicilato de terc-butilo)-fenilo, carbonato de di-(salicilato de terc-butilo), carbonato de di-(salicilato de fenilo) y carbonato de di-(salicilato de bencilo).

Compuestos de diarilo especialmente preferidos son carbonato de difenilo, carbonato de 4-terc-butilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-terc-butilfenilo), carbonato de bifenil-4-il-fenilo, carbonato de di-(bifenil-4-ilo), carbonato de 4-(1-metil-1-feniletil)-fenil-fenilo, carbonato de di-[4-(1-metil-1-feniletil)-fenilo] y carbonato de di-(salicilato de metilo).

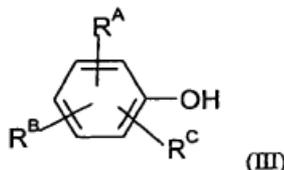
Se prefiere muy especialmente carbonato de difenilo.

10 Pueden usarse tanto un carbonato de diarilo como distintos carbonatos de diarilo.

Los carbonatos de diarilo pueden usarse también con contenidos residuales de los compuestos de monohidroxiarilo, a partir de los que se prepararon. Los contenidos residuales de los compuestos de monohidroxiarilo pueden ascender a hasta el 20 % en peso, preferentemente hasta el 10 % en peso, de manera especialmente preferente hasta el 5 % en peso y de manera muy especialmente preferente hasta el 2 % en peso.

15 Con respecto al (a los) compuesto(s) de dihidroxiarilo se usan en general de 1,02 mol a 1,30 mol del o de los carbonatos de diarilo, preferentemente de 1,04 mol a 1,25 mol, de manera especialmente preferente de 1,045 mol a 1,22 mol, de manera muy especialmente preferente de 1,05 mol a 1,20 mol por mol de compuesto de dihidroxiarilo. También pueden usarse mezclas de los carbonatos de diarilo mencionados anteriormente, refiriéndose entonces los datos de mol mencionados anteriormente por mol de compuesto de dihidroxiarilo a la cantidad de sustancia total de la mezcla del carbonato de diarilo.

20 Para controlar o modificar los grupos terminales pueden usarse adicionalmente uno o varios compuestos de monohidroxiarilo, que no se usaron para preparar el o los carbonatos de diarilo usados. A este respecto puede tratarse de aquéllos de fórmula general (III),



25 en la que

R^A representa alquilo C_1-C_{34} , alquilarilo C_7-C_{34} , arilo C_6-C_{34} lineal o ramificado o representa $-COO-R^D$, en el que R^D representa hidrógeno, alquilo C_1-C_{34} , alquilarilo C_7-C_{34} o arilo C_6-C_{34} lineal o ramificado, y

R^B, R^C independientemente entre sí de manera igual o distinta representan hidrógeno, alquilo C_1-C_{34} , alquilarilo C_7-C_{34} o arilo C_6-C_{34} lineal o ramificado.

30 Tales compuestos de monohidroxiarilo son por ejemplo 1-, 2- ó 3-metilfenol, 2,4-dimetilfenol 4-etilfenol, 4-n-propilfenol, 4-iso-propilfenol, 4-n-butilfenol, 4-isobutilfenol, 4-terc-butilfenol, 4-n-pentilfenol, 4-n-hexilfenol, 4-iso-octilfenol, 4-n-nonilfenol, 3-pentadecilfenol, 4-ciclohexilfenol, 4-(1-metil-1-feniletil)-fenol, 4-fenilfenol, 4-fenoxifenol, 4-(1-naftil)-fenol, 4-(2-naftil)-fenol, 4-tritilfenol, salicilato de metilo, salicilato de etilo, salicilato de n-propilo, salicilato de iso-propilo, salicilato de n-butilo, salicilato de iso-butilo, salicilato de terc-butilo, salicilato de fenilo y salicilato bencilo.

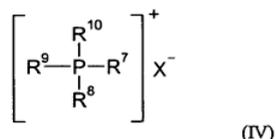
35 Se prefieren 4-terc-butilfenol, 4-iso-octilfenol y 3-pentadecilfenol.

A este respecto pueden seleccionarse el (los) compuesto(s) de monohidroxiarilo, de modo que su punto de ebullición se encuentra por encima del del compuesto de monohidroxiarilo que se usó para preparar el carbonato de diarilo usado. El compuesto de monohidroxiarilo puede añadirse a cada momento en el transcurso de la reacción. Se añade preferentemente al inicio de la reacción. La proporción de compuesto de monohidroxiarilo libre puede ascender a del 0,2 % al 20 % en mol, preferentemente del 0,4 % al 10 % en mol con respecto al compuesto de dihidroxiarilo.

45 Además es posible modificar los grupos terminales de los policarbonatos resultantes también mediante la adición al menos de un carbonato de diarilo adicional, cuyo compuesto de monohidroxiarilo base presenta un punto de ebullición superior que el compuesto de monohidroxiarilo base del carbonato de diarilo usado principalmente. También en este caso puede añadirse el carbonato de diarilo adicional a cada momento en el transcurso de la reacción. Se añade preferentemente al inicio de la reacción. La proporción del carbonato de diarilo con el compuesto de monohidroxiarilo base con punto de ebullición superior en la cantidad total de carbonato de diarilo usada puede

ascender a del 1 % al 40 % en mol, preferentemente del 1 % al 20 % en mol y de manera especialmente preferente del 1 % al 10 % en mol.

- 5 Como catalizadores pueden usarse en el procedimiento de transesterificación en estado fundido para preparar policarbonatos los catalizadores básicos conocidos en la bibliografía tales como por ejemplo hidróxidos y óxidos alcalinos y alcalinotérreos y/o sales de onio, tales como por ejemplo sales de amonio o fosfonio. Preferentemente se usan en la síntesis sales de onio, de manera especialmente preferente sales de fosfonio. Tales sales de fosfonio son por ejemplo aquéllas de fórmula general (IV)



en la que

- 10 R^{7-10} representan de manera igual o distinta restos alquilo C_1-C_{10} , arilo C_6-C_{14} , arilalquilo C_7-C_{15} o cicloalquilo C_5-C_6 eventualmente sustituidos, preferentemente representa metilo o arilo C_6-C_{14} , de manera especialmente preferente metilo o fenilo y
- 15 X^- representa un anión seleccionado del grupo hidróxido, sulfato, hidrogenosulfato, hidrogeno-carbonato, carbonato, haluro, preferentemente cloruro, y alquilato o arilato de fórmula OR^n , en la que R^{11} representa un resto arilo C_6-C_{14} , arilalquilo C_7-C_{15} o cicloalquilo C_5-C_6 eventualmente sustituido, alquilo C_1-C_{20} , preferentemente fenilo.

Catalizadores especialmente preferidos son cloruro de tetrafenilfosfonio, hidróxido de tetrafenilfosfonio y fenolato de tetrafenilfosfonio, se prefiere muy especialmente fenolato de tetrafenilfosfonio.

- 20 Los catalizadores se usan preferentemente en cantidades de 10^{-8} mol a 10^{-3} mol, de manera especialmente preferente en cantidades de 10^{-7} mol a 10^{-4} mol, con respecto a un mol de compuesto de dihidroxiarilo.

Pueden usarse eventualmente también cocatalizadores para aumentar la velocidad de la policondensación.

- 25 Estos pueden ser por ejemplo sales de acción alcalina de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como hidróxidos, alcóxidos C_1-C_{10} y arilóxidos C_6-C_{14} eventualmente sustituidos de litio, sodio y potasio, preferentemente hidróxidos, alcóxidos C_1-C_{10} y arilóxidos C_6-C_{14} eventualmente sustituidos de sodio. Se prefieren hidróxido de sodio, fenolato de sodio o la sal de disodio del 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano.

- 30 En caso de que se añadan iones de metal alcalino o alcalinotérreo en forma de sus sales, la cantidad de iones de metal alcalino o alcalinotérreo, determinada por ejemplo mediante espectroscopia de absorción atómica, asciende a de 1 ppb a 500 ppb, preferentemente de 5 ppb a 300 ppb y en la mayoría de los casos preferentemente de 5 ppb a 200 ppb, con respecto al policarbonato que va a formarse. En formas de realización preferidas del procedimiento según la invención no se usa sin embargo ninguna sal alcalina.

En el contexto de la presente invención han de entenderse por ppb y ppm (en cuanto no se indique lo contrario) partes en peso.

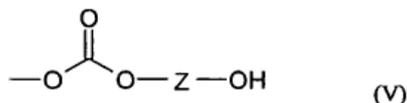
- 35 Las sales de acción alcalina de metales alcalinos y metales alcalinotérreos pueden mezclarse ya en la preparación de oligocarbonatos, es decir al inicio de la síntesis o en una etapa de procedimiento posterior, para suprimir reacciones secundarias no deseadas. La cantidad total de catalizador puede añadirse también en varias etapas al procedimiento.

- 40 Existe además la posibilidad de añadir además de los catalizadores y cantidades de catalizador mencionados ya anteriormente cantidades complementarias de catalizadores de onio antes de la policondensación. Para el caso que se trate ya de un catalizador de onio en caso del catalizador mencionado anteriormente, puede tratarse, en caso del catalizador de onio añadido en cantidades complementarias antes de la policondensación, del mismo mencionado anteriormente o de un catalizador de onio distinto de éste.

- 45 La adición de los catalizadores se realiza preferentemente en disolución, para evitar con la dosificación sobreconcentraciones perjudiciales. Los disolventes son preferentemente compuestos inherentes del sistema y procedimiento tales como por ejemplo los compuestos de dihidroxiarilo usados, carbonatos de diarilo o eventualmente compuestos de monohidroxiarilo. Son especialmente adecuados los compuestos de monohidroxiarilo, ya que es familiar para el experto que los compuestos de dihidroxiarilo y carbonatos de diarilo empiecen ligeramente a modificarse y descomponerse a temperaturas ya ligeramente elevadas, especialmente con la acción de catalizador. Con esto pueden sufrir las calidades de policarbonato. En una forma de realización especialmente preferida del procedimiento según la invención, el disolvente para el catalizador es fenol. Es

apropiado fenol en esta forma de realización del procedimiento según la invención especialmente porque el catalizador usado preferentemente en esta forma de realización, fenolato de tetrafenilfosfonio, se aísla en su preparación como cristal mixto con fenol.

- 5 Los policarbonatos, que se obtienen según este procedimiento, se caracterizan estructuralmente porque además de los extremos de cadena cerrados por fenoles de fórmula (III) portan también una determinada proporción de grupos terminales fenólicamente cerrados. Este elemento estructural puede describirse a modo de ejemplo mediante la siguiente fórmula (V),



en la que Z tiene el significado mencionado para la fórmula general (I).

