

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 339**

51 Int. Cl.:
C08G 64/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05817703 .1**
96 Fecha de presentación: **09.12.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1831282**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.09.2007**

54 Título: **Policarbonatos con buena humectabilidad**

30 Prioridad:
22.12.2004 DE 102004061713

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.06.2012

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

72 Inventor/es:
**MEYER, Alexander;
EINBERGER, Helmut;
EBERT, Wolfgang;
PREIN, Michael;
HAESE, Wilfried;
FRANZ, Uli y
KONRAD, Stephan**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

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).

ES 2 382 339 T3

DESCRIPCIÓN

Policarbonatos con buena humectabilidad

- 5 Son objeto de la invención policarbonatos como material de sustrato para la fabricación de piezas de moldeo por inyección transparentes, especialmente para la fabricación de piezas de moldeo por inyección que van a recubrirse, así como piezas moldeadas que pueden obtenerse a partir de los policarbonatos según la invención. Las piezas moldeadas pueden ser, por ejemplo, placas transparentes, lentes, medios de almacenamiento óptico o soportes para medios de almacenamiento óptico o también artículos del sector del acristalamiento de automóviles como, por ejemplo, discos difusores de la luz. Son objeto de la invención especialmente medios de almacenamiento óptico o soportes para medios de almacenamiento óptico como, por ejemplo, memorias ópticas de datos grabables que
- 10 presentan buena capacidad de recubrimiento y capacidad de humectación y son adecuados, por ejemplo, para la aplicación de colorantes a partir de disolución, especialmente de medios apolares. Además, las piezas de moldeo por inyección ópticas de policarbonatos según la invención presentan una menor tendencia al ensuciamiento.
- Las piezas de moldeo por inyección transparentes son importantes sobre todo en el sector del acristalamiento y de los medios de almacenamiento.
- 15 Los materiales de registro de datos óptico se usan cada vez más como medio de registro y/o de archivo variable para grandes cantidades de datos. Ejemplos de este tipo de memorias ópticas de datos son CD, Super-Audio-CD, CD-R, CD-RW, DVD, DVD-R, DVD+R, DVD-RW, DVD+RW y BD.
- Los plásticos termoplásticos transparentes como, por ejemplo, policarbonato, poli(metacrilato de metilo) y modificaciones químicas de los mismos se utilizan normalmente para medios de almacenamiento óptico. El
- 20 policarbonato como material de sustrato es especialmente adecuado para discos ópticos de una sola escritura y varias lecturas, así como también para discos ópticos de varias escrituras, así como para la fabricación de piezas moldeadas del sector del acristalamiento de automóviles como, por ejemplo, de discos difusores de la luz. Este plástico termoplástico dispone de una excelente estabilidad mecánica, es menos propenso a cambios dimensionales y destaca por una alta transparencia y resistencia al impacto.
- 25 El policarbonato, preparado según el procedimiento de interfase, puede usarse para la fabricación de memorias ópticas de datos de los formatos anteriormente descritos como, por ejemplo, para discos compactos ("Compact Disks") (CD) o discos versátiles digitales ("Digital Versatile Disks") (DVD). Estos discos tienen frecuentemente la propiedad de formar un alto campo electrostático durante su fabricación en el procedimiento de moldeo por inyección. Estas altas intensidades de campo electrostático sobre el sustrato conducen durante la fabricación de las
- 30 memorias ópticas de datos, por ejemplo, a la atracción de polvo del entorno, o a la adherencia de los artículos de moldeo por inyección como, por ejemplo, de los discos entre sí, lo que reduce la calidad del artículo de moldeo por inyección acabado y dificulta el procedimiento de moldeo por inyección.
- Además, se sabe que la carga electrostática (en forma de campos electrostáticos), especialmente de discos (para soportes de datos ópticos), conduce a una escasa humectabilidad, sobre todo con medios apolares, como, por ejemplo, un colorante apolar o una aplicación de colorante de disolventes como, por ejemplo, éter dibutílico, etilciclohexano, tetrafluoropropanol, ciclohexano, metilciclohexano o octafluoropropanol. Así, un alto campo eléctrico en la superficie del sustrato durante la aplicación de colorante en memorias de datos grabables provoca, por ejemplo, un recubrimiento irregular con colorante y, por tanto, conduce a defectos en la capa de información.
- 35 El grado de la carga electrostática de un material de sustrato puede cuantificarse, por ejemplo, mediante la medición del campo electrostático a una distancia determinada a la superficie del sustrato.
- En el caso de una memoria óptica de datos en la que un sustrato grabable se aplica sobre la superficie en un proceso de recubrimiento por centrifugación ("Spin Coating"), se necesita una baja intensidad de campo eléctrico absoluto para garantizar la aplicación homogénea de la capa grabable y asegurar un proceso de producción libre de interferencias.
- 45 Además, un alto campo electrostático provoca pérdidas de rendimiento en lo referente al material de sustrato debido a los hechos anteriormente descritos. Esto puede conducir a la parada de la etapa de producción respectiva y está asociado a altos costes.
- Para solucionar este problema de una alta carga electrostática se realizaron varios enfoques. En general se añaden antiestáticos como aditivos al material de sustrato. Las composiciones de policarbonato antiestáticas se describen,
- 50 por ejemplo, en el documento JP 62 207 358-A. Aquí se añaden, entre otros, derivados de ácido fosfórico como antiestáticos al policarbonato. El documento EP 0922 728-A describe distintos antiestáticos como derivados de polialquilenglicol, monolaurato de sorbitano etoxilado, derivados de polisiloxano, óxidos de fosfina, así como diestearilhidroxiamina, que se utilizan por separado o como mezclas. La solicitud japonesa JP 62 207 358 describe

