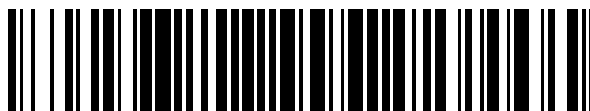


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 845**

51 Int. Cl.:
G02B 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05823764 .5**
96 Fecha de presentación: **09.12.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1834194**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.09.2007**

54 Título: **Materiales de sustrato para piezas de moldeo por inyección transparentes**

30 Prioridad:
22.12.2004 DE 102004061753

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.11.2012

73 Titular/es:
BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)
51368 Leverkusen , DE

72 Inventor/es:
HAESE, WILFRIED;
REITZE, BURKHARD;
MEYER, ALEXANDER;
PREIN, MICHAEL;
BRUDER, FRIEDRICH-KARL;
ROPPEL, MICHAEL;
VOETZ, MATTHIAS y
RÜHLE, DIETER

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 2 389 845 T3

DESCRIPCIÓN

Materiales de sustrato para piezas de moldeo por inyección transparentes

5 Son objeto de la invención policarbonatos como material de sustrato para la fabricación de piezas de moldeo por inyección transparentes, particularmente para la fabricación de piezas de moldeo por inyección para recubrir, así como piezas de moldeo que pueden obtenerse a partir de los policarbonatos según la invención. Las piezas de moldeo pueden ser, por ejemplo, placas transparentes, lentes, medios de almacenamiento óptico o soportes para medios de almacenamiento óptico o también artículos del campo del acristalamiento de automóviles como, por ejemplo, cristales difusores. Son particularmente objeto de la invención medios de almacenamiento óptico o soportes para medios de almacenamiento óptico como, por ejemplo, memorias ópticas de datos grabables que presentan una buena capacidad de recubrimiento y capacidad de humectación y, por ejemplo, son adecuadas para la aplicación de colorantes en disolución, particularmente en medios apolares. Además, las piezas de moldeo por inyección ópticas de los policarbonatos según la invención presentan una afinidad baja por la suciedad.

Las piezas de moldeo por inyección transparentes son importantes ante todo en el campo del acristalamiento y de los medios de almacenamiento.

15 Los materiales de registro de datos ópticos se usan crecientemente como medio de registro y/o archivo variables para grandes cantidades de datos. Son ejemplos de este tipo de memorias ópticas de datos CD, superaudio-CD, CD-R, CD-RW, DVD, DVD-R, DVD+R, DVD-RW, DVD+RW y BD.

20 Se usan normalmente para medios de almacenamiento ópticos plásticos termoplásticos transparentes como, por ejemplo, policarbonato, poli(metacrilato de metilo) y modificaciones químicas de los mismos. El policarbonato como material de sustrato es particularmente adecuado para discos ópticos grabables una vez y legibles varias veces, así como para la fabricación de piezas de moldeo del campo del acristalamiento de automóviles como, por ejemplo, de cristales difusores. Este plástico termoplástico dispone de una estabilidad mecánica notable, es menos susceptible de alteraciones dimensionales y se caracteriza por una alta transparencia y resistencia a los impactos.

25 Según el documento DE-A 2.119.799, la fabricación de policarbonatos se lleva a cabo con la participación de grupos terminales fenólicos según el procedimiento de interfase, así como el procedimiento en fase homogénea.

30 El policarbonato fabricado según el proceso de interfase puede usarse para la fabricación de memorias de datos ópticos de los formatos descritos anteriormente como, por ejemplo, para discos compactos (CD) o discos digitales versátiles (DVD). Estos discos tienen a menudo la propiedad durante su fabricación en un procedimiento de moldeo por inyección de producir un intenso campo eléctrico. Esta alta fuerza eléctrica sobre el sustrato conduce durante la fabricación de la memoria de datos ópticos, por ejemplo, a la atracción de polvo del entorno o a la adherencia entre sí de los artículos de moldeo por inyección como, por ejemplo, discos, lo que reduce la calidad del artículo de moldeo por inyección listo y dificulta el procedimiento de moldeo por inyección.