- 10 El contenido de grupos terminales OH fenólicos asciende preferentemente a más de 150 ppm, de manera especialmente preferente más de 250 ppm, de manera muy especialmente preferente más de 350 ppm (con respecto al peso del policarbonato).

15 Los policarbonatos pueden ramificarse de manera dirigida, añadiéndose a la mezcla de reacción ramificadores adecuados. El experto conoce ramificadores adecuados para la preparación de policarbonato. A este respecto se trata de compuestos con tres y más grupos funcionales, preferentemente aquéllos con tres o más grupos hidroxilo.

Compuestos adecuados con tres o más grupos hidroxilo fenólicos son por ejemplo floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hepten-2-o, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis-(4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol y tetra-(4-hidroxifenil)-metano.

- 20 Algunos otros compuestos adecuados con tres y más grupos funcionales son por ejemplo ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido trimésico, cloruro de cianuro y 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

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

Los ramificadores se usan en general en cantidades de por ejemplo el 0,02 % al 3,6 % en mol, con respecto al compuesto de dihidroxiarilo.

- 25 Los compuestos de dihidroxiarilo usados, carbonatos de diarilo, compuestos de monohidroxiarilo así como también todas las demás materias primas, productos químicos y coadyuvantes añadidos a la síntesis pueden estar contaminados con impurezas que se producen a partir de su propia síntesis, manejo y almacenamiento y pueden usarse sin purificación posterior. Sin embargo es deseable, pero no forzosamente necesario trabajar con materias primas, productos químicos y coadyuvantes lo más puros posible.

- 30 La adición al menos de un inhibidor se realiza antes de la última etapa de reacción. En el contexto de la invención esto significa que la adición puede realizarse en al menos una etapa de reacción antes de la última etapa de reacción o también entre dos etapas de reacción. Preferentemente esta adición se realiza en la etapa de reacción inmediatamente antes de la última etapa de reacción o entre la penúltima y última etapa de reacción.

- 35 Los policarbonatos, que se preparan a través del procedimiento de transesterificación en estado fundido, pueden contener tras la preparación impurezas básicas, catalíticamente activas. A este respecto puede tratarse por un lado de impurezas insignificantes no separadas de las sustancias de partida, restos básicos no separados de catalizadores que pueden descomponerse térmicamente o sales de catalizador básicas estables no separadas. Por catalizadores que pueden descomponerse térmicamente han de entenderse por ejemplo las sales de onio descritas anteriormente. Por catalizadores térmicamente estables han de entenderse por ejemplo sales de acción alcalina de los metales alcalinos o alcalinotérreos. Para inhibir estos impurezas básicas catalíticamente activas pueden añadirse determinados inhibidores a los policarbonatos en principio a distintos momentos en el respectivo procedimiento.

- 40 Como inhibidores son adecuados componentes ácidos tales como ácidos de Lewis o de Brönsted o ésteres de ácidos fuertes. El valor de pKa del inhibidor debería ser no superior a 5, preferentemente inferior a 3. El componente ácido se añade o sus ésteres se añaden para desactivar las impurezas básicas mencionadas anteriormente en caso de alcanzar el peso molecular deseado y con ello se interrumpe la reacción en el caso ideal. Tales inhibidores se describen por ejemplo en los documentos EP-A 1 612 231, EP-A 435 124 o DE-A 44 38 545.

- 50 Ejemplos de componentes ácidos adecuados son ácido orto-fosfórico, ácido fosforoso, ácido pirofosfórico, ácido hipofosfórico, ácidos polifosfóricos, ácido bencenosulfónico, dihidrogenofosfato de sodio, ácido bórico, ácidos arilborónicos, ácido clorhídrico (cloruro de hidrógeno), ácido sulfúrico, ácido bencensulfónico, ácido toluensulfónico, ácido dodecilsulfónico y todos los demás ácidos bencensulfónicos sustituidos con fenilo, ácido nítrico, cloruros de ácido tales como éster fenílico del ácido clorofórmico, acetoxi-BP-A, cloruro de benzoilo así como

ésteres, semiésteres y ésteres puenteados de los ácidos mencionados anteriormente tales como por ejemplo ésteres del ácido Toluensulfónico, ésteres del ácido fosfórico, ésteres del ácido fosforoso, ésteres del ácido fosfónico, sulfato de dimetilo, ésteres del ácido bórico, ésteres del ácido arilborónico y otros componentes que generan ácido con la influencia del agua tales como tri-iso-octilfosfina, Ultranox 640 y BDP (oligómero de difosfato de bisfenol).

Preferentemente se usan como inhibidores ácidos orgánicos que contienen azufre, ésteres de ácidos orgánicos que contienen azufre o mezclas de estos. En caso de los ácidos orgánicos que contienen azufre puede tratarse por ejemplo de ácido bencensulfónico, ácido toluensulfónico, ácido trifluorometansulfónico, ácido naftalensulfónico o poliestireno sulfonados. En caso de los ésteres de ácidos orgánicos que contienen azufre puede tratarse por ejemplo de sulfonato de dimetilo, sulfonato de dietilo, éster metílico, etílico, propílico, butílico, octílico o fenílico del ácido p-toluensulfónico o ácido bencensulfónico. Además puede tratarse de ésteres totales o parciales de alcoholes polihidroxílicos tales como por ejemplo éster del ácido glicerintribencensulfónico, éster del ácido glicerindibencensulfónico, éster del ácido glicerimonobencensulfónico, éster del ácido glicerintri-p-toluensulfónico, éster del ácido glicerindi-p-toluensulfónico, éster del ácido glicerinmono-p-toluensulfónico, éster del ácido etilenglicoldibencensulfónico, éster del ácido etilenglicolmonobencensulfónico, éster del ácido etilenglicoldi-p-toluensulfónico, éster del ácido etilenglicolmono-p-toluensulfónico, éster del ácido pentaeritrolbencensulfónico, éster del ácido pentaeritrolmonobencensulfónico, éster del ácido pentaeritroltetra-p-toluensulfónico, éster del ácido pentaeritroltri-p-toluensulfónico, éster del ácido pentaeritrol-di-p-toluensulfónico, éster del ácido trimetilopropanotribencensulfónico, éster del ácido trimetilopropanodibencensulfónico, éster del ácido trimetilopropanmonobencensulfónico, éster del ácido trimetilopropanotri-p-toluensulfónico, éster del ácido trimetilopropanodi-p-toluensulfónico, éster del ácido trimetilopropanomono-p-toluensulfónico, éster del ácido neopentilglicoldibencensulfónico, éster del ácido neopentilglicolmonobencensulfónico, éster del ácido neopentilglicoldi-p-toluensulfónico, éster del ácido neopentilglicolmono-p-toluensulfónico así como sus mezclas. Además, estas mezclas pueden contener aún restos de los compuestos de partida (componente ácido y/o componente alcohol). Tales inhibidores se describen por ejemplo, pero no de manera limitativa, también en el documento EP-A 1 609 818.

Los inhibidores descritos pueden añadirse a la masa fundida polimérica de manera individual o en mezclas cualesquiera entre sí o varias mezclas distintas.

Los inhibidores pueden usarse en cantidades inferiores a 100 ppm con respecto al policarbonato, preferentemente en cantidades de 0,1 ppm a 50 ppm con respecto al policarbonato, de manera especialmente preferente de 0,5 ppm a 10 ppm y de manera muy especialmente preferente en cantidades de 1 ppm a 5 ppm.

Con respecto a la forma de adición de los inhibidores no existe ninguna limitación. Los inhibidores pueden añadirse como sólidos, por ejemplo como polvo, en disolución o como masa fundida a la masa fundida polimérica. Otro tipo de dosificación es el uso de una mezcla básica, es decir una mezcla del inhibidor con el polímero, preferentemente con policarbonato, que se homogeneizó mediante un mezclado, que puede contener también otros aditivos tales como por ejemplo otros estabilizadores o agentes de desmoldeo.

Preferentemente se añaden los ésteres de ácidos orgánicos que contienen azufre en forma líquida. Dado que las cantidades que van a dosificarse son muy bajas se usan preferentemente disoluciones de los ésteres o mezclas básicas.

Preferentemente se seleccionan como disolvente aquéllos compuestos que se usan ya como otro componente en los respectivos procedimientos. Los restos que quedan eventualmente no reducen la calidad deseada en cada caso según el perfil de requerimientos del producto que va a prepararse.

Compuestos adecuados, que ya se usaron en el respectivo procedimiento, son preferentemente aquéllos que son químicamente inerte y evaporan rápidamente. Como tales en formas de realización preferidas son adecuados por ejemplo fenol o carbonato de difenilo.

Como disolventes adicionales se tienen en cuenta todos los disolventes orgánicos con un punto de ebullición a presión normal de 30 °C a 300 °C, preferentemente de 30 °C a 250 °C y de manera especialmente preferente de 30 °C a 200 °C así como también agua (a esto pertenece también agua cristalina).

Disolventes adecuados pueden ser por ejemplo agua o alcanos, cicloalcanos o compuestos aromáticos eventualmente sustituidos. Los sustituyentes pueden ser restos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos en distinta combinación así como halógenos o grupos hidroxilo. Los heteroátomos, tales como por ejemplo oxígeno, pueden ser también componentes de puente entre restos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, pudiendo ser los restos iguales o distintos. Los disolventes adicionales pueden ser también cetonas y ésteres de ácidos orgánicos así como carbonatos cíclicos. Además, el disolverse y dosificarse el inhibidor también en monoestearato de glicerina. Como disolventes pueden usarse también mezclas de los mencionados anteriormente.

Ejemplos de tales disolventes son además de agua n-pentano, n-hexano, n-heptano y sus isómeros, clorobenceno, metanol, etanol, propanol, butanol y sus isómeros, fenol, o-, m- y p-cresol, acetona, dietiléter, dimetilcetona,

polietilenglicoles, polipropilenglicoles, éster etílico del ácido acético, carbonato de etileno, carbonato de propileno y mezclas de estos.

Preferentemente son adecuados agua, fenol, carbonato de propileno, carbonato de etileno, tolueno y mezclas de estos.

5 De manera especialmente preferente son adecuados agua, fenol, carbonato de propileno y mezclas de estos.

Para el mezclado eficaz del inhibidor son adecuados por ejemplo mezcladoras estáticas u otras mezcladoras dinámicas que conducen a un mezclado homogéneo, tales como por ejemplo prensa extrusora.

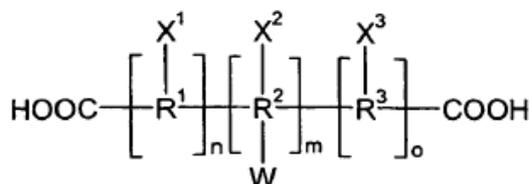
10 En o tras la última etapa de reacción del procedimiento según la invención se añaden a la mezcla de reacción (masa fundida de mezcla de reacción) uno o varios ácidos hidroxidicarboxílicos y/o ácidos hidroxipolicarboxílicos alifáticos o sus derivados. La adición se realiza según esto preferentemente en el denominado reactor acabador o tras el reactor acabador, de manera especialmente preferente tras el reactor de acabado.