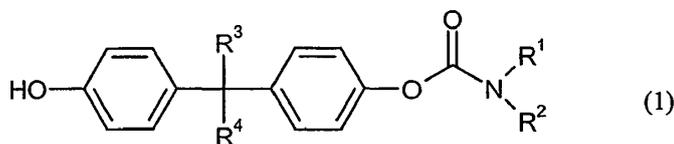
ésteres de ácido fosforoso como aditivos. En la patente de EE.UU. 5.668.202 se describen derivados de ácido sulfónico. En el documento WO 00/50 488 se utiliza 3,5-di-terc-butilfenol como interruptor de cadena en el procedimiento de interfase. Este interruptor de cadena conduce a una menor carga estática del material de sustrato correspondiente en comparación con interruptores de cadena convencionales. El documento JP 62 207 358-A describe derivados de polietileno o polipropileno como aditivos para policarbonato.

Sin embargo, los aditivos descritos también pueden repercutir desventajosamente en las propiedades del material de sustrato, ya que además tienden a separarse del material. Aunque esto es un efecto deseado para las propiedades de antiestática, puede conducir a la formación de depósitos o a un moldeo incompleto. Además, el contenido de oligómeros en el policarbonato también puede conducir a un peor nivel de propiedades mecánicas y a una reducción de la temperatura de transición vítrea. Además, estos aditivos pueden causar reacciones secundarias. El posterior "bloqueo" ("Endcapping") del policarbonato que se obtuvo a partir del proceso de transesterificación es costoso y los resultados conseguidos no son óptimos. La introducción de nuevos grupos terminales en el material está asociada a altos costes.

Por tanto, se plantea el objetivo de poner a disposición una composición o un material de sustrato que satisfaga los requisitos de una intensidad de campo lo más baja posible en la superficie del sustrato y evite las desventajas anteriormente descritas.

Sorprendentemente, el objetivo se alcanzó por el hecho de que para la fabricación de memorias ópticas de datos se utilizaran especialmente aquellos materiales que contuvieran en la medida de lo posible pocas estructuras residuales, especialmente pocos compuestos de carbamato de estructura especial. Un contenido determinado de compuestos de carbamato en el material de sustrato puede producirse por la adición de aditivos, por la contaminación de precursores o por el propio procedimiento de fabricación.

Son objeto de la presente invención policarbonatos que se forman después de la hidrólisis alcalina con sosa cáustica y posterior cromatografía mediante cromatografía de líquidos de alta presión ("High Pressure Liquid Chromatographie") (HPLC) que presentan 0,01 a 150 ppm, preferiblemente 0,01 a 100 ppm y especialmente preferiblemente 0,01 a 50 ppm de compuestos de fórmula (1)



en la que

R^1 y R^2 significan, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C_1 - C_{12} , preferiblemente metilo, etilo, propilo, isopropilo o butilo, o R^1 y R^2 significan conjuntamente alquilideno C_4 - C_{12} , preferiblemente alquilideno C_4 - C_8 , con especial preferencia alquilideno C_4 - C_5 ,

R^3 y R^4 representan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1 - C_{12} , preferiblemente alquilo C_1 - C_8 , o fenilo, o R^3 y R^4 forman ciclohexilo o trimetilciclohexilo con el átomo de carbono al que están unidos.

Los cuerpos de moldeo por inyección, preferiblemente discos ópticos, que pueden obtenerse a partir de los policarbonatos según la invención muestran una baja carga electrostática después del procesamiento a un cuerpo de moldeo por inyección. Esto es especialmente importante para la fabricación de medios de almacenamiento óptico.

Los policarbonatos/materiales de sustrato según la invención pueden prepararse mediante la elección de parámetros de proceso adecuados.

El contenido de compuestos de fórmula 1 puede influirse por varios factores. Por ejemplo, es importante la pureza de los productos de partida y los coadyuvantes. Además, pueden ser decisivos parámetros de proceso como la relación molar de bisfenol A y fosgeno utilizado, temperaturas durante la reacción, tiempos de reacción y de permanencia. Para el experto, el objetivo consiste en controlar el proceso de forma que en el material de sustrato no se superen los límites del contenido de carbamato según la invención. La medición descrita del contenido de carbamato de fórmula 1 es para el experto un instrumento adecuado para controlar el proceso.

Una selección adecuada de parámetros de proceso para obtener el material de sustrato deseado puede parecer del siguiente modo:

La fabricación del material de sustrato puede realizarse en un proceso de interfase continuo. Mientras que el exceso usado de fosgeno, referido a la suma de los bisfenoles utilizados, en la síntesis de policarbonatos continua habitual se encuentra entre el 3 y el 100% en moles, preferiblemente entre el 5 y el 50% en moles, el material de sustrato

según la invención se prepara a excesos de fosgeno del 5 al 20% en moles, preferiblemente del 8 al 17% en moles. A este respecto, el valor de pH de la fase acuosa durante y después de la dosificación de fosgeno se mantiene en el intervalo alcalino, preferiblemente entre 8,5 y 12, mediante la dosificación posterior única o repetida de sosa cáustica o dosificación posterior correspondiente de disolución de bisfenolato, mientras que después de la adición de catalizador se ajusta a 10 a 14. La temperatura durante la fosgenación asciende a 0°C a 40°C, preferiblemente a 5°C a 36°C.