35 Es conocido además que la carga electrostática, particularmente de discos (para soportes de datos ópticos) conduce a una falta de humectabilidad, ante todo con medios apolares como, por ejemplo, un colorante apolar o una aplicación de colorante de disolventes como, por ejemplo, dibutiléter, etilciclohexano, tetrafluoropropanol, ciclohexano, metilciclohexano u octafluoropropanol. Así, un campo eléctrico intenso sobre la superficie del sustrato durante la aplicación de colorante a memorias de datos grabables causa, por ejemplo, un recubrimiento irregular con colorante y conduce por tanto a defectos en la capa de información.

40 La medida de la carga electrostática de un material de sustrato puede cuantificarse, por ejemplo, mediante la medición del campo eléctrico a una distancia determinada de la superficie del sustrato.

En caso de una memoria óptica de datos en la que se aplica un sustrato grabable sobre la superficie en un proceso de recubrimiento por rotación, es necesaria una baja fuerza de campo eléctrico absoluto para garantizar la aplicación homogénea de la capa grabable y asegurar un proceso de producción sin interferencias.

45 Además, un campo electrostático intenso causa pérdidas de rendimiento respecto al material de sustrato debido a los hechos anteriormente descritos. Esto puede conducir a la detención de la etapa de producción respectiva y está ligado a costes elevados.

50 Para resolver este problema de una carga estática alta, se han seguido varios enfoques. En general, se añaden antiestáticos como aditivos al material de sustrato. Se describen composiciones de policarbonato antiestáticas, por ejemplo, en el documento JP 62207358-A. Aquí se añaden al policarbonato, entre otros, derivados de ácido fosfórico como antiestáticos. El documento EP 0922728 describe distintos antiestáticos como derivados de polialquilenglicol, monolaurato de sorbitán etoxilado, derivados de polisiloxano, óxidos de fosfina, así como diestearilhidroxamina, que se usan individualmente o en forma de mezclas. La solicitud japonesa JP 62207358 describe ésteres de ácido fosforoso como aditivos. En la patente de EE.UU. 5.668.202, se describen derivados de ácido sulfónico. En los documentos US-A 6.262.218 y 6.022.943 se describe el uso de cloroformiato de fenilo para elevar el contenido de grupos terminales en mezcla fundida de policarbonato. Según esta solicitud, un contenido de grupos terminales >90 % debe afectar positivamente a las propiedades electrostáticas. En el documento WO 00/50.488, se usa 3,5-di-*terc*-butanol como interruptor de cadena en procedimientos de interfase. Este interruptor de cadena conduce a una carga estática baja del correspondiente material de sustrato comparado con los interruptores de cadena convencionales. El documento JP 62207358-A describe derivados de polietileno o polipropileno como aditivos para policarbonato. En el documento EP-A 1.304.358, se describe el uso de oligómeros cortos como, por ejemplo, bis-(4-*terc*-butilfenilcarbonato) de bisfenol A en policarbonato en el proceso de transesterificación.

Los aditivos descritos pueden afectar sin embargo también desventajosamente a las propiedades del material de sustrato, ya que tienden a escapar del material. Esto es ciertamente para las propiedades antiestáticas un efecto deseable, pero puede conducir a la formación de revestimientos o a un moldeado defectuoso. 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 pueden causar reacciones secundarias. El "remate terminal" posterior del policarbonato, que se obtiene con el proceso de transesterificación, es costoso y los resultados conseguidos no son óptimos. Introducir nuevos grupos terminales en el material está ligado a costes altos.

Por tanto, se propone el objetivo de poner a disposición una composición o un material de sustrato que satisfaga los requisitos de un potencial lo más bajo posible (valor absoluto) junto con bajas diferencias de potencial sobre la superficie del sustrato (medido a una distancia determinada de la superficie del sustrato) y que evite las desventajas anteriormente descritas.

Son ventajosos ante todo aquellos materiales de sustrato que no contienen ningún aditivo o los menos posibles. Son así ciertamente eficaces respecto a las propiedades antiestáticas, por ejemplo, los antiestáticos descritos en el documento EP-A 922.728 como monolaurato de polioxietilensorbitán, monolaurato de polioxietileno y monoestearato de polioxietileno en las cantidades añadidas de 50-200 ppm, pero pueden ser desventajosos como se describe anteriormente para el funcionamiento global del cuerpo de moldeo por inyección.