15 Por ácidos hidroxipolicarboxílicos alifáticos han de entenderse según la invención aquéllos con más de dos grupos ácido carboxílico. Preferentemente, los ácidos hidroxipolicarboxílicos alifáticos son en el contexto de la invención aquéllos con tres, cuatro o cinco grupos ácido carboxílico. Los ácidos hidroxipolicarboxílicos alifáticos especialmente preferidos son ácidos hidroxitricarboxílicos alifáticos.

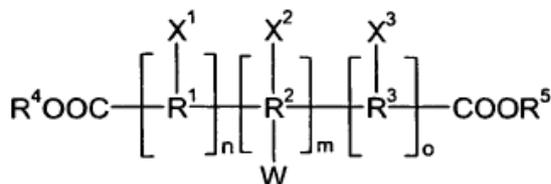
En formas de realización preferidas se añaden a la mezcla de reacción uno o varios ácidos hidroxidicarboxílicos y/o ácidos hidroxitricarboxílicos alifáticos o sus derivados.

20 Por derivados de ácido(s) hidroxidicarboxílico(s) y/o ácido(s) hidroxipolicarboxílico(s) han de entenderse por ejemplo sales, ésteres, amidas, haluros o anhídridos de los correspondientes ácidos, preferentemente ésteres de los correspondientes ácidos, o sin embargo ácidos carboxílicos derivatizados en el grupo hidroxilo, tales como por ejemplo ácidos alcóxicarboxílicos.

Ácidos hidroxidicarboxílicos y/o ácidos hidroxitricarboxílicos alifáticos preferidos o sus derivados son por ejemplo aquéllos de fórmulas generales (VI) o (VII),



(VI)



(VII)

25 en las que

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ independientemente entre sí representan un resto alquileo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ lineal o ramificado, preferentemente uno lineal, de manera especialmente preferente representan un resto alquileo $\text{C}_1\text{-C}_6$ lineal o ramificado, preferentemente lineal,

30 $\text{X}^1, \text{X}^2, \text{X}^3$ independientemente entre sí representan H o OH, en los que al menos uno de los restos $\text{X}^1, \text{X}^2, \text{X}^3$ representa OH,

W representa H, COOH, un carboxilato o alquilcarboxilo, preferentemente representa COOH,

n representa un número entero de 1 a 3, preferentemente representa 1,

m representa 0 o un número entero de 1 a 3, preferentemente representa 0 ó 1,

o representa 0 o un número entero de 1 a 3, preferentemente representa 0 ó 1,

5 R^4, R^5 independientemente entre sí representan un resto alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado, preferentemente representa un resto alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, o un catión alcalino, preferentemente Li^+ , Na^+ o K^+ , de manera especialmente preferente representan un resto alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado.

10 Ácidos hidroxidicarboxílicos y/o ácidos hidroxipolicarboxílicos alifáticos especialmente preferidos o sus derivados son por ejemplo ácido málico, éster del ácido málico, semiéster del ácido málico, ácido tartárico, éster del ácido tartárico, semiéster del ácido tartárico, ácido hidroximalónico o sus ésteres, ácido cítrico o sus ésteres. A este respecto son adecuados todos los estereoisómeros, mezclas de los estereoisómeros o mezclas racémicas y también mezclas de los ácidos o ésteres mencionados anteriormente y están comprendidos en el contexto de la invención. Se prefieren especialmente ácido tartárico o ácido málico o sus derivados o mezclas de estos.

15 Los ácidos hidroxidicarboxílicos y/o ácidos hidroxipolicarboxílicos alifáticos o sus derivados se usan por ejemplo en cantidades de 5 ppm a 500 ppm, preferentemente de 10 ppm a 300 ppm, de manera especialmente preferente de 20 ppm a 200 ppm, con respecto al policarbonato, en o tras la última etapa de reacción del procedimiento según la invención.

20 Mediante esta combinación de la adición de al menos un inhibidor en una etapa de reacción antes de la última etapa de reacción y de la adición al menos de un ácido hidroxidicarboxílico y/o ácido hidroxipolicarboxílico alifático o su derivado en la última etapa de reacción pueden obtenerse policarbonatos por medio de procedimientos de transesterificación en estado fundido, que con el procesamiento posterior, por ejemplo por medio del moldeo por inyección, conducen a piezas moldeadas con baja carga electrostática en la superficie. Una combinación de este tipo de inhibidores y ácidos hidroxidicarboxílicos y/o ácidos hidroxipolicarboxílicos alifáticos adicionales o sus derivados en esta determinada secuencia temporal dentro del procedimiento no se ha descrito en la bibliografía hasta el momento. El efecto de la baja carga electrostática en caso de variación local reducida en la superficie de los cuerpos moldeados o piezas moldeadas resultantes es tanto más sorprendente que por ejemplo la adición de inhibidores del tipo mencionado anteriormente antes del reactor acabador sin la adición adicional al menos de un ácido hidroxidicarboxílico y/o ácido hidroxipolicarboxílico alifático o su derivado en la última etapa de reacción se conoce ya (véanse por ejemplo los documentos EP-A 1 612 231 y DE-A 103 57 161) sin embargo no se muestra ningún efecto positivo sobre las propiedades electrostáticas de los cuerpos moldeados o piezas moldeadas resultantes.

30 El procedimiento según la invención puede realizarse de manera discontinua o también continua.

35 Después de que los compuestos de dihidroxiarilo y carbonatos de diarilo se encuentren, eventualmente con otros compuestos, tales como por ejemplo un compuesto de monohidroxiarilo de punto de ebullición superior, como masa fundida, se inicia la reacción en presencia al menos de un catalizador adecuado. La conversión o el peso molecular se eleva a temperaturas que aumentan y presiones que disminuyen en aparatos y dispositivos adecuados mediante la descarga del compuesto de monohidroxiarilo que se disocia hasta que se consigue el estado final pretendido, es decir la conversión deseada o el peso molecular deseado. Mediante la elección de la proporción del compuesto de dihidroxiarilo con respecto al carbonato de diarilo, del índice de pérdidas, proporcionado por la elección del modo de procedimiento o la instalación para preparar el policarbonato, del carbonato de diarilo a través de los vapores desprendidos y eventualmente de otros compuestos añadidos, tales como por ejemplo un compuesto de monohidroxiarilo de punto de ebullición superior, se caracterizan los grupos terminales en tipo y concentración.

45 **Alquilo C_1-C_4** representa en el contexto de la invención, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, **alquilo C_1-C_6** representa además por ejemplo n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, neo-pentilo, 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, **alquilo C_1-C_{10}** representa además por ejemplo n-heptilo y n-octilo, pinaquilo, adamantilo, los mentilos isoméricos, n-nonilo, n-decilo, **alquilo C_1-C_{34}** representa además por ejemplo n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo. Lo mismo vale para el correspondiente resto alquilo por ejemplo en restos aralquilo o alquilarilo, alquilfenilo o alquilcarbonilo. Los restos alquilenos en los correspondientes restos hidroxialquilo o aralquilo o alquilarilo representan por ejemplo los restos alquilenos correspondientes a los restos alquilo anteriores.

50 **Arilo** representa un resto aromático carbocíclico con 6 a 34 átomos de carbono de estructura principal. Lo mismo vale para la parte aromática de un resto arilalquilo, denominado también resto aralquilo, así como para componentes arilo de grupos más complejos, tales como por ejemplo restos arilcarbonilo.

Ciertos ejemplos de **arilo C_6-C_{34}** son fenilo, o-, p-, m-tolilo, naftilo, fenantrenilo, antraceno o fluorenilo.

Arialquilo o aralquilo significa respectivamente de manera independiente un resto alquilo de cadena lineal, cíclico, ramificado o no ramificado según la definición anterior, que puede estar sustituido una vez, múltiples veces o completamente con restos arilo según la definición anterior.

Las enumeraciones anteriores han de entenderse a modo de ejemplo y no como limitativas.

- 5 Con respecto al tipo y el modo en qué instalación y según qué modo de procedimiento se realiza el procedimiento, no existe en principio ninguna limitación ni restricción. Preferentemente puede realizarse el procedimiento tal como se describe a continuación.

Además no existe ninguna limitación ni restricción especial con respecto a las temperaturas y las presiones para el procedimiento según la invención. Cada condición es posible en tanto que las temperaturas, presiones y catalizadores seleccionados permitan una transesterificación en estado fundido con eliminación correspondientemente más rápida del compuesto de monohidroxiarilo disociado.

10

Las temperaturas a lo largo de todo el procedimiento se encuentra generalmente entre 180 °C y 330 °C, las presiones entre 1500 kPa, absoluto y 10^{-3} kPa, absoluto.

15 Preferentemente se selecciona un modo de procedimiento continuo, ya que éste puede ser ventajoso para la calidad del producto.

Preferentemente, un procedimiento según la invención continuo de este tipo se realiza de manera que se condensan previamente uno o varios compuestos de dihidroxiarilo con uno o varios carbonatos de diarilo y eventualmente otros reactivos usando al menos un catalizador y tras esta condensación previa sin separación del (de los) compuesto(s) de monohidroxiarilo formado(s) se establece el peso molecular del producto final hasta el nivel deseado en varias etapas de reacción- evaporación incluidas en el mismo a temperaturas que aumentan gradualmente y presiones que disminuyen gradualmente.

20

Los dispositivos, aparatos y reactores adecuados para las etapas de reacción- evaporación individuales son de manera correspondiente al transcurso del procedimiento intercambiadores de calor, aparatos de expansión, separadores, columnas, evaporadores, recipientes agitadores y reactores o algunos aparatos que pueden comprarse, que proporcionan el tiempo de permanencia necesario a temperaturas y presiones seleccionadas. Los dispositivos seleccionados deben permitir la entrada de calor necesaria y deben estar contruidos de modo que satisfagan las viscosidades de fusión continuamente crecientes.

25

Todos los dispositivos están unidos entre sí a través de bombas, tuberías y válvulas. Las tuberías entre todos los dispositivos deberían ser, lógicamente, lo más cortas posible y el número de las curvaturas de los conductos debería mantenerse lo más bajo posible para evitar tiempos de permanencia innecesariamente prolongados. A este respecto han de tenerse en cuenta las condiciones exteriores, es decir las condiciones previas técnicas y los momentos de montajes de las instalaciones químicas.