La preparación de los policarbonatos según la invención se realiza según el procedimiento de interfase. Este procedimiento para la síntesis de policarbonatos se ha descrito múltiples veces en la bibliografía; a modo de ejemplo se remite a H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, vol. 9, Interscience Publishers, Nueva York 1964 pág. 33 y siguientes, a Polymer Reviews, vol. 10, "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods", Paul W. Morgan, Interscience Publishers, Nueva York 1965, Cap. VIII, pág. 325, a Dres. U. Grigo, K. Kircher y P. R- Müller "Polycarbonate" en BeckerBraun, Kunststoff-Handbuch, tomo 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag Munich, Wien 1992, pág. 118-145, así como al documento EP-A 0 517 044.

Según este procedimiento, la fosgenación de una sal de sodio de un bisfenol (o de una mezcla de distintos bisfenoles) dispuesta en disolución alcalina acuosa (o suspensión) se realiza en presencia de un disolvente orgánico inerte o mezcla de disolventes que forma una segunda fase. Los oligocarbonatos formados, que se encuentran principalmente en la fase orgánica, se condensan con ayuda de catalizadores adecuados dando policarbonatos de alto peso molecular disueltos en la fase orgánica. La fase orgánica se separa finalmente y el policarbonato se aísla de la misma por distintas etapas de procesamiento.

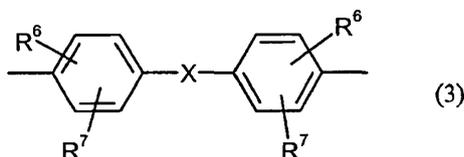
Para la preparación de policarbonatos, compuestos de dihidroxiarilo adecuados son aquellos de fórmula (2)



en la que

Z es un resto aromático con 6 a 30 átomos de C que puede contener uno o varios núcleos aromáticos, puede estar sustituido y puede contener restos alifáticos o cicloalifáticos, o alquilarilos o heteroátomos como miembros de puente.

Preferiblemente, Z en la fórmula (2) representa un resto de fórmula (3)



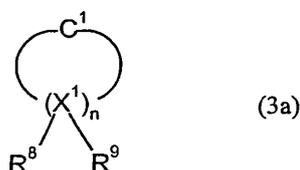
en la que

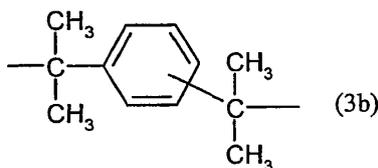
R⁶ y R⁷ representan, independientemente entre sí, H, alquilo C₁-C₁₈, alcoxi C₁-C₁₈, halógeno como Cl o Br o representa respectivamente aril- o aralquilo dado el caso sustituidos, preferiblemente representa H o alquilo C₁-C₁₂, con especial preferencia representa H o alquilo C₁-C₈, y de manera muy especialmente preferida representa H o metilo, y

X representa un enlace sencillo, -SO₂-, -CO-, -O-, -S-, alquileno C₁ a C₆, alquilideno C₂ a C₅ o cicloalquilideno C₅ a C₆ que puede estar sustituido con alquilo C₁ a C₆, preferiblemente metilo o etilo, además representa arileno C₆ a C₁₂ que dado el caso puede estar condensado con otros anillos aromáticos que contienen heteroátomos.

Preferiblemente, X representa un enlace sencillo, alquileno C₁ a C₅, alquilideno C₂ a C₅, cicloalquilideno C₅ a C₆, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-,

o representa un resto de fórmula (3a) o (3b)





en las que

R^8 y R^9 significan para cada X^1 individualmente elegible, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C_1 a C_6 , preferiblemente hidrógeno, metilo o etilo, y

5 X^1 significa carbono y

n significa un número entero de 4 a 7, preferiblemente 4 ó 5, con la condición de que en al menos un átomo X^1 , R^8 y R^9 sean al mismo tiempo alquilo.

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

15 Para la preparación de los policarbonatos que van a usarse según la invención, difenoles adecuados son, por ejemplo, hidroquinona, resorcinol, dihidroxidifenilo, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis(hidroxi-fenil)-cicloalcanos, sulfuros de bis-(hidroxifenilo), éteres bis-(hidroxifenílicos), bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas, sulfóxidos de bis-(hidroxifenilo), α,α' -bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos, así como sus compuestos alquilados, alquilados en el núcleo y halogenados en el núcleo.

20 Difenoles preferidos son 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenil-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-fenil-etano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,3-bis-[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno (bisfenol M), 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfona, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,3-bis-[2-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-propil]-benceno y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC).

25 Difenoles especialmente preferidos son 4,4'-dihidroxidifenilo, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-feniletano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC).

30 Estos y otros difenoles adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos US-A 2 999 835, 3 148 172, 2 991 273, 3 271 367, 4 982 014 y 2 999 846, en las publicaciones para información de solicitud de patente alemana 1 570 703, 2 063 050, 2 036 052, 2 211 956 y 3 832 396, las memorias de patente francesas 1 561 518, en la monografía "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, Nueva York 1964, pág. 28ff; pág. 102ff", y en "D.G. Legrand, J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker Nueva York 2000, pág. 72 y siguientes".