Además, el material puede contener otros aditivos adicionales como, por ejemplo, agentes ignífugos, agentes de desmoldeo, estabilizantes de UV, termostabilizantes, como son conocidos para los policarbonatos aromáticos. Sin embargo, la cantidad de aditivos usados ha de mantenerse lo más baja posible por las razones anteriormente descritas. Los ejemplos de dichos aditivos son agentes de desmoldeo basados en ácido esteárico y/o alcohol esteárico, con especial preferencia estearato de pentaeritritol, triestearato de trimetilolpropano, diestearato de pentaeritritol, estearato de estearilo y monoestearato de glicerina, así como termoestabilizantes basados en fosfanos, fosfitos y ácido fosfórico.

La presente invención proporciona un material de sustrato que es particularmente utilizable para soportes ópticos de datos regrabables con buena capacidad de recubrimiento y humectabilidad, así como afinidad baja por la suciedad. El material de sustrato según la invención conduce en el proceso de producción a una baja tasa de desecho.

Sorprendentemente, se ha encontrado que dichos materiales de sustrato son particularmente adecuados para la fabricación de piezas de moldeo transparentes para recubrir, que presentan después del procesamiento hasta pieza de moldeo por inyección una distribución de potencial determinada sobre la superficie de la pieza de moldeo por inyección. Esta distribución de potencial puede hacerse visible mediante determinados procedimientos de formación de imágenes, por ejemplo, con la ayuda de la denominada sonda Monroe con evaluación acoplada. A este respecto, se ha mostrado que son ventajosas ante todo aquellas piezas de moldeo por inyección que presentan un bajo valor absoluto de potencial junto con una distribución de potencial lo más homogénea posible sobre la superficie. Esto no era conocido hasta ahora, y es un criterio importante para la calidad de una pieza de moldeo. Así, son especialmente ventajosos para memorias de datos ópticos regrabables, por ejemplo discos, que presentan un bajo valor absoluto de potencial en combinación con una distribución de potencial lo más homogénea posible sobre la superficie.

Como característica de calidad decisiva para el recubrimiento de piezas de moldeo por inyección, particularmente para el recubrimiento de discos ópticos transparentes o de cristales difusores transparentes, se ha encontrado sorprendentemente por tanto que se han mostrado positivos en el sentido de la invención ante todo aquellos materiales de sustrato que conducen según un proceso de moldeo por inyección a aquellas piezas de moldeo transparentes que presentan un valor absoluto lo más bajo posible de potencial en combinación con una distribución de potencial homogénea, medido a una distancia definida de la superficie del sustrato y a temperatura y humedad definidas.

Es por tanto objeto de la invención un material de sustrato, preferiblemente policarbonato, para la fabricación de piezas de moldeo por inyección transparentes para recubrir, en el que hasta el 95-100 % de la superficie de la pieza de moldeo obtenida según un proceso de moldeo por inyección presenta intervalos de potencial entre -1,5 y +1,5 kV, del 0 al 5 % de la superficie intervalos de carga entre -1,5 y -2,5 o entre +1,5 y +2,5 kV, y hasta el 1 % intervalos <-2,5 o >2,5 kV.

Los materiales con estas propiedades pueden recubrirse especialmente bien, por ejemplo, con medios apolares como, por ejemplo, con colorantes disueltos en disolventes orgánicos. Preferiblemente, se trata en la pieza de moldeo por inyección para recubrir de un cristal difusor o de material soporte para una memoria óptica de datos grabable.

Como medida de la homogeneidad de la distribución de carga eléctrica sobre la superficie del disco puede servir, por ejemplo, la desviación típica del potencial resultante de la carga eléctrica (de determinados segmentos de disco). Preferiblemente, la desviación típica del potencial resultante de la carga eléctrica en los segmentos superficiales no debe superar los 0,6 kV.

Se prefiere particularmente una superficie que presente un intervalo de potencial de -1,5 kV a +1,5 kV, es decir, que tenga potenciales nulos o sólo bajos. A este respecto, es sólo relevante la superficie del cuerpo de moldeo por inyección, es decir, por ejemplo de un CD o DVD sólo la región hasta el anillo de apilamiento y no la región del orificio interno.

El potencial eléctrico producido por las cargas superficiales sobre el correspondiente sustrato depende esencialmente de la geometría y de las dimensiones del artículo de moldeo por inyección y del tipo de proceso de

moldeo por inyección. Por tanto, es importante llevar a cabo la medición en el cuerpo de moldeo por inyección para recubrir mismo como, por ejemplo, un disco para un soporte óptico de datos.