30

Para realizar el procedimiento según un modo de procedimiento continuo preferido, los componentes de reacción o bien pueden fundirse juntos o bien sin embargo el (los) compuesto(s) de dihidroxiarilo sólido(s) puede(n) disolverse en la masa fundida de carbonato de diarilo o el o los carbonatos de diarilo sólidos en la masa fundida de (de los) compuesto(s) de dihidroxiarilo o ambas materias primas se unen como masa fundida, preferentemente directamente de la preparación. Los tiempos de permanencia de las masas fundidas separadas de las materias primas, especialmente los de la masa fundida del compuesto de dihidroxiarilo, se ajustan así de la manera más corta posible. Por el contrario, la mezcla de masa fundida puede permanecer más tiempo debido al bajo punto de fusión de la mezcla de materias primas en comparación con las materias primas individuales a temperaturas correspondientemente más bajas sin mermas de calidad.

35

40

A continuación se disuelve el o los catalizadores, preferentemente en un disolvente adecuado, tal como por ejemplo fenol, se mezcla y se calienta la masa fundida hasta la temperatura de reacción.

En formas de realización preferidas del procedimiento según la invención se extrae del flujo de masa fundida entre el penúltimo reactor y el reactor acabador un flujo parcial por medio de una bomba de rueda dentada, en la que se dosifica al menos un inhibidor. La mezcla se bombea directamente a continuación para el mezclado intensivo a través de una mezcladora estática hacia el flujo principal. Detrás del punto de entrada sigue en dirección del flujo otra mezcladora estática, que proporciona la distribución homogénea en el flujo principal de mas fundida, que se conduce entonces hacia el reactor final. En el reactor final, que se usa para la reducción de monómeros residuales, se reducen entonces a temperaturas de 260 °C a 310 °C, preferentemente a 265 °C a 300 °C y de manera especialmente preferente a 270 °C a 290 °C y a presiones de 10^{-3} kPa a 0,3 kPa, preferentemente de 2×10^{-2} kPa a 0,3 kPa y de manera especialmente preferente de 4×10^{-2} kPa a 0,2 mbar los monómeros residuales. Los niveles de llenado en el reactor final se ajustan así de la manera más baja posible de manera técnica de procedimiento. El tiempo de permanencia en el reactor final (también denominado reactor acabador) se encuentra en el orden de magnitud de algunos minutos a horas, preferentemente son de 5 minutos a 180 minutos, de manera especialmente preferente de 10 minutos a 150 minutos y de manera muy especialmente preferente de 15 minutos a 120 minutos. Una disposición de peso molecular posiblemente insignificante dada en el reactor final, en el que debe realizarse

45

50

55

forzosamente la evaporación de los monómeros residuales, puede compensarse de manera que el peso molecular de la entrada se reduzca en cuanto que se consiga tras la evaporación de los monómeros residuales el peso molecular final deseado de manera precisa. El policarbonato acabado se descarga por medio de un dispositivo de bomba del reactor final, en caso necesario se dota según procedimientos conocidos de aditivos para mejorar las propiedades, se extrae como cordón, se enfría y se granula. Como dispositivo de bomba se usa por regla general una bomba de rueda dentada. Como alternativa pueden usarse también tornillos sinfín de distinto tipo de estructura o bombas de desplazamiento de tipo de estructura especial.

La forma de realización especialmente preferida del procedimiento según la invención, en el que se hacen reaccionar por ejemplo 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A, BPA) y carbonato de difenilo (DPC) entre sí para dar policarbonato, se describe a continuación a modo de ejemplo pero no de manera limitativa:

A este respecto, la temperatura de reacción al inicio de esta forma de realización especialmente preferida asciende a 180 °C a 220 °C, preferentemente de 190 °C a 210 °C, de manera muy especialmente preferente a 190 °C. En caso de tiempos de permanencia de 15 min. a 90 min., preferentemente de 30 min. a 60 min., se ajusta el equilibrio de reacción sin que se extraiga el compuesto de hidroxiarilo formado. La reacción puede conducirse a presión atmosférica, pero por motivos técnicos también a sobrepresión. La presión preferida en instalaciones técnicas asciende a 200 kPa a 1500 kPa absoluto.

La mezcla de masa fundida se expansiona en una primera cámara de vacío, cuya presión se ajusta hasta 10 kPa a 40 kPa, preferentemente hasta de 15 kPa a 30 kPa y directamente a continuación en un dispositivo adecuado a igual presión se calienta de nuevo hasta la temperatura de la entrada. En el proceso de expansión se evapora el compuesto de hidroxiarilo generado con monómeros aún presentes. Tras un tiempo de permanencia de 5 min. a 30 min. en un recipiente colector eventualmente con trasvase con bomba a igual presión e igual temperatura se expande la mezcla de reacción en una segunda cámara de vacío, cuya presión asciende a 5 kPa a 20 kPa, preferentemente de 8 kPa a 15 kPa y directamente a continuación en un dispositivo adecuado se calienta a igual presión hasta una temperatura de 190 °C a 250 °C, preferentemente de 210 °C a 240 °C, de manera especialmente preferente de 210 °C a 230 °C. también según esto se evapora el compuesto de hidroxiarilo generado con monómeros aún presentes. Tras un tiempo de permanencia de 5 minutos a 30 minutos en un recipiente colector, eventualmente con trasvase con bomba, a igual presión e igual temperatura se expande la mezcla de reacción en una tercera cámara de vacío, cuya presión asciende a de 3 kPa a 15 kPa, preferentemente de 5 kPa a 12 kPa, y directamente a continuación se calienta en un dispositivo adecuado a igual presión hasta una temperatura de 220 °C a 280 °C, preferentemente de 240 °C a 270 °C, de manera especialmente preferente de 240 °C a 260 °C. También según esto se evapora el compuesto de hidroxiarilo generado con monómeros aún presentes. Tras un tiempo de permanencia de 5 minutos a 20 minutos en un recipiente colector eventualmente con trasvase con bomba a igual presión e igual temperatura se expande la mezcla de reacción en otra cámara de vacío, cuya presión asciende a de 0,5 kPa a 10 kPa, preferentemente 1,5 kPa a 10 kPa, de manera especialmente preferente de 2 kPa a 8 kPa, y directamente a continuación se calienta en un dispositivo adecuado a igual presión hasta una temperatura de 250 °C a 300 °C, preferentemente de 260 °C a 290 °C, de manera especialmente preferente de 260 °C a 280 °C. también según esto se evapora el compuesto de hidroxiarilo generado con monómeros aún presentes.

El número de estas etapas, en este caso a modo de ejemplo 4, puede variar entre 2 y 6. Las temperaturas y presiones han de adaptarse correspondientemente en caso de modificación de las etapas para obtener resultados comparables. La viscosidad relativa alcanzada en estas etapas del oligocarbonato se encuentra entre 1,04 y 1,20, preferentemente entre 1,05 y 1,15, de manera especialmente preferente entre 1,06 y 1,10.

El oligocarbonato así generado, tras un tiempo de permanencia de 5 min. a 20 min. en un recipiente colector eventualmente con trasvase con bomba a igual presión e igual temperatura como en la última etapa de evaporación ultrarrápida se lleva a un reactor de disco o de cesta y se condensa posteriormente a 250 grados C a 310 grados C, preferentemente de 250 °C a 290 °C, de manera especialmente preferente de 250 °C a 280 °C, a presiones de 0,1 kPa a 1,5 kPa, preferentemente de 0,2 kPa a 1 kPa, con tiempos de permanencia de 30 min. a 90 min., preferentemente de 30 minutos a 60 minutos. El producto alcanza una viscosidad relativa de 1,12 a 1,28, preferentemente de 1,13 a 1,26, de manera especialmente preferente de 1,13 a 1,24.

La masa fundida que abandona este reactor se lleva en otro reactor de disco o de cesta hasta la viscosidad final o el peso molecular final deseados. Las temperaturas ascienden a de 270 °C a 330 °C, preferentemente de 280 °C a 320 °C, de manera especialmente preferente de 280 °C a 310 °C, la presión de 10^{-3} kPa a 0,3 kPa, preferentemente de 2×10^{-2} kPa a 0,2 kPa, con tiempos de permanencia de 60 minutos a 180 minutos, preferentemente de 75 minutos a 150 minutos. Las viscosidades relativas se ajustan al nivel necesario para la aplicación prevista y ascienden a de 1,18 a 1,40, preferentemente de 1,18 a 1,36, de manera especialmente preferente de 1,18 a 1,34.

El policarbonato así obtenido contiene idealmente menos de 350 ppm de carbonato de difenilo (DPC), menos de 40 ppm de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (BPA) y menos de 150 ppm de fenol, preferentemente menos de 300 ppm de DPC, menos de 30 ppm de BPA, y menos de 100 ppm de fenol, de manera especialmente preferente menos de 250 ppm de DPC, menos de 20 ppm de BPA, y menos de 80 ppm de fenol, así como particularmente de manera especialmente preferente menos de 200 ppm de DPC, menos de 15 ppm de BPA y menos de 70 ppm de fenol.

La función de los dos reactores de cesta puede englobarse también en un reactor de cesta.

Los vapores desprendidos de todas las etapas de procedimiento inmediatamente se descargan, se recopilan y se procesan. Este procesamiento se realiza por regla general de manera destilativa para alcanzar altas purezas de las sustancias recuperadas. Esto puede realizarse por ejemplo según el documento DE-A 10 100 404. Una recuperación y un aislamiento del compuesto de monohidroxiarilo disociado en la forma más pura es lógicamente desde el punto de vista económico y ecológico. El compuesto de monohidroxiarilo puede usarse directamente para preparar un compuesto de dihidroxiarilo o de un carbonato de diarilo.

Los reactores de disco o de cesta se caracterizan porque proporcionan en caso de altos tiempos de permanencia una superficie muy grande que se renueva constantemente en vacío. Los reactores de disco o de cesta están configurados geoméricamente de manera correspondiente a las viscosidades en estado fundido de los productos. Son adecuados por ejemplo reactores tal como se describen en los documentos DE 44 47 422 C2 y EP-A 1 253 163, o reactores de doble eje tal como se describen en el documento WO-A 99/28 370.

La forma de realización especialmente preferida descrita anteriormente del procedimiento según la invención puede usarse también para la reacción de otros compuestos de dihidroxiarilo o carbonatos de diarilo como 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A, BPA) y carbonato de difenilo (DPC). A este respecto pueden ser necesarias eventualmente adaptaciones de los ajustes de temperatura y presión en las etapas de procedimiento individuales.

Los oligocarbonatos, también de peso molecular muy bajo, y los policarbonatos acabados se transportan por regla general por medio de bombas de rueda dentada, tornillos sinfín de distinto tipo de estructura o bombas de desplazamiento de tipo de estructura especial.