35 En el caso de los homopolicarbonatos sólo se utiliza un difenol, en el caso de los copolicarbonatos se utilizan dos o más difenoles. Los difenoles usados, como también todos los otros productos químicos y coadyuvantes añadidos a la síntesis, pueden estar contaminados con las impurezas procedentes de su propia síntesis, manipulación y almacenamiento. Sin embargo, se desea trabajar con materias primas lo más puras posibles.

40 Los interruptores de cadena monofuncionales necesarios para la regulación del peso molecular, como fenol o alquilfenoles, especialmente fenol, p-terc-butilfenol, iso-octilfenol, cumilfenol, sus ésteres de ácido clorocarbónico o cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos o mezclas de estos interruptores de cadena, se introducen a la reacción o bien con el bisfenolato o los bisfenolatos o bien se añaden a la síntesis en cualquier momento de tiempo discrecional, en tanto que en la mezcla de reacción todavía estén presentes fosgeno o grupos terminales ácido clorocarbónico o en el caso de cloruros de ácido y ésteres de ácido clorocarbónico como interruptores de cadena en tanto que estén a disposición suficientes grupos terminales fenólicos del polímero que se forma. Sin embargo, el o los interruptores de cadena se añaden preferiblemente después de la fosgenación en un sitio o en un momento de tiempo en el que ya no esté presente fosgeno, pero en el que todavía no se haya dosificado el catalizador, o se dosifican antes del catalizador, junto con el catalizador o paralelamente al mismo.

45

Del mismo modo, a la síntesis se añaden ramificadores o mezclas de ramificadores que eventualmente van a usarse, pero normalmente antes de los interruptores de cadena. Normalmente se usan trisfenoles, fenoles

cuaternarios o cloruros de ácido de ácidos tri- o tetracarboxílicos, o también mezclas de polifenoles o de cloruros de ácido.

Algunos de los compuestos que pueden usarse con tres o más de tres grupos hidroxilo fenólicos son, por ejemplo, floroglucina,

- 5 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hept-2-eno,
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,
- 10 2,2-bis-(4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano,
2,4-bis-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol,
tetra-(4-hidroxifenil)-metano.

Algunos de los otros compuestos trifuncionales son ácido 2,4-dihidroxi-benzoico, ácido trimesínico, cloruro cianúrico y 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

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

Los catalizadores usados en la síntesis de interfase son aminas terciarias, especialmente trietilamina, tributilamina, trioctilamina, N-etilpiperidina, N-metilpiperidina, N-i/n-propilpiperidina; sales de amonio cuaternario como hidróxido / cloruro / bromuro / hidrogenosulfato / tetrafluoroborato de tetrabutilamonio / tributilbencilamonio / tetraetilamonio; así como los compuestos de fosfonio correspondientes a los compuestos de amonio. Estos compuestos se han descrito en la bibliografía como catalizadores de interfase típicos, pueden obtenerse comercialmente y son habituales para el experto. Los catalizadores pueden añadirse a la síntesis individualmente, en mezcla o también juntos y sucesivamente, dado el caso también antes de la fosgenación, pero se prefieren dosificaciones después del aporte de fosgeno, a menos que se use un compuesto de onio o mezclas de compuestos de onio como catalizadores, en cuyo caso se prefiere una adición antes de la dosificación de fosgeno. La dosificación del catalizador o de los catalizadores puede realizarse en sustancia, en un disolvente inerte, preferiblemente al de la síntesis de policarbonatos, o también como disolución acuosa, en el caso de las aminas terciarias como sus sales de amonio con ácidos, preferiblemente ácidos minerales, especialmente ácido clorhídrico. En el uso de varios catalizadores o de la dosificación de cantidades parciales de la cantidad total de catalizador, naturalmente también pueden realizarse diferentes formas de dosificación en distintos sitios o en distintos momentos. La cantidad total de catalizadores usados se encuentra entre el 0,001 y el 10% en moles referido a moles de bisfenoles utilizados, preferiblemente el 0,01 y el 6% en moles, con especial preferencia el 0,05 y el 5% en moles.

A los policarbonatos según la invención todavía pueden añadirse los aditivos habituales para los policarbonatos en las cantidades habituales. La adición de aditivos sirve para prolongar la duración de servicio o el color (estabilizadores), simplificar el procesamiento (por ejemplo, agentes de desmoldeo, coadyuvantes de fluidez, antiestáticos) o adaptar las propiedades de los polímeros a determinadas cargas (modificadores de la resistencia al impacto, como cauchos; agentes ignífugos, colorantes, fibras de vidrio).

Estos aditivos pueden añadirse individualmente o en mezclas discrecionales, o varias mezclas distintas de la masa fundida polimérica, y concretamente directamente en el aislamiento del polímero o bien después de la fusión del gránulo en una llamada etapa de incorporación mediante mezclado ("compounding"). A este respecto, los aditivos o sus mezclas pueden añadirse a la masa fundida polimérica como sólido, es decir, como polvo o como masa fundida. Otro tipo de dosificación es el uso de mezclas madre o mezclas de mezclas madre de aditivos o mezclas de aditivos.

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

Termoestabilizadores preferidos son, por ejemplo, fosfitos, fosfonatos y fosfanos orgánicos, principalmente aquellos en los que los restos orgánicos están constituidos completamente o parcialmente por restos aromáticos dado el caso sustituidos. Como estabilizadores de UV se utilizan, por ejemplo, benzotriazoles sustituidos. Estos y otros estabilizadores pueden usarse individualmente o en combinaciones y añadirse al polímero en las formas mencionadas.