5 Todos los valores anteriormente descritos y medidos son válidos para piezas de moldeo que se han fabricado principalmente mediante un proceso de inyección conocido a determinada humedad y temperatura ambiente sin el uso de ionizadores.

10 Para garantizar una buena capacidad de recubrimiento del disco en el proceso de producción, a menudo se usan los denominados ionizadores, que conducen una corriente de aire ionizada sobre los discos. Los valores de medida anteriormente citados para materiales de sustrato según la invención se consiguieron sin el uso de ionizadores. Ésta es otra ventaja de la invención, ya que el uso de ionizadores encarece el proceso de producción. Sin embargo, los ionizadores pueden usarse adicionalmente.

Son igualmente objeto de la invención las piezas de moldeo fabricadas a partir de los materiales de sustrato según la invención como, por ejemplo, discos para memorias ópticas de datos grabables o materiales del campo de los acristalamientos de automóviles como, por ejemplo, cristales difusores.

15 Para la fabricación de las piezas de moldeo por inyección transparentes recubribles, preferiblemente memorias ópticas de datos, son adecuados:

Termoplásticos como policarbonato basado en bisfenol A (BPA-PC), policarbonato basado en trimetilciclohexilbisfenol-policarbonato (TMC-PC), fluorenil-policarbonato, poli(metacrilato de metilo), copolímero de poliolefina cíclica, poliestirenos hidrogenados (HPS), así como poliolefinas y poliésteres amorfos.

20 Los materiales de sustrato según la invención y los cuerpos de moldeo por inyección que pueden obtenerse de los mismos, particularmente discos, pueden fabricarse mediante la selección de los parámetros de proceso adecuados.

25 La distribución de carga sobre un cuerpo de moldeo por inyección, que se obtiene después del procesamiento del material de sustrato, puede influirse mediante varios factores. Por ejemplo, es importante la pureza de los reactantes y coadyuvantes. Además, pueden ser decisivos parámetros de proceso como la relación molar de bisfenol y fosgeno usada, las temperaturas durante la reacción, los tiempos de reacción y residencia. Para el experto, existe el objetivo de controlar el proceso de modo que se ponga a disposición un material de sustrato que consiga la distribución de carga deseada sobre el cuerpo de moldeo por inyección. La medición descrita de la distribución de carga es un instrumento adecuado para que el experto controle el proceso.

Una selección adecuada de los parámetros de proceso para obtener el material de sustrato deseado puede parecerse a la siguiente.

30 Una posibilidad para la fabricación del material de sustrato según la invención es la selección de determinados parámetros de proceso durante la fabricación del material de sustrato en un proceso de interfase continuo. Aunque el exceso de fosgeno usado, referido a la suma de bisfenoles usada, se encuentra en la síntesis de policarbonato continua habitual entre el 3 y el 100 % en moles, preferiblemente entre el 5 y el 50 % en moles, se fabrica el material de sustrato según la invención con excesos de fosgeno del 5 al 20 % en moles, preferiblemente del 8 al 17 % en moles. A este respecto, mediante la dosificación posterior una o varias veces de lejía de sosa o la correspondiente dosificación posterior de disolución de bisfenol, se mantiene el valor de pH de la fase acuosa durante y después de la dosificación de fosgeno en la zona alcalina, preferiblemente entre 8,5 y 12, 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 5 °C a 36 °C.

40 La preparación de los policarbonatos según la invención se lleva a cabo según el procedimiento de interfase. Este procedimiento para la síntesis de policarbonato se describe variadamente en la bibliografía, por ejemplo, se hace referencia 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 Becker/Braun, "Kunststoff-Handbuch", vol. 3/1, "Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Cellulose-ester", Carl Hanser Verlag, Múnich, Viena, 1992, pág. 118-145, así como al documento EP-A 0517044.

50 Según este procedimiento, se lleva a cabo la fosgenación de una sal disódica de un bisfenol (o una mezcla de distintos bisfenoles) dispuesta en disolución acuosa alcalina (o suspensión) en presencia de un disolvente orgánico inerte o mezcla de disolventes, que conforma una segunda fase. Los oligocarbonatos formados presentes principalmente en la fase orgánica se condensan con ayuda de catalizadores adecuados para dar policarbonatos de alto peso molecular disueltos en la fase orgánica. La fase orgánica se separa finalmente y se aísla de ella el policarbonato mediante distintas etapas de procesamiento.