Materiales especialmente adecuados para preparar los aparatos, reactores, tuberías, bombas y accesorios son aceros inoxidables del tipo Cr Ni (Mo) 18/10 tales como por ejemplo 1.4571 o 1.4541 (Stahlschlüssel 2001, Verlag: Stahlschlüssel Wegst GmbH, Th-Heuss-Strasse 36, D-71672 Marbach) y aleaciones a base de Ni del tipo C, tales como por ejemplo 2.4605 o 2.4610 (Stahlschlüssel 2001, Verlag: Stahlschlüssel Wegst GmbH, Th-Heuss-Strasse 36, D-71672 Marbach). Los aceros inoxidables se usan hasta en temperaturas de procedimiento de aproximadamente 290 °C y las aleaciones a base de Ni a temperaturas de procedimiento superiores a aproximadamente 290 °C.

Los parámetros de procedimiento esenciales tales como la proporción de carbonato de diarilo con respecto a compuesto de dihidroxiarilo al inicio del procedimiento, la presión, la temperatura y el tiempo de permanencia han de seleccionarse en la instalación total antes del reactor final o reactor acabador de modo que antes de la entrada de la masa fundida de reacción en el reactor final o reactor acabador se alcanzan un peso molecular suficiente para la aplicación prevista del producto que va a prepararse y determinados contenidos de grupos terminales OH. El peso molecular final depende esencialmente de la temperatura de salida seleccionada del reactor, de la presión y de la concentración de grupos terminales OH. Por tanto, estas condiciones han de seleccionarse en el penúltimo reactor de ese modo para poder preparar el producto final pretendido. El contenido de grupos terminales OH en los policarbonatos se encuentra preferentemente por encima de 150 ppm, de manera especialmente preferente por encima de 250 ppm, de manera muy especialmente preferente por encima de 350 ppm. Se prefiere especialmente un contenido de grupos terminales OH entre 150 ppm y 750 ppm, preferentemente entre 250 ppm y 650 ppm, de manera especialmente preferente entre 350 ppm y 600 ppm.

Para obtener un contenido bajo de monómeros residuales, la masa fundida ha de mezclarse de manera intensa antes del reactor acabador, preferentemente entre el penúltimo y el último reactor o antes de un aparato de desgasificador con al menos uno de los inhibidores adecuados mencionados anteriormente, para detener la reacción. A continuación pueden separarse por evaporación los monómeros en el reactor acabador (o aparato desgasificador).

El policarbonato preparado con el procedimiento según la invención es adecuado especialmente para soportes de datos ópticos eventualmente regrabables con buena capacidad de revestimiento y humectabilidad así como tendencia al ensuciamiento reducida. Además se producen, en caso del procesamiento del policarbonato para dar piezas moldeadas o piezas extruidas, pocas deposiciones en moldes o en las correspondientes piezas moldeadas o piezas extruidas.

El policarbonato preparado según el procedimiento según la invención es adecuado además para la preparación de artículos moldeados por inyección, que presentan sorprendentemente valores bajos de la intensidad de campo eléctrico así como una alta homogeneidad de carga. Para los artículos moldeados por inyección, que se prepararon por medio de procedimientos de inyección conocidos sin usar ionizadores, pueden conseguirse para la intensidad de campo eléctrico promedio por ejemplo valores en un intervalo aceptable de -20 kV/m a + 20 kV/m y una variación promedio de la intensidad de campo eléctrico inferior a 15 kV/m.

Tales policarbonatos preparados por medio del procedimiento de transesterificación en estado fundido hasta ahora no han estado disponibles y no se han descrito en la bibliografía.

Por tanto, igualmente, son objeto de la invención los policarbonatos preparados a partir del procedimiento según la invención.

Estos policarbonatos presentan preferentemente un contenido de grupos terminales OH fenólicos superior a 150 ppm, preferentemente superior a 200 ppm, de manera especialmente preferente superior a 250 ppm.

La determinación de la cantidad de grupos terminales OH puede realizarse a través de medición por RMN, medición por IR o mediante medición por IR en línea de los grupos terminales OH. Además puede realizarse la determinación de los grupos OH fotométricamente. Los procedimientos de IR y fotométricos se describen en Horbach, A.; Veiel, U.; Wunderlich, H., Makromolekulare Chemie 1965, volumen 88, pág. 215-231. Los valores indicados en el contexto de la invención para el contenido de grupos OH fenólicos se determinaron por medio de medición por IR.

Los cuerpos moldeados por inyección compuestos de policarbonato convencional preparado según el procedimiento de transesterificación en estado fundido tienen la propiedad de establecer campos eléctricos elevados y localmente no homogéneos en la superficie de los artículos moldeados por inyección. Así, por ejemplo, discos para almacenadores de datos ópticos compuestos de este policarbonato establecen durante su preparación en el procedimiento de moldeo por inyección un elevado campo eléctrico. Esta intensidad de campo alta en el sustrato conduce durante la fabricación de los almacenadores de datos ópticos por ejemplo a la atracción de polvo del entorno o a la adhesión de los artículos moldeados por inyección, por ejemplo de los discos, entre sí, lo que reduce la calidad de los artículos moldeados por inyección acabados y dificulta además el procedimiento de moldeo por inyección.

Además la carga electrostática especialmente de discos (para soportes de datos ópticos) conduce a una humectabilidad insuficiente sobre todo con medios no polares, tales como por ejemplo un colorante no polar o una aplicación de colorante de los disolventes, tales como por ejemplo dibutiléter, etilciclohexano, tetrafluoropropanol, ciclohexano, metilciclohexano o octafluoropropanol. Así, una carga eléctrica alta en la superficie del sustrato durante la aplicación del colorante en caso de almacenadores de datos que pueden grabarse origina por ejemplo un revestimiento irregular e incompleto con colorante y conduce con ello a defectos en la capa de información.

Se ha demostrado que los policarbonatos según la invención son especialmente adecuados para proporcionar artículos moldeados por inyección que tras un espacio de tiempo de producción determinado no supera una determinada intensidad de campo eléctrico, medida a una distancia definida a la superficie de sustrato y a temperatura y humedad definidas. Para alcanzar un comportamiento de revestimiento aceptable es deseable que no se supere una intensidad de campo eléctrico de ± 20 kV/m tras 2 horas de un procedimiento de moldeo por inyección continuo y que el campo electrostático en la superficie del disco sea muy homogéneo, es decir que tenga una variación de intensidad de campo reducida. Los valores alcanzados para los policarbonatos según la invención de la intensidad de campo eléctrico promedio se encuentran preferentemente de -20 a +20 kV/m y con una variación de intensidad de campo reducida inferior a 15 kV/m tras 2 horas de un procedimiento de moldeo por inyección continuo. Los valores de la intensidad de campo eléctrico se ajustan en general en el plazo de una hora y ya no se modifican o tan sólo de manera insignificante a continuación por unidad de tiempo. Los valores mencionados anteriormente de la intensidad de campo eléctrico para los materiales de sustrato según la invención pueden conseguirse además sin el uso de ionizadores, de modo que con el procesamiento posterior de los policarbonatos puede reducirse ampliamente el uso de ionizadores.

Un cuerpo moldeado por inyección compuesto de policarbonato, tal como por ejemplo un disco óptico, con las propiedades mencionadas anteriormente con respecto a la intensidad de campo eléctrico, se caracteriza por una buena capacidad de revestimiento con colorantes. Esto es importante para garantizar una aplicación sin fallos de la capa que puede grabarse y por consiguiente un procedimiento de producción sin alteraciones. Esto conduce a un porcentaje de desechos claramente reducido con respecto a materiales de sustrato convencionales.

La intensidad de campo eléctrico producida por cargas superficiales en el correspondiente sustrato depende de la geometría y las dimensiones del cuerpo moldeado por inyección y el tipo de procedimiento de moldeo por inyección. Por tanto puede realizarse la medición de la intensidad de campo eléctrico en un cuerpo moldeado por inyección acabado, tal como por ejemplo un disco para un soporte de datos óptico.

Los valores bajos de la intensidad de campo eléctrico son especialmente sorprendentes en vista con vista al contenido relativamente alto de grupos OH fenólicos en los policarbonatos según la invención.

El peso molecular ponderado medio del policarbonato asciende en general a $M_w = 10.000$ a 40.000 g/mol, preferentemente de 15.000 g/mol a 36.000 g/mol y de manera especialmente preferente de 18.000 g/mol a 35.000 g/mol. El promedio en peso del peso molecular se determina, a este respecto, a través de la viscosidad límite según la correlación de Mark-Houwink (G.V. Schulz, H.Horbach, Makromol. Chem. 1959, 29, 93). La viscosidad límite se obtiene cuando se determina la viscosidad de una solución de policarbonato en cloruro de metileno a 25 °C por medio de un viscosímetro capilar Ubbelohde según la norma DIN EN ISO 1628. Mediante la relación de Mark-Houwink se obtiene el promedio en peso del peso molecular para policarbonato según $[\eta] = K \times M_w^\alpha$ ($[\eta]$: viscosidad límite; K: $11,1 \times 10^{-3}$ ml/g; α : 0,82).

Los policarbonatos tienen además preferentemente un contenido sumamente reducido de impurezas salinas. La cantidad de iones alcalinos o alcalinotérreos que resulta por las impurezas salinas determinada por espectroscopia de absorción atómica debería ascender a menos de 60 ppb, preferentemente a menos de 40 ppb y de manera

especialmente preferente a menos de 20 ppb. Las impurezas salinas pueden proceder por ejemplo de impurezas de las materias primas usadas y las sales de fosfonio y amonio. Otros iones tales como iones Fe, Ni, Cr, Zn, Sn, Mo, Al y sus homólogos pueden estar contenidos en las materias primas o mediante desgaste o corrosión pueden proceder de los materiales de la instalación usada. El contenido de estos iones es en total inferior a 2 ppm, preferentemente inferior a 1 ppm y de manera especialmente preferente inferior a 0,5 ppm.

Como aniones se encuentran aquéllos de ácidos inorgánicos y de ácidos orgánicos en cantidades equivalentes (por ejemplo cloruro, sulfato, carbonato, fosfato, fosfito, oxalato, entre otros).

Se tiene como objetivo conseguir las cantidades más reducidas de tales cationes y aniones, por lo que es ventajoso el uso de materias primas lo más puras posible. De este modo las materias primas puras pueden obtenerse a partir de las materias primas técnicas parcialmente impuras por ejemplo mediante operaciones de purificación adicionales antes de su uso, tales como por ejemplo mediante recristalización, destilación, precipitaciones con lavados entre otros.