Además, pueden añadirse coadyuvantes de procesamiento como agentes de desmoldeo, principalmente derivados de ácidos grasos de cadena larga. Se prefieren, por ejemplo, tetraestearato de pentaeritritol y monoestearato de glicerina. Se utilizan solos o en mezcla, preferiblemente en una cantidad del 0,02 al 1% en peso referido a la masa de la composición.

5 Aditivos ignífugos adecuados son ésteres de fosfato, es decir, fosfato de trifenilo, ésteres de ácido difosfórico de resorcinol, compuestos bromados como ésteres de ácido fosfórico bromados, oligocarbonatos y policarbonatos bromados, así como preferiblemente sales de ácidos sulfónicos orgánicos fluorados.

10 Modificadores de la resistencia al impacto adecuados son, por ejemplo, polímeros de injerto que contienen una o varias bases de injerto seleccionadas de al menos un caucho de polibutadieno, caucho de acrilato (preferiblemente caucho de acrilato de etilo o de butilo), cauchos de etileno-propileno y monómeros de injerto seleccionados de al menos un monómero del grupo estireno, acrilonitrilo, metacrilato de alquilo (preferiblemente metacrilato de metilo) o redes de siloxano y acrilato interpenetrantes con metacrilato de metilo o estireno-acrilonitrilo injertados.

15 Además, pueden añadirse colorantes, como colorantes o pigmentos orgánicos o pigmentos inorgánicos, absorbentes de IR, individualmente, en mezcla o también en combinación con estabilizadores, fibras de vidrio, esferas (huecas) de vidrio, cargas inorgánicas.

20 Además, son objeto de la presente solicitud los extruidos y piezas moldeadas que pueden obtenerse a partir de los policarbonatos según la invención, especialmente aquellos para uso en el sector transparente, muy especialmente en el sector de aplicaciones ópticas como, por ejemplo, placas, placas nervadas, acristalamientos, discos difusores, cubiertas para lámparas o memorias ópticas de datos como CD de audio, CD-R(W), DVD, DVD-R(W), minidisos en sus distintas formas de realización sólo legibles o bien grabables una sola vez, dado el caso también regrabables.

Además, es objeto de la presente invención el uso de los policarbonatos según la invención para la preparación de extruidos y piezas moldeadas.

Otras aplicaciones son, por ejemplo, pero sin limitar el objeto de la presente invención:

25 1. Cristales de seguridad que, como es sabido, se requieren en muchas áreas de edificios, vehículos y aviones, así como viseras de cascos.

2. Láminas.

3. Cuerpos soplados (véase el documento US 2 964 794), por ejemplo, botellas de agua de 1 a 5 galones (3,8 a 18,9 litros).

30 4. Placas transparentes, como placas macizas o especialmente placas de cámara hueca, por ejemplo para cubrir edificios como estaciones de ferrocarril, invernaderos e instalaciones de alumbrado.

5. Memorias ópticas de datos como CD de audio, CD-R(W), DCD, DVD-R(W), minidisos y los posteriores desarrollos.

6. Carcasas de semáforos o señales de tráfico.

7. Plásticos celulares con superficie abierta o cerrada, dado el caso imprimible.

35 8. Hilos y alambres (véase el documento DE-A 11 37 167).

9. Aplicaciones luminotécnicas, dado el caso usando fibras de vidrio para aplicaciones en el sector translúcido.

40 10. Configuraciones translúcidas con un contenido de sulfato de bario y o dióxido de titanio y u óxido de circonio o cauchos de acrilato polimérico orgánico (documentos EP-A 634 445, EP-A 269324) para la fabricación de piezas moldeadas transparentes y difusoras de la luz.

11. Piezas de moldeo por inyección de precisión como soportes, por ejemplo, soportes para lentes; aquí se usan dado el caso policarbonatos con fibras de vidrio y un contenido dado el caso adicional de 1 - 10% en peso de disulfuro de molibdeno (referido a la masa de moldeo total).

45 12. Partes de instrumentos ópticos, especialmente lentes para cámaras fotográficas y de vídeo (documento DE-A 2 701 173).

13. Medios de transmisión de la luz, especialmente cable de fibra óptica (documento EP-A 0 089 801) y tiras de iluminación.

14. Materiales de aislamiento eléctrico para conductores eléctricos y para cajas de enchufe y conectores, así como condensadores.
15. Carcasas de teléfonos móviles.
16. Dispositivos de interfaz de red ("Network interface devices").
- 5 17. Materiales de soporte para fotoconductores orgánicos.
18. Luces, bombillas de faros, discos difusores de la luz o lentes internas.
19. Aplicaciones médicas como oxigenadores, dializadores.
20. Aplicaciones en alimentos como botellas, vajilla y moldes para chocolate.
- 10 21. Aplicaciones en el sector del automóvil como acristalamientos o en forma de mezclas con ABS o parachoques.
22. Artículos deportivos como estacas de eslalon, hebillas de botas de esquí.
23. Artículos para el hogar como fregaderos de cocina, lavabos, buzones.
24. Carcasas como armarios de distribución eléctrica.
- 15 25. Carcasas para aparatos eléctricos como cepillos de dientes, secadores, cafeteras, máquina-herramientas como taladradoras, fresadoras, cepilladoras y sierras.
26. Ojos de buey de lavadoras.
27. Gafas de protección, gafas de sol, gafas correctoras o sus lentes.
28. Cubiertas para lámparas.
29. Láminas de envasado.
- 20 30. Cajas de chips, soportes de chips, cajas para obleas de Si.
31. Otras aplicaciones como puertas de establos o jaulas de animales.