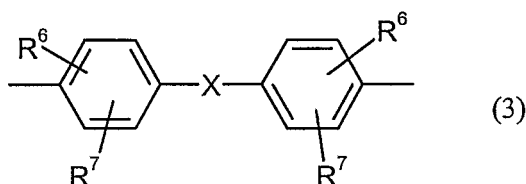
Para la preparación de policarbonatos son compuestos de dihidroxiarilo adecuados aquellos de fórmula (2)

55
$$\text{HO-Z-OH} \quad (2)$$

en la que

Z es un resto aromático de 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 representa en la fórmula (2) un resto de fórmula (3)



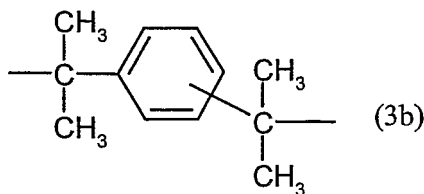
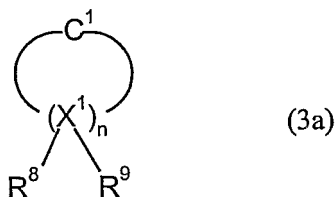
en la que

5 R^6 y R^7 representan independientemente entre sí H, alquilo C_1-C_{18} , alcoxi C_1-C_{18} , halógeno como Cl o Br o aril- o aralquilo dado el caso respectivamente sustituidos, preferiblemente H o alquilo C_1-C_{12} , con especial preferencia H o alquilo C_1-C_8 , y con muy especial preferencia H o metilo, y

10 X representa un enlace sencillo, $-SO_2$, $-CO-$, $-O-$, $-S-$, alquileno C_1-C_6 , alquilideno C_2-C_5 o cicloalquilideno C_5-C_6 que puede estar sustituido con alquilo C_1-C_6 , preferiblemente metilo o etilo, además representa arileno C_6-C_{12} que puede estar dado el caso condensado con otros anillos aromáticos que contienen heteroátomos.

Preferiblemente, X representa un enlace sencillo, alquileno C_1-C_5 , alquilideno C_2-C_5 , cicloalquilideno C_5-C_6 , $-O-$, $-SO-$, $-CO-$, $-S-$, $-SO_2-$,

o un resto de fórmulas (3a) o (3b)



15 en las que

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

X^1 significa carbono y

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

25 Son ejemplos de compuestos de dihidroxiarilo: dihidroxi-bencenos, dihidroxi-difenilos, bis(hidroxi-fenil)alcanos, bis(hidroxi-fenil)cicloalcanos, bis(hidroxi-fenil)arilos, bis(hidroxi-fenil)éteres, bis(hidroxi-fenil)etonas, bis(hidroxi-fenil)sulfuros, bis(hidroxi-fenil)sulfonas, bis(hidroxi-fenil)sulfóxidos, 1,1'-bis-(hidroxi-fenil)diisopropilbencenos, así como sus compuestos de núcleo alquilado y núcleo halogenado.

30 Para la preparación de los policarbonatos para usar según la invención son difenoles adecuados, por ejemplo, hidroquinona, resorcina, dihidroxi-difenilo, bis(hidroxi-fenil)alcanos, bis(hidroxi-fenil)cicloalcanos, bis(hidroxi-fenil)sulfuros, bis(hidroxi-fenil)éteres, bis(hidroxi-fenil)etonas, bis(hidroxi-fenil)sulfonas, bis(hidroxi-fenil)sulfóxidos, α, α' -bis(hidroxi-fenil)diisopropilbencenos, así como sus compuestos alquilados, de núcleo alquilado y de núcleo halogenado.

Son difenoles preferidos 4,4'-dihidroxi-difenilo, 2,2-bis-(4-hidroxi-fenil)-1-fenilpropano, 1,1-bis-(4-hidroxi-fenil)feniletano, 2,2-bis-(4-hidroxi-fenil)propano, 2,4-bis-(4-hidroxi-fenil)-2-metilbutano, 1,3-bis-[2-(4-hidroxi-fenil)-2-propil]benceno (bisfenol M), 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxi-fenil)propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)metano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-

hidroxifenil)propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)sulfona, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,3-bis-[2-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-propil]benceno y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC).

Son difenoles particularmente preferidos 4,4'-dihidroxi-difenilo, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)feniletano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)ciclohexano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC).