Además, el policarbonato según la invención puede dotarse para modificar las propiedades de otros aditivos y sustancias de adición habituales (por ejemplo coadyuvantes y sustancias de refuerzo). La adición de aditivos y sustancias de adición sirve para alargar el periodo de uso (por ejemplo estabilizadores frente a la hidrólisis o frente a la degradación), para mejorar la estabilidad de color (por ejemplo estabilizadores térmicos y UV), para simplificar el procesamiento (por ejemplo agentes de desmoldeo, agentes que potencian el flujo), para mejorar de las propiedades de uso, para mejorar la protección contra llamas, para influir en la impresión óptica (por ejemplo colorantes orgánicos, pigmentos) o para adaptar las propiedades poliméricas a determinadas cargas (modificadores de resistencia al impacto, minerales finamente divididos, sustancias de fibra, harina de cuarzo, fibras de vidrio y de carbono). Tales sustancias de adición y aditivos se describen por ejemplo en "Plastics Additives", R. Gächter y H. Müller, Hanser Publishers 1983.

Las cantidades de agentes contra llamas, agentes de desmoldeo, estabilizadores UV, estabilizadores térmicos, se seleccionan de tal modo tal como conoce el experto para policarbonatos aromáticos. Sin embargo, la cantidad de los aditivos usados ha de mantenerse lo más baja posible por los motivos descritos anteriormente. Ciertos ejemplos de aditivos de este tipo son agentes de desmoldeo a base de ácido esteárico y/o alcohol esteárico, de manera especialmente preferente estearato de pentaeritritol, triestearato de trimetilolpropano, diestearato de pentaeritritol, estearato de estearilo y monoestearato de glicerina, así como estabilizadores térmicos habituales.

Para alcanzar las propiedades deseadas, los distintos aditivos pueden combinarse entre sí. Estos aditivos y sustancias de adición pueden añadirse individualmente o en mezclas cualesquiera o varias mezclas distintas a la masa fundida polimérica y concretamente directamente en caso de aislamiento del polímero o sin embargo tras fundir el granulado en una denominada etapa de mezclado.

A este respecto, los aditivos y sustancias de adición o sus mezclas pueden añadirse como sólido, o sea como polvo, o como masa fundida a la masa fundida polimérica. Otro modo de dosificación es el uso de mezclas básicas, es decir una mezcla del aditivo o sustancia de adición con el polímero, preferentemente con policarbonato, que se homogeneizó mediante un mezclado, o mezclas de mezclas básicas de los aditivos o mezclas de aditivos.

La adición de estas sustancias se realiza preferentemente en unidades convencionales para realizar policarbonato acabado.

Aditivos adecuados se describen por ejemplo en Additives for Plastics Handbook, John Murphy, Elsevier, Oxford 1999 o Plastics Additives Handbook Hans Zweifel, Hanser, Múnich 2001.

Los policarbonatos según la invención son adecuados de manera excelente como materiales de sustrato para piezas moldeadas por inyección transparentes, especialmente para piezas moldeadas por inyección que van a revestirse, tales como por ejemplo placas transparentes, lentes, medios de almacenamiento ópticos o soportes para medios de almacenamiento ópticos o también artículos de la zona de acristalamiento de automóvil tales como por ejemplo cristales de dispersión. Así pueden fabricarse a partir del policarbonato según la invención especialmente medios de almacenamiento ópticos o soportes para medios de almacenamiento ópticos tales como por ejemplo almacenadores de datos ópticos que pueden grabarse, que presentan una buena capacidad de revestimiento y humectabilidad y son adecuados por ejemplo para la aplicación de colorantes de disolución especialmente de medios no polares. Además, las piezas moldeadas por inyección ópticas, que se fabricaron a partir de estos policarbonatos, presentan una tendencia al ensuciamiento más reducida.

Por tanto, igualmente son objeto de la invención también las piezas moldeadas o piezas extruidas fabricadas a partir de los policarbonatos según la invención tales como por ejemplo discos para almacenadores de datos ópticos que pueden grabarse o materiales de la zona de acristalamiento del automóvil tales como por ejemplo cristales de dispersión.

Igualmente son objeto de la invención los discos ópticos que sirven para preparar almacenadores de datos ópticos. Los discos ópticos en el contexto de esta invención son los artículos moldeados por inyección que se fabrican en el procedimiento de moldeo por inyección con ayuda de una unidad de moldeo por inyección y de un molde de moldeo

por inyección. Los discos ópticos se fabrican a partir del material de sustrato y ni están revestidos ni tratados posteriormente. Un procedimiento de fabricación no limitativo para los discos ópticos se menciona en los ejemplos. Según esto, el disco óptico representa la pieza precursora para el soporte de datos óptico antes del revestimiento y tratamiento posterior.

- 5 Los siguiente ejemplos sirven para explicar a modo de ejemplo la invención, sin embargo no han de interpretarse de ningún modo como limitación.

Ejemplos

Viscosidad límite/peso molecular:

- 10 El peso molecular ponderado medio se determina a través de la viscosidad límite según la correlación de Mark-Houwink (G.V. Schulz, H.Horbach, Makromol. Chem. 1959, 29, 93). La viscosidad límite se obtiene cuando se determina la viscosidad de una solución de policarbonato en cloruro de metileno a 25 °C por medio de un viscosímetro capilar Ubbelohde según la norma DIN EN ISO 1628. Mediante la relación de Mark-Houwink se obtiene el promedio en peso del peso molecular para policarbonato según $[\eta] = K \times M_w^\alpha$ ($[\eta]$: viscosidad límite; K: $11,1 \times 10^{-3}$ ml/g; α : 0,82).

- 15 Contenido de grupos terminales OH fenólicos:

El contenido de grupos terminales OH fenólicos se determinó mediante determinación fotométrica del complejo $TiCl_4$ según Horbach *et. al.* (Die Makromolekulare Chemie 88 (1965) 215-231).

Medición de la intensidad de campo eléctrico:

- 20 Las mediciones de la intensidad de campo eléctrico se realizaron en piezas moldeadas por inyección acabadas, en el presente caso en discos. Para fabricar estos discos ópticos se ajustaron los siguientes parámetros de moldeo por inyección y condiciones:

- 25 Máquina: Netstal Discjet
Matriz: matriz de audio
Tiempo de ciclo: 4,4 s
Temperatura de masa: 310 – 330 °C
Dimensiones de sustrato : CD de audio
Temperatura del molde en el lado de la matriz: 60 °C

- 30 Antes de iniciar el procedimiento de moldeo por inyección se colocó una nueva matriz de audio en la máquina. Antes de colocar la nueva matriz se limpió toda la instalación de moldeo por inyección del material anterior, para que no se distorsionasen los valores de medición. Además se inyectaron en primer lugar discos de dos horas de duración con un tiempo de ciclo de 4,4 segundos, de manera que se garantiza que se alcanzara un estado estable y representativo de la instalación o del disco con respecto a la carga electrostática. Tras este tiempo de desarrollo de 2 horas se midieron los siguientes 100 discos todos tal como sigue:

- 35 cada uno de estos discos se extrajo inmediatamente tras finalizar el procedimiento de moldeo por inyección a través de un brazo robotizado del molde de moldeo por inyección y se depositó sobre un plato giratorio. A este respecto, el disco se mantuvo sólo sobre cuatro puntos en la zona exterior en este plato giratorio, de modo que la carga situada sobre el disco (campo electrostático) prácticamente no se vio influida. Después de que el plato giratorio hubiera puesto el disco en una posición, en la que se encontraba la sonda de medición para medir la intensidad de campo eléctrico (Sonda 3455E de la empresa TREK Inc., 11601 Maple Ridge Rd., Medina, N.Y. 14103), se agarró el disco en esta posición con ayuda de un elevador en la zona del orificio interno y se elevó aproximadamente 2 cm. Con ello se encontraba el disco a una distancia de 5 mm con respecto a la sonda de medición, que por lo demás se montó de modo que su zona de medición apuntaba en un radio de 35 mm al disco. A continuación se movió el disco con ayuda de este elevador, que podía girar por medio de un motor, por debajo de la sonda para una rotación. El campo electrostático se registró, a este respecto, prácticamente de forma continua (200 puntos de medición por rotación). Para ello se transfirieron las señales proporcionadas por la sonda e primer lugar como señal analógica al aparato de medición (modelo 341B de la empresa TREK Inc., 11601 Maple Ridge Rd., Medina, N.Y. 14103), donde por medio de un transformador analógico-digital se transformaron en valores de medición digitales que se registraron por medio de un software adecuado. Para cada disco se registraron de ese modo 200 valores de medición por rotación y se evaluaron. A este respecto se calculó la intensidad de campo eléctrico promedio (F_{promedio}) de los 200 valores mediante la formación de valores promedio, así como se determinó la intensidad de campo eléctrico máxima y la mínima respectivamente (F_{min} y $F_{\text{máx}}$). Los presentes valores para cada uno de los 100 discos para F_{promedio} , F_{min} y $F_{\text{máx}}$ se promediaron de nuevo ahora en total. Se obtuvo de ese modo para el conjunto de 100 discos la intensidad de campo eléctrico promedio, la intensidad de campo eléctrico máxima promedio y la intensidad de campo eléctrico mínima promedio. La diferencia entre la intensidad de campo eléctrica máxima promedio y la mínima promedio se determinó igualmente por resta y se denominó a continuación variación de intensidades de campo.
- 55

Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)

Desde un recipiente se bombearon 7500 kg/h de mezcla de masa fundida de 3741 kg/h de carbonato de difenilo (17,45 kmol/h) y 3759 kg/h de bisfenol A (16,47 kmol/h), con la adición de 4,19 kg/h de una mezcla de catalizador, mediante un intercambiador de calor, se calentaron hasta 190 °C y se condujeron por una columna de espera a 1200 kPa y 190 °C. El tiempo de permanencia promedio ascendía a 50 minutos. La mezcla de catalizador estaba constituida por 0,52 kg del aducto fenólico de fenolato de tetrafenilfosfonio (que contenía el 65,5 % en peso de fenolato de tetrafenilfosfonio 0,786 mol) disueltos en 4,5 kg de fenol.

La masa fundida se condujo entonces a través de una válvula de expansión a un separador que estaba a una presión de 20 kPa. La masa fundida que fluye se calentó de nuevo hasta 200 °C en un evaporador de moléculas por gravedad, que estaba igualmente a 20 kPa y se recogió en un recipiente. Tras un tiempo de permanencia de 20 minutos se bombeo la masa fundida en las siguientes tres etapas estructuradas de la misma manera. Las condiciones de presión, temperatura y tiempo de permanencia en la 2ª / 3ª / 4ª etapa eran 9 / 7 / 4 kPa; 223 / 252 / 279 °C y 20 / 10 / 10 minutos. Todos los vapores desprendidos se condujeron mediante regulaciones de presión a una columna que estaba a vacío y se descargaron como condensados.

A continuación se condensó el oligómero en un reactor de cesta posterior a 280 °C y 0,5 kPa (4,7 mbar) con un tiempo de permanencia de 45 minutos para dar un producto de peso molecular superior, cuya viscosidad relativa ascendía a 1,195. Los vapores desprendidos se condensaron.