Ejemplos

A continuación se describe el procedimiento para la medición del contenido de compuestos de fórmula (1) en el policarbonato:

- 25 500 mg de policarbonato se disuelven en 20 g de tetrahidrofurano (THF), se mezclan con 1,91 g de disolución al 32% de sosa cáustica y 5 g de agua y se saponifican durante la noche (al menos 15 h) a temperatura ambiente con agitación. Después de la saponificación, la disolución se acidifica con ácido clorhídrico y se enrasa con THF a 50 ml. En la HPLC se inyectan 15 µl. La detección se realiza opcionalmente con detector de matriz de diodos (DAD), detector de fluorescencia (FLD) o espectrometría de masas (EM).

- 30 El calibrado se realiza según un procedimiento estándar externo (calibrado de varios puntos).

El procedimiento para la medición del campo electrostático en el cuerpo de moldeo por inyección correspondiente, tratándose en el presente caso de un disco óptico, es del siguiente modo:

- 35 Para la medición de la intensidad de campo eléctrico se usa un medidor de campo (EMF 581230) de la empresa Eltec. Inmediatamente después de terminar el proceso de moldeo por inyección, la pieza moldeada (disco) se extrae por un brazo robotizado y se pone a un lado. A este respecto, el disco no puede ponerse en contacto con metal, ya que si no se interfiere con la medición. Además, deben desconectarse ionizadores eventualmente presentes.

- 40 El medidor de campo se posiciona encima del disco a una distancia de 100 mm con respecto a la superficie del disco horizontal. A este respecto, la distancia del medidor de campo con respecto al borde interno del disco asciende a 29 mm y, por tanto, está ajustado centrado sobre la superficie grabable. A este respecto, el disco no se mueve. Por tanto, la medición del campo se realiza en un periodo de tiempo de 3 a 10 segundos después de finalizar el proceso de moldeo por inyección.

El aparato de medición está conectado a un registrador x/y en el que se imprimen los valores correspondientes. Por tanto, a cada disco medido se le asigna un determinado valor integral del campo eléctrico. Para limitar la cantidad de

datos, después de empezar el proceso se realizan 100 mediciones, es decir, de los 100 primeros discos se registra el campo eléctrico correspondiente. Después de respectivamente 60 minutos se realizan otras 100 mediciones. Después de la 4ª serie de medición, es decir, después de aproximadamente 3 horas, se para la medición.

5 En la realización de la medición debe tenerse en cuenta que la humedad del aire durante la medición ascienda al 30 al 60%, preferiblemente al 35 al 50%, y la temperatura ambiente a 25 a 28°C. En este procedimiento, el campo eléctrico se mide en la superficie del disco óptico directamente después del proceso de moldeo por inyección mediante una sonda. Entonces, se considera que un disco es difícil de recubrir cuando el campo eléctrico supere un valor de 18 kV/m.

Ejemplo 1

10 Preparación de éster 4,4'-isopropilidendifenílico de ácido 1-(4-terc-butilfeniloxycarbonilo)-1'-(piperidincarboxílico)

9,30 g (0,025 moles) de éster de ácido isopropilidendifenilbisclorocarbónico se disponen bajo argón en 150 ml de diclorometano y se enfrían a 0°C. 48,49 g (0,428 moles) de N-etilpiperidina se disuelven en 20 ml de diclorometano y a 0°C se añaden gota a gota a la disolución de éster de ácido bisclorocarbónico a 0°C. A esta disolución se añaden luego gota a gota 3,76 g (0,025 moles) de terc-butilfenol disuelto en 10 ml de diclorometano a 0°C. Se deja calentar a temperatura ambiente y se agita durante 3 horas. Después se elimina el disolvente a vacío. El residuo se hierve en 15 500 ml de tolueno y se separa en caliente por filtración. En el enfriamiento, los cristales precipitan en el agua de cristalización. El agua de cristalización se filtra y se concentra (95°C, 25 mbar (2,5 kPa)). Se obtienen 13,2 g de un aceite rojo altamente viscoso. Éste se disuelve en 100 ml de acetato de etilo y después de la adición de 10 g de gel de sílice (gel de sílice 60; 0,04-0,063 µm; Merck 109385/Lt.: 948 785 203) se concentra y se añade a una columna de gel de sílice (columna Ø 5 cm, altura de relleno aproximadamente 25 cm). Después de la cromatografía con una 20 mezcla de disolventes de n-hexano/acetato de etilo: (9:1) se obtienen 2,3 g de un sólido vítreo.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ = 7,4-7,38 (m, 2 H), 7,28-7,23 (m, 2 H), 7,22-7,13 (m, 6 H), 7,03-6,98 (m, 2 H), 3,65-3,45 (m, 4 H), 1,70-1,55 (m, 6 H), 1,66 (s, 6 H), 1,32 (s, 9 H).