Estos y otros 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 patentes francesas 1.561.518, la monografía de 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 Polycarbonate Science and Technology", Marcel Dekker, Nueva York, 2000, pág. 72 y siguientes.

En el caso de los homopolicarbonatos, se usa sólo un difenol, en el caso de copolicarbonatos, se usan dos o más difenoles. Los difenoles usados, como también todos los otros compuestos químicos y coadyuvantes añadidos a la síntesis, pueden estar contaminados con impurezas procedentes de su propia síntesis, manejo y almacenamiento. Sin embargo, es deseable trabajar con materias primas lo más puras posibles.

Los interruptores de cadena monofuncionales necesarios para la regulación del peso molecular, *p-terc*-butilfenol, se añaden a la reacción con el bisfenolato o los bisfenolatos o también se añaden en cualquier momento de la síntesis siempre que en la mezcla de reacción estén presentes todavía fosgeno o grupos terminales ácido clorocarbónico. Preferiblemente, se añaden sin embargo el o los interruptores de cadena después de la fosgenación en un lugar o un momento en que no esté presente ya fosgeno, pero no se haya dosificado todavía el catalizador, o se dosifican antes del catalizador, junto con el catalizador o paralelamente a él.

De igual modo, se añaden a la síntesis dado el caso ramificadores o mezclas de ramificadores para usar, habitualmente sin embargo antes de los interruptores de cadena. Habitualmente, se usan trisfenoles, tetrafenoles o cloruros de ácido de ácidos tri- o tetracarboxílicos, o también mezclas de polifenoles o de cloruros de ácido.

Son algunos de los compuestos utilizables con tres o más de tres grupos hidroxilo fenólicos, por ejemplo:

floroglucina,

4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-2-hepteno,

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-hidroxifenilisopropil)fenol,

tetra-(4-hidroxifenil)metano.

Son algunos de los demás compuestos trifuncionales ácido 2,4-dihidroxi-benzoico, ácido trimesínico, cloruro cianurico y 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

Son ramificadores preferidos 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, particularmente, trietilamina, tributilamina, trioctilamina, *N*-etilpiperidina, *N*-metilpiperidina, *N*-*i/n*-propilpiperidina; sales de amonio cuaternario como hidróxido, cloruro, bromuro, hidrógenosulfato, tetrafluoroborato de tetrabutilamonio, tributilbencilamonio, tetraetilamonio; así como los compuestos de amonio de los correspondientes compuestos de fosfonio. Estos compuestos se describen como catalizadores de interfase típicos en la bibliografía, están comercialmente disponibles y son corrientes para el experto. Los catalizadores pueden añadirse individualmente, en mezclas o también simultánea y consecutivamente a la síntesis, dado el caso también antes de la fosgenación, pero se prefieren dosificaciones después de la incorporación de fosgeno, a menos que se use un compuesto de onio o mezclas de compuestos de onio como catalizadores, entonces se prefiere la adición antes de la dosificación de fosgeno. La dosificación del catalizador o los catalizadores puede realizarse en sustancia, en un disolvente inerte, preferiblemente el de la síntesis de policarbonato, o también en forma de disolución acuosa, en el caso de aminas terciarias entonces en forma de sus sales de amonio con ácidos, preferiblemente ácidos minerales, particularmente ácido clorhídrico. Con el uso de varios catalizadores o la dosificación de cantidades parciales de las cantidades totales de catalizador, pueden efectuarse naturalmente también distintos modos 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 referida a los moles de bisfenoles usados, preferiblemente del 0,01 al 8 % en moles, con especial preferencia del 0,05 al 5 % en moles.

A los policarbonatos según la invención pueden añadirse los aditivos habituales para policarbonatos en las cantidades habituales. La adición de aditivos sirve para alargar la vida útil o el color (estabilizantes), facilitar el procesamiento (por ejemplo, agentes de desmoldeo, coadyuvantes de fluencia, antiestáticos) o adaptar las

propiedades del polímero a determinadas cargas (modificadores de resistencia a impactos como cauchos, agentes ignífugos, colorantes, fibras de vidrio).