Del flujo de masa fundida, que se condujo a otro reactor de cesta, se separó por medio de una bomba de rueda dentada un flujo parcial de 150 kg/h de masa fundida, se mezcló con 2,0 g/h de tris(4-bencensulfonato) de 1,2,3-propanotriol, se condujo a través de una mezcladora estática con una proporción de longitud a diámetro de 20 y de nuevo se condujo hacia el flujo de masa fundida principal. Directamente tras la concurrencia se distribuyó homogéneamente el tris(4-bencensulfonato) de 1,2,3-propanotriol en el flujo de masa fundida total por medio de otra mezcladora estática. La masa fundida así tratada se expuso en otro reactor de cesta a 294 °C, 0,1 kPa y con un tiempo de permanencia promedio de 130 minutos de nuevo a las condiciones de procedimiento, se descargó y se granuló.

La fabricación de las piezas moldeadas ópticas (discos) y la medición de la intensidad de campo eléctrico se realizó tal como se describió anteriormente. Para ello se secó el granulado obtenido durante 6 horas y entonces se procesó a través de una máquina de moldeo por inyección Netstal Discjet (véase anteriormente) con un tiempo de ciclo de 4,4 segundos con los parámetros indicados anteriormente para dar discos. Como matriz se usó una matriz de audio. Para estabilizar el procedimiento se prepararon en primer lugar discos de dos horas de duración y a continuación se determinó de los siguientes 100 discos respectivamente la intensidad de campo eléctrico promedio y la variación de intensidades de campo.

El valor de la intensidad de campo eléctrico promedio así como de la variación de intensidades de campo de estos 100 discos se indican en la tabla 1.

Contenido de grupos OH fenólicos: 470 ppm

La viscosidad límite del polímero ascendía a 36,5. Esto corresponde a un peso molecular de aproximadamente $M_w = 19.450$ g/mol.

Ejemplo 2-18 (ejemplos comparativos)

Se procedió tal como en el ejemplo 1 con la modificación de que tras el último reactor de cesta, es decir la última etapa de procedimiento, se mezcló el material con distintos ácidos carboxílicos aromáticos y alifáticos. A continuación se separó por hilado y se granuló.

La fabricación de discos y la medición de la intensidad de campo eléctrico se realizó tal como se describió anteriormente.

Los ácidos carboxílicos aromáticos y alifáticos añadidos respectivamente, las cantidades de la adición así como los resultados de la medición de intensidades de campo eléctrico y del contenido de OH fenólico tal como la viscosidad límite se indican en la tabla 1.

Ejemplo 19 (ejemplo comparativo)

Se usó policarbonato habitual en el comercio preparado según el procedimiento de transesterificación en estado fundido de la empresa General Electric (Lexan® OQ1025). La fabricación de los discos y la medición de la intensidad de campo eléctrico se realizó tal como se describió anteriormente. Los resultados se indican en la tabla 1.

Ejemplos 20-25 (según la invención)

Se procedió tal como en el ejemplo 1 con la modificación de que tras el último reactor de cesta, es decir la última etapa de procedimiento, se mezcló el material con distintos ácidos hidroxidicarboxílicos o ácidos

hidroxipolicarboxílicos alifáticos. A continuación se separó por hilado y se granuló.

La fabricación de discos y la medición de la intensidad de campo eléctrico se realizó tal como se describió anteriormente.

- 5 Los ácidos hidroxidicarboxílicos o ácidos hidroxipolicarboxílicos alifáticos añadidos respectivamente, las cantidades de la adición, los resultados de la medición de intensidades de campo y el contenido de OH fenólico de los policarbonatos obtenidos se indican en la tabla 2. Las viscosidades límite de todos los ejemplos y ejemplos comparativos se encuentran en el intervalo de 35,0 a 40,0. Esto corresponde a pesos moleculares M_w de 18500 a 21750 g/mol. Los ejemplos según la invención anteriores muestran en comparación con los ejemplos comparativos sorprendentemente una carga electrostática claramente más baja y variación de intensidades de campo reducida.

10

Tabla 1 (ejemplos comparativos)

N.º de ejemplo	Tipo de adición tras el último reactor de cesta	Cantidad de la adición tras el último reactor de cesta [ppm]	Intensidad de campo eléctrico [kV/m]	Variación de la intensidad de campo eléctrico [kV/m]	Contenido de OH fenólico [ppm]
1	-	-	-13	22	470
2	Ácido 12-hidroxiesteárico	50	-41	36	550
3	Ácido 12-hidroxiesteárico	200	-29	25	550
4	Ácido mandélico	50	-34	32	530
5	Ácido mandélico	200	-51	39	530
6	Ácido adípico	50	-43	18	
7	Ácido adípico	200	-18	20	470
8	Ácido láctico	200	-38	18	460
9	Ácido salicílico	50	+1	18	470
10	Ácido salicílico	100	+12	23	510
11	Ácido salicílico	200	+29	28	510
12	Ácido esteárico	50	-40	23	510
13	Ácido esteárico	200	-30	23	510
14	Ácido oxálico	200	-30	15	450
15	Ácido tereftálico	50	-54	37	470
16	Ácido tereftálico	200	-47	57	450
17	Ácido isoftálico	50	-49	39	520
18	Ácido isoftálico	200	-23	19	560
19	Lexan® OQ 1025	-	-36	69	230

Tabla 2 (ejemplos según la invención)

N.º de ejemplo	Tipo de adición tras el último reactor de cesta	Cantidad de la adición tras el último reactor de cesta [ppm]	Intensidad de campo eléctrico [kV/m]	Variación de la intensidad de campo eléctrico [kV/m]	Contenido de OH fenólico [ppm]
20	Ácido tartárico	30	+5	9	440
21	Ácido tartárico	50	0	8	440
22	Ácido tartárico	100	9	8	450
23	Ácido málico	50	-18	12	550
24	Ácido málico	100	-6	12	570
25	Ácido málico	200	+20	10	570

En las tablas 3 y 4 se indican a modo de ejemplo las mediciones de campo electrostático individuales del ejemplo 2 y del ejemplo 21 de manera detallada:

- 5 para cada disco se determinó una intensidad de campo eléctrico promedio (F_{promedio}) a partir de los 200 valores individuales registrados por rotación. Además se determinó el respectivo valor de intensidad de campo mínimo (F_{min}) determinado por disco así como el respectivo valor de intensidad de campo máximo ($F_{\text{máx}}$). A continuación se calcularon a partir de F_{promedio} , F_{min} y $F_{\text{máx}}$ los valores promedios para todos los 100 discos.

10

Tabla 3 (resultados individuales para medición de campo electrostático para el ejemplo 2)

N.º de disco individual	F_{promedio} (kV/m)	F_{min} (kV/m)	$F_{\text{máx}}$ (kV/m)	N.º de disco individual	F_{promedio} (kV/m)	F_{min} (kV/m)	$F_{\text{máx}}$ (kV/m)
1	-43,7	-59,5	-21,2	51	-46,8	-63,1	-27,4
2	-43,7	-60,4	-24,5	52	-24,0	-31,1	-17,2
3	-38,4	-59,7	-20,7	53	-35,5	-56,3	-18,2
4	-39,0	-55,1	-18,5	54	-40,8	-57,5	-24,8
5	-45,0	-61,2	-22,7	55	-42,4	-61,8	-19,3
6	-40,5	-57,0	-23,6	56	-38,8	-61,7	-25,6
7	-41,1	-58,5	-24,4	57	-40,5	-58,7	-22,0
8	-41,0	-57,9	-25,2	58	-42,1	-62,7	-27,4
9	-41,0	-63,5	-28,3	59	-39,8	-57,7	-24,3
10	-40,9	-62,9	-21,0	60	-45,3	-60,7	-27,9
11	-39,6	-57,0	-23,1	61	-42,2	-56,0	-21,7
12	-42,6	-60,9	-21,4	62	-37,6	-57,8	-19,2
13	-37,9	-60,7	-18,9	63	-41,2	-61,6	-20,9
14	-43,0	-57,5	-24,7	64	-34,8	-55,1	-18,7
15	-41,0	-64,4	-27,1	65	-39,6	-58,9	-18,4
16	-42,4	-58,7	-26,1	66	-41,5	-60,4	-20,4

ES 2 379 898 T3

(continuación)

N.º de disco individual	Fpromedio (kV/m)	Fmin (kV/m)	Fmáx (kV/m)	N.º de disco individual	Fpromedio (kV/m)	Fmin (kV/m)	Fmáx (kV/m)
17	-42,0	-56,5	-23,8	67	-41,5	-60,2	-18,7
18	-41,4	-60,9	-23,0	68	-43,2	-61,6	-25,8
19	-42,6	-63,4	-20,3	69	-41,1	-58,1	-28,7
20	-41,2	-60,5	-23,4	70	-43,6	-61,0	-20,8
21	-47,2	-63,0	-23,2	71	-40,2	-61,9	-23,2
22	-48,2	-62,4	-27,2	72	-40,7	-58,4	-22,6
23	-41,3	-56,8	-23,4	73	-47,1	-61,8	-30,1
24	-42,2	-63,3	-25,7	74	-42,4	-55,7	-23,0
25	41,3	-61,4	-19,7	75	-43,4	-58,7	-28,5
26	-40,0	-58,2	-21,1	76	-39,0	-54,0	-18,3
27	-40,4	-58,3	-20,7	77	-39,7	-53,8	-20,2
28	-40,7	-63,5	-21,5	78	-23,4	-38,9	-14,5
29	-42,5	-57,5	-23,7	79	-42,1	-60,7	-19,0
30	-37,6	-59,9	-18,8	80	-43,3	-59,5	-27,8
31	-40,7	-55,9	-22,9	81	-44,8	-61,8	-23,0
32	-40,0	-60,8	-21,4	82	-42,1	-58,9	-21,7
33	-35,9	-56,6	-21,0	83	-42,3	-58,0	-19,7
34	-44,8	-54,8	-27,9	84	-40,0	-60,0	-17,4
35	-41,2	-57,2	-24,7	85	-44,9	-57,0	-26,2
36	-41,9	-61,7	-22,3	86	-44,5	-56,3	-24,7
37	-40,4	-61,9	-20,4	87	-42,3	-58,7	-25,7
38	-48,1	-60,3	-29,0	88	-33,3	-52,3	-17,8
39	-38,3	-59,4	-16,6	89	-43,9	-59,8	-27,6
40	-25,2	-38,1	-15,5	90	-39,6	-55,8	-23,9
41	-39,8	-58,0	-21,1	91	-43,4	-63,0	-23,3
42	-39,2	-60,4	-20,0	92	-40,6	-57,2	-19,6
43	-40,0	-59,0	-21,0	93	-41,9	-61,8	-22,8
44	-41,4	-61,0	-19,6	94	-42,8	-58,8	-25,4
45	-38,9	-60,0	-20,2	95	-46,1	-63,5	-27,2
46	-20,8	-27,2	-13,8	96	-43,9	-61,4	-22,4
47	-39,4	-58,3	-18,5	97	-48,8	-61,6	-32,4
48	-39,7	-60,0	-22,3	98	-42,8	-61,3	-22,6
49	-41,8	-60,5	-23,7	99	-27,1	-36,7	-19,0

(continuación)

N.º de disco individual	F _{promedio} (kV/m)	F _{min} (kV/m)	F _{máx} (kV/m)	N.º de disco individual	F _{promedio} (kV/m)	F _{min} (kV/m)	F _{máx} (kV/m)
50	-41,3	-61,4	-29,3	100	-45,4	-65,8	-20,6
valor promedio para todos los 100 discos	-40,7	-58,3	-22,6				

5 Se obtuvieron como valores promedio para F_{promedio} -40,7 kV/m (redondeado hasta -41 kV/m), para F_{min} -58,3 kV/m y para F_{máx} -22,6 kV/m. La diferencia entre la intensidad de campo eléctrico máxima promedio y mínima promedio F_{máx} y F_{min}, que se denomina en el contexto de la invención variación de intensidades de campo, asciende con ello a -22,6 - (-58,3) = 35,7 kV/m (redondeado hasta 36 kV/m).