Ejemplo 2

25 Preparación de N,N-dietilcarbamato de 1-(4-terc-butilfeniloxycarbonilo)-1'-(4,4'-isopropilidendifenilo)

5,0 g (0,013 moles) de éster de ácido isopropilidendifenilbisclorocarbónico se disponen en 100 ml de diclorometano a 0°C bajo argón. A esta disolución se añaden luego gota a gota 4,29 g (0,042 moles) de trietilamina disuelta en 30 ml de diclorometano a 0°C. A continuación se añaden gota a gota 2,02 g (0,013 moles) de terc-butilfenol disuelto en 30 ml de diclorometano. Se deja calentar a temperatura ambiente y se agita durante 3 horas. Después se elimina el 30 disolvente a vacío. El residuo se hierve en 500 ml de tolueno y se separa en caliente por filtración.

El disolvente se elimina a vacío. El producto bruto se cromatografía en gel de sílice (h: 16 cm, Ø 5 cm, eluyente n-hexano/AE 9:1)

Se obtienen 2,1 g de una resina amarilla altamente viscosa.

35 RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ = 7,45-7,38 (m, 2 H), 7,28-7,15 (m, 8 H), 7,05-6,98 (m, 2 H), 3,50-3,30 (m, 4 H), 1,67 (s, 6 H), 1,32 (s, 9 H), 1,28-1,15 (m, 6 H).

Ejemplo 3

Preparación de éster 4-[1-(4-hidroxifenil)-1-metiletil]-fenílico de ácido piperidincarboxílico

40 0,5 g de éster 4,4'-isopropilidendifenílico de ácido 1-(4-terc-butilfeniloxycarbonilo)-1'-(piperidincarboxílico) se disuelven en 20 g de THF, se mezclan con 0,5 g de disolución al 32% de sosa cáustica y 5 g de agua y se saponifican durante la noche (al menos 15 horas) con agitación.

Procesamiento:

Se separa la fase acuosa de la disolución de THF, la fase orgánica se concentra. El residuo se recoge en éter dietílico y se lava varias veces con agua. La fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio, se separa por filtración del agente de secado y el disolvente se elimina a vacío. Se obtienen 1,46 g de producto bruto, que se 45 cromatografía en gel de sílice (gel de sílice 60; 0,04-0,063 µm; Merck 109385/Lt.: 948 785 203) con una mezcla de disolventes de hexano/acetato de etilo (9:1) (columna Ø 5 cm, altura de relleno de aproximadamente 25 cm). En el posterior desarrollo, como mezcla de disolventes se usa hexano/acetato de etilo (5:1). Se obtiene 1,0 g de un sólido blanco.

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ = 7,20-7,15 (m, 2 H), 7,10-7,05 (m, 2 H), 7,02-6,95 (m, 2 H), 6,75-6,68 (m, 2 H), 3,65-

3,45 (m, 4 H), 1,63 (s, 6 H).

Ejemplo 4

Preparación de éster 4-[1-(4-hidroxifenil)-1-metiletil]-fenílico de ácido dietilcarbámico

5 0,5 g de N,N-dietilcarbamato de 1-(4-terc-butilfeniloxycarbonilo)-1'-(4,4'-isopropilidendifenilo) se disuelven en 20 g de THF, se mezclan con 0,5 g de disolución al 32% de sosa cáustica y 5 g de agua y se saponifican durante la noche (al menos 15 horas) con agitación.

Purificación:

10 Se separa la fase acuosa de la disolución de THF, la fase orgánica se concentra. El residuo se recoge en éter dietílico y se lava varias veces con agua. La fase orgánica se seca sobre sulfato de magnesio, se separa por filtración del agente de secado y el disolvente se elimina a vacío. El producto bruto se cromatografía en gel de sílice (gel de sílice 60; 0,04-0,063 μm ; Merck 109385/Lt.: 948 785 203) con una mezcla de disolventes de hexano/acetato de etilo (9:1) (columna \varnothing 3 cm, altura de relleno de aproximadamente 25 cm). En el posterior desarrollo, como mezcla de disolventes se usa hexano/acetato de etilo (1:1). Se obtienen 0,29 g de un sólido blanco.

15 RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ = 7,26-7,22 (m, 2 H), 7,12-7,08 (m, 2 H), 7,04-6,98 (m, 2 H), 6,72-6,68 (m, 2 H), 3,55-3,35 (m, 4 H), 1,67 (s, 6 H), 1,35-1,15 (m, 6 H).

Ejemplo 5

La preparación del policarbonato se realiza según el conocido procedimiento de interfase. Se trabaja según un procedimiento continuo.

20 Se alimentan la disolución de bisfenolato (bisfenol A; contenido alcalino 2,12 moles de NaOH/mol de BPA) con 750 kg/h (14,93% en peso), el disolvente (diclorometano/clorobenceno 1:1) con 646 kg/h y el fosgeno con 56,4 kg/h y se hacen reaccionar. La temperatura en el reactor asciende a 35°C. Además, también se dosifica sosa cáustica (32% en peso) con 9,97 kg/h. En el transcurso de la condensación se dosifica una segunda cantidad de sosa cáustica (32% en peso) con 29,27 kg/h, así como una disolución de interruptor de cadena (11,7% en peso de terc-butilfenol en cloruro de metileno/clorobenceno 1:1) y 34,18 kg/h. Después se alimenta N-etilpiperidina disuelta en cloruro de metileno/clorobenceno (1:1; 2,95% en peso de N-etilpiperidina) con 33,0 kg/h como catalizador. Las fases se separan, la fase orgánica se lava una vez con ácido clorhídrico diluido y cinco veces con agua. A continuación se concentra la disolución de policarbonato, se concentra en una caldera de evaporación y la masa fundida polimérica se hila a través de una extrusora de evaporación y se granula.