5 Estos aditivos pueden añadirse individualmente o en cualquier mezcla o varias mezclas distintas a la mezcla fundida de polímero, y ciertamente directamente en el aislamiento del polímero o después de la fusión del gránulo en una denominada etapa de composición (compounding). A este respecto, los aditivos o sus mezclas pueden añadirse en forma de sólido, es decir, como polvos o como mezclas fundidas de la mezcla fundida polimérica. Es otro tipo de dosificación el uso de mezcla básica o mezclas de mezcla básica de los aditivos o mezclas de aditivos.

Se describen aditivos adecuados, por ejemplo, en "Additives for Plastics Handbook", John Murphy, Elsevier, Oxford, 1999, en "Plastics Additives Handbook", Hans Zweifel, Hanser, Múnich, 2001.

10 Son termoestabilizantes preferidos, por ejemplo, fosfitos, fosfonatos y fosfanos orgánicos, principalmente aquellos en que los restos orgánicos están compuestos total o parcialmente por restos aromáticos sustituidos dado el caso. Como estabilizantes de UV se usan, por ejemplo, benzotriazoles sustituidos. Estos y otros estabilizantes pueden usarse individualmente o en combinaciones y se añaden a las formas citadas del polímero.

15 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 usan solos o en mezclas, preferiblemente en una cantidad del 0,02 al 1 % en peso referida a la masa de la composición.

20 Son aditivos inhibidores de llama adecuados ésteres fosfato, es decir, fosfato de trifenilo, éster del ácido resorcindifosfórico, compuestos que contienen bromo como ésteres de ácido fosfórico bromados, oligocarbonatos y policarbonatos bromados, así como preferiblemente sales de ácidos sulfónicos orgánicos fluorados.

25 Son modificadores de la resistencia a impactos adecuados, 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 etil- o butilarilato), cauchos de etileno-propileno y monómeros de injerto seleccionados de al menos un monómero del grupo de estireno, acrilonitrilo, metacrilato de alquilo (preferiblemente metacrilato de metilo) o redes interpenetradas de siloxano y acrilato con metacrilato de metilo injertado o estireno-acrilonitrilo.

Además, pueden añadirse agentes colorantes como colorantes o pigmentos orgánicos, o pigmentos inorgánicos, absorbentes de UV, individualmente, en mezclas o también en combinación con estabilizantes, fibras de vidrio, bolas de vidrio (huecas), cargas inorgánicas.

30 Son objeto de la presente solicitud además los extrusionados y piezas de moldeo que pueden obtenerse a partir de los materiales de sustrato según la invención, particularmente aquellas para uso en zonas transparentes, con muy especial preferencia en el campo de aplicaciones ópticas como, por ejemplo, placas, placas nervadas, acristalados, paneles difusores, cubiertas de lámparas o memorias ópticas de datos como audio-CD, CD-R(W), DVD, DVD-R(W), minidisos en sus distintas formas de realización sólo legibles o también grabables una vez o dado el caso también repetidamente.

35 Es además objeto de la presente invención el uso de los policarbonatos según la invención para la fabricación de extrusionados y piezas de moldeo.

El material de sustrato según la invención, preferiblemente policarbonato, puede procesarse en moldeo por inyección según procedimientos conocidos. Un disco así fabricado puede ser un audio-CD, un superaudio-CD, CD-R, CD-RW, DVD, DVD-R, DVD+R, DVD-RW, DVD+RW o BR.

40 Así, el CD-R (una escritura, muchas lecturas) está compuesto por un sustrato con surcos guía conformados concéntricos (presurcos) que se transfieren en el proceso de moldeo por inyección desde una matriz de níquel. Sobre una matriz que contiene surcos de dimensión submicroscópica, se transfieren éstos exactamente en un proceso de moldeo por inyección sobre la superficie del sustrato. El CD-R está compuesto por el sustrato anteriormente mencionado, por una capa de registro coloreada, una capa de reflejo, así como una capa protectora que se aplican o laminan en este orden sobre el sustrato. Otro ejemplo de un disco óptico grabable una vez y legible varias veces es el DVD-R, que está compuesto por el sustrato, una capa de registro coloreada, una capa de reflexión, así como opcionalmente una capa protectora, y se aplican igualmente en este orden sobre el sustrato anteriormente descrito y se pegan con un segundo disco ("disco patrón").

45 La aplicación de la capa colorante se lleva a cabo mediante un proceso de "recubrimiento por rotación". En esta etapa de producción, se aplica el colorante respectivo, disuelto en un disolvente orgánico, sobre la capa de información del sustrato y se incorpora homogéneamente mediante rotación del disco en dirección radial en los surcos del sustrato. Después de esta etapa, se lleva a cabo el secado de la capa colorante.