Tabla 4 (resultados individuales para medición de campo electrostático para el ejemplo 21)

N.º de disco individual	F _{promedio} (kV/m)	F _{min} (kV/m)	F _{máx} (kV/m)	N.º de disco individual	F _{promedio} (kV/m)	F _{min} (kV/m)	F _{máx} (kV/m)
1	-0,3	-5,1	2,9	51	-1,2	-4,7	2,5
2	0,1	-3,2	2,9	52	-0,2	-7,0	3,5
3	0,3	-4,0	3,7	53	0,4	-2,5	2,8
4	1,5	-3,5	4,6	54	0,5	-3,2	3,2
5	-2,0	-5,1	0,7	55	1,1	-2,7	3,7
6	0,3	-3,8	4,8	56	-1,6	-10,0	2,2
7	0,5	-4,0	5,2	57	1,1	-2,7	3,4
8	0,4	-2,9	4,2	58	1,7	-3,4	4,4
9	0,6	-5,3	3,6	59	1,6	-4,3	4,4
10	1,0	-4,3	3,7	60	1,2	-3,7	4,5
11	-1,2	-5,6	2,2	61	1,1	-4,5	4,1
12	0,0	-4,6	2,5	62	1,2	-10,7	5,1
13	0,9	-4,1	3,8	63	-0,7	-6,0	2,2
14	0,6	-5,3	3,2	64	1,1	-3,1	3,3
15	0,2	-4,9	2,9	65	1,7	-0,3	3,4
16	-0,7	-4,2	2,2	66	0,7	-8,3	4,3
17	0,6	-3,9	3,9	67	1,4	-3,6	4,1
18	-0,1	-3,7	2,3	68	-1,1	-10,0	2,6
19	-2,5	-8,3	2,0	69	0,6	-4,0	3,1
20	0,4	-5,1	4,4	70	0,5	-3,5	3,6
21	-0,1	-4,9	3,8	71	0,5	-4,5	3,8
22	0,8	-3,8	3,4	72	-1,0	-4,8	2,6
23	0,9	-3,4	3,1	73	-1,0	-4,4	1,6

ES 2 379 898 T3

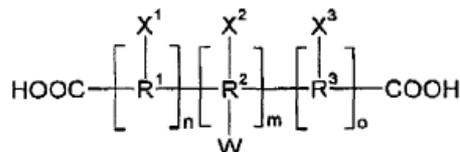
(continuación)

N.º de disco individual	Fpromedio (kV/m)	Fmin (kV/m)	Fmáx (kV/m)	N.º de disco individual	Fpromedio (kV/m)	Fmin (kV/m)	Fmáx (kV/m)
24	0,8	-4,3	3,4	74	0,4	-4,0	5,4
25	0,7	-6,4	4,9	75	0,9	-3,6	4,3
26	-0,9	-4,9	2,3	76	-0,8	-5,2	2,7
27	1,2	-4,8	4,0	77	-1,1	-7,4	2,0
28	0,1	-5,0	4,8	78	-0,3	-6,0	2,7
29	-0,7	-4,8	1,7	79	-0,5	-4,7	2,8
30	0,2	-3,5	2,3	80	1,5	-3,8	4,1
31	1,3	-4,2	4,0	81	1,1	-3,2	4,0
32	0,3	-10,0	5,9	82	0,6	-4,0	2,8
33	-0,5	-3,8	3,0	83	-0,2	-6,6	4,1
34	0,4	-4,4	3,0	84	1,3	-3,1	3,5
35	-0,9	-7,2	2,4	85	1,2	-3,4	3,5
36	0,3	-5,3	3,2	86	-0,7	-9,1	2,4
37	0,2	-3,6	2,7	87	1,3	-3,4	4,1
38	-2,0	-6,4	2,4	88	1,2	-3,9	4,4
39	0,0	-4,8	3,4	89	1,2	-7,5	4,5
40	0,9	-3,0	3,1	90	0,8	-3,9	3,3
41	0,9	-3,6	3,5	91	1,7	-3,6	4,4
42	0,5	-4,1	4,4	92	0,0	-4,2	3,7
43	0,6	-4,6	3,6	93	0,8	-4,2	4,1
44	-1,6	-8,1	2,8	94	0,7	-3,8	3,9
45	-0,2	-4,3	4,7	95	1,1	-3,9	3,9
46	-0,8	-5,6	2,4	96	0,0	-2,4	2,6
47	0,7	-4,8	3,3	97	-1,5	-6,2	2,0
48	0,7	-3,7	3,3	98	0,7	-4,1	4,4
49	-0,8	-4,6	2,0	99	1,0	-3,8	4,3
50	0,1	-4,3	2,7	100	1,2	-4,1	4,4
Valor promedio para todos los 100 discos	0,3	-4,7	3,4				

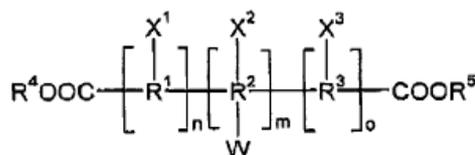
5 Se obtuvieron como valores promedio para F_{promedio} 0,3 kV/m (redondeado hasta 0 kV/m), para F_{min} -4,7 kV/m y para $F_{\text{máx}}$ 3,4 kV/m. La diferencia entre la intensidad de campo eléctrico máxima promedio y mínima promedio $F_{\text{máx}}$ y F_{min} , que se denomina en el contexto de la invención variación de intensidades de campo, asciende con ello a $3,4 - (-4,7) = 8,1$ kV/m (redondeado hasta 8 kV/m).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar policarbonato según el procedimiento de transesterificación en estado fundido, en el que al menos un compuesto de dihidroxiarilo se hace reaccionar con al menos un carbonato de diarilo usando al menos un catalizador en un proceso de múltiples etapas, **caracterizado porque** se añade a la masa fundida antes de la última etapa de reacción al menos un inhibidor y en o tras la última etapa de reacción se añaden uno o varios ácidos hidroxidicarboxílicos y/o ácidos hidroxipolicarboxílicos alifáticos o sus derivados.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en caso del o de los ácidos hidroxidicarboxílicos y/o ácidos hidroxipolicarboxílicos alifáticos o sus derivados se trata de uno o varios compuestos de fórmula general (VI) o (VII),



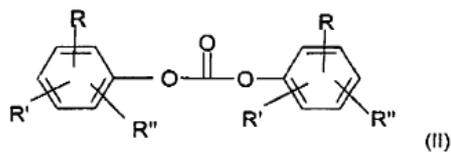
(VI)



(VII)

- 10 en las que
- R^1 , R^2 , R^3 independientemente entre sí representan un resto alquileo C_1 - C_{10} lineal o ramificado, preferentemente lineal, de manera especialmente preferente representan un resto alquileo C_1 - C_6 lineal o ramificado, preferentemente lineal,
- 15 X^1 , X^2 , X^3 independientemente entre sí representan H u OH, en el que al menos uno de los restos X^1 , X^2 , X^3 representa OH,
- W representa H, COOH, un carboxilato o alquilcarbonilo, preferentemente representa COOH,
- n representa un número entero de 1 a 3, preferentemente representa 1,
- 20 m representa 0 o un número entero de 1 a 3, preferentemente representa 0 ó 1,
- o representa 0 o un número entero de 1 a 3, preferentemente representa 0 ó 1,
- R^4 , R^5 independientemente entre sí representan un resto alquilo C_1 - C_{10} lineal o ramificado, preferentemente representa un resto alquilo C_1 - C_8 lineal o ramificado, o un catión alcalino, preferentemente Li^+ , Na^+ o K^+ , de manera especialmente preferente representan un resto alquilo C_1 - C_6 lineal o ramificado.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** en caso del o de los ácidos hidroxidicarboxílicos y/o ácidos hidroxipolicarboxílicos alifáticos o sus derivados se trata de uno o varios compuestos seleccionados de ácido málico, éster del ácido málico, semiéster del ácido málico, ácido tartárico, éster del ácido tartárico, semiéster del ácido tartárico, ácido hidroximalónico o sus ésteres, ácido cítrico o sus ésteres.
4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** en caso del inhibidor se trata de un ácido que contiene azufre, un éster de ácidos orgánicos que contienen azufre o mezclas de estos.
5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** como compuesto(s) de dihidroxiarilo se usan uno o varios compuestos seleccionados del grupo de los dihidroxibencenos, dihidroxidifenilenos, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos, bis-(hidroxifenil)-arilos, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-cetonas, sulfuros de bis-(hidroxifenilo), bis-(hidroxifenil)-sulfonas, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, 1,1'-bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos así como sus compuestos alquilados en núcleo y halogenados en núcleo.
6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** como carbonato(s) de diarilo se usan uno o varios compuestos de fórmula general (II)



en la que

5 R, R' y R'' independientemente entre sí de manera igual o distinta representan hidrógeno, alquilo C₁-C₃₄, alquilarilo C₇-C₃₄ o arilo C₆-C₃₄ lineales o ramificados, R además puede significar también -COO-R''', en el que R''' representa hidrógeno, alquilo C₁-C₃₄, alquilarilo C₇-C₃₄ o arilo C₆-C₃₄ lineales o ramificados.

7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** como catalizador(es) se usan uno o varios compuestos seleccionados del grupo de sales alcalinas, alcalinotérreas y de onio, preferentemente sales de onio.