30 0,5 g del policarbonato así preparado (véase la Tabla 1) se disuelven en 20 g de THF, se mezclan con 1,9 g de disolución al 32% de sosa cáustica y 5 g de agua y se saponifican durante la noche (al menos 15 h) con agitación. Después de la saponificación, la disolución se acidifica con ácido clorhídrico y se enrasa con THF a 50 ml. En la HPLC se inyectan 15 μl de disolución. La detección se realiza con FLD.

El calibrado se realiza según el procedimiento estándar externo (calibrado de varios puntos) con la sustancia de referencia del Ejemplo 3.

35 El contenido de compuestos de carbamato del Ejemplo 2 en el policarbonato según el Ejemplo 5 asciende a 37 mg/kg (37 ppm).

Ejemplo 6

Ejemplo comparativo

40 La preparación del policarbonato se realiza como se ha descrito en el Ejemplo 5. No obstante, en el reactor se alimentan la disolución de bisfenolato (bisfenol A) con 750 kg/h (14,93% en peso), el disolvente (diclorometano/clorobenceno 1:1) con 646 kg/h y el fosgeno con 58,25 kg/h. Además, también se dosifica sosa cáustica (32% en peso) con 12,34 kg/h. La segunda cantidad de sosa cáustica asciende a 36,20 kg/h; la cantidad de interruptor de cadena a 34,18 kg/h a las concentraciones especificadas en el Ejemplo 5. La cantidad de catalizador asciende a 33 kg/h. El procesamiento se realiza como se especifica en el Ejemplo 5.

45 0,5 g del policarbonato así preparado (véase la Tabla 1) se disuelven en 20 g de THF, se mezclan con 1,9 g de disolución al 32% de sosa cáustica y 5 g de agua y se saponifican durante la noche (al menos 15 h) con agitación. Después de la saponificación, la disolución se acidifica con ácido clorhídrico y se enrasa con THF a 5 ml. En la HPLC se inyectan 15 μl de disolución. La detección se realiza con FLD.

El calibrado se realiza según el procedimiento estándar externo (calibrado de varios puntos) con la sustancia de

referencia del Ejemplo 3.

El contenido de compuestos de carbamato del Ejemplo 2 asciende en esta muestra de policarbonato a 285 mg/kg (285 ppm)

Tabla 1

Ej. n°	Peso molecular M_w [g/mol]	Tg [°C]	Derivado de carbamato del Ejemplo 2 después de la hidrólisis [mg/kg]	Campo eléctrico en discos después de 3 h [KV/m]
5	17.500	145	37	< 18
6	17.700	145	285	> 18

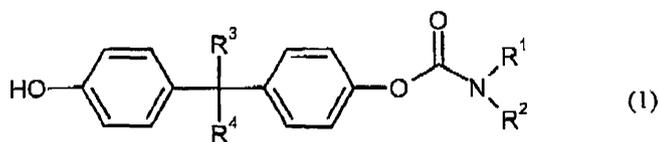
5

Como es evidente de la tabla, el policarbonato según la invención muestra concentraciones de carbamato en el intervalo deseado y el buen comportamiento electrostático asociado al mismo.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Policarbonato que puede obtenerse según el procedimiento de interfase continuo con un exceso del 8 al 17% en moles de fosgeno referido a la suma de los bisfenoles utilizados, caracterizado porque la proporción de derivados de carbamato de fórmula (1) de estas resinas de policarbonato, medida después de hidrólisis alcalina con sosa cáustica, asciende a 0,01 a 150 ppm



en la que

- 10 R^1 y R^2 significan, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C_1-C_{12} o R^1 y R^2 significan conjuntamente alquilideno C_4 a C_{12}
- 10 R^3 y R^4 representan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} o fenilo, o R^3 y R^4 forman ciclohexilo o trimetilciclohexilo con el átomo de carbono al que están unidos.
- 15 2.- Policarbonato según la reivindicación 1 que contiene compuestos de fórmula (1) en una cantidad de 0,01 a 100 ppm.
- 15 3.- Policarbonato según la reivindicación 1, en el que la proporción de compuestos de fórmula (1) asciende a 0,01 a 50 ppm.
- 4.- Policarbonato según la reivindicación 1, en el que en la fórmula (1)
- R^1 y R^2 representan, independientemente entre sí, hidrógeno, metilo, etilo, propilo o butilo, o R^1 y R^2 representan conjuntamente alquilideno C_5-C_6 ,
- 20 R^3 y R^4 representan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C_1-C_8 o fenilo, o R^3 y R^4 forman ciclohexilo o trimetilciclohexilo con el átomo de carbono al que están unidos.
- 5.- Policarbonato según la reivindicación 1 como material de sustrato.
- 6.- Policarbonato según la reivindicación 1, en el que el campo electrostático medido en las piezas de moldeo por inyección fabricadas a partir del mismo a la distancia de 100 mm asciende a no más de 18 kV/m.
- 7.- Uso de policarbonato según la reivindicación 1 para la fabricación de piezas de moldeo por inyección.
- 25 8.- Piezas de moldeo por inyección que pueden obtenerse a partir de policarbonato según la reivindicación 1, en las que el campo electrostático medido a la distancia de 100 mm asciende a no más de 18 kV/m.
- 9.- Soporte según la reivindicación 8 para un disco óptico.
- 10.- Medio de almacenamiento de datos óptico que contiene un soporte que puede obtenerse a partir de policarbonato según la reivindicación 1.