50 El colorante para usar para la aplicación anteriormente descrita posee una región de absorción que se encuentra en el intervalo del láser usado (300-850 nm). Son ejemplos de tipos de colorante, por ejemplo, cianina, ftalocianina, colorantes de escuarilo, polimetinas, colorantes de pirilio y tiopirilio, indolaninas, naftoquinonas, antraquinonas, diferentes complejos de metal-quelato como, por ejemplo, compuestos de coordinación azoicos, cianinas o ftalocianinas. Estos colorantes poseen una buena sensibilidad de señal, así como una buena solubilidad en disolventes orgánicos y fotorresistencia, y son por tanto colorantes preferidos para las aplicaciones anteriormente descritas.

60 Son ejemplos de disolventes ésteres como acetato de butilo, cetonas como metiletilcetona, ciclohexanona, metilisobutilcetona y 2,4-dimetil-4-heptanona (DMH), hidrocarburos clorados como 1,2-dicloroetano y cloroformo,

- 5 amidas como dimetilformamida, hidrocarburos como ciclohexano, metilciclohexano o etilciclohexano, éteres como THF y dioxano, alcoholes como etanol, propanol, isopropanol, n-butanol y alcohol diacetona, disolventes fluorados como 2,2,3,3-tetrafluoropropanol, y glicoléteres como etilenglicolmonometiléter y propilenglicolmonometiléter. Estos pueden usarse individualmente o como mezclas. Son disolventes preferidos disolventes fluorados como 2,2,3,3-tetrafluoropropanol, octafluoropentanol y dibutiléter.
- Mediante un procedimiento de pulverización catódica, puede aplicarse también sobre la capa colorante una capa de reflexión compuesta, por ejemplo, por oro o plata. Opcionalmente, puede aplicarse una capa protectora sobre la capa de reflexión.
- 10 El sustrato disco según la invención y el disco óptico según la invención muestran propiedades antiestáticas claramente mejoradas y mejor capacidad de recubrimiento.
- La pieza de moldeo por inyección se obtiene según procedimientos de moldeo por inyección habituales. En la parte de ejemplos de la presente solicitud, se fabrica la pieza de moldeo por inyección del modo siguiente:
- Para la fabricación de las piezas de moldeo según la invención, se selecciona un disco óptico, se ajustan los siguientes parámetros de moldeo por inyección y condiciones:
- 15 Máquina: Netstal Discjet.
 Matriz: estampador de audio.
 Tiempo de ciclo: 4,2-4,6 s (en los ejemplos citados: 4,4 s)
 Temperatura de masa: 310-330 °C, dimensiones del sustrato: audio-CD.
 Temperatura del instrumento por la parte de la matriz: 60 °C.
- 20 Antes del inicio del proceso de moldeo por inyección, se usa un estampador de audio nuevo en la máquina. Antes del uso del nuevo molde, debe limpiarse la instalación de moldeo por inyección del material precedente, para no falsear los valores de medida.
- 25 El procedimiento para la medición del potencial superficial se lleva a cabo mediante una sonda Monroe de la compañía MONROE ELECTRONICS, INC., Lyndonville, NY 14098, EE.UU., que es adecuada para la medición de potenciales eléctricos. La medición se lleva a cabo a una distancia de 3,5 mm de la superficie del sustrato. La región de exploración asciende respectivamente a 12 cm en dirección X e Y. El potencial de superficie se mide en etapas respectivamente de 2 mm en dirección X e Y. Los valores de potencial se convierten a la salida analógica del amplificador de medida de la sonda Monroe en un valor de tensión equivalente. Estos valores de tensión se almacenan en primer lugar en un PC con la entrada analógica de una tarjeta de interfaz de PC de la compañía BurrBrown mediante un software desarrollado propio (TurboPascal) usando rutinas TurboPascal de la compañía BurrBrown, y después de realizada la exploración, se almacenan los datos conjuntos como ficheros de texto en disquetes. Para una mejor representación visual de los valores de medida, se convierten los valores mediante el software Origin en una imagen en colores falsos. A este respecto, se divide el intervalo de potencial de -3.500 V a +3.500 V en 32 intervalos de color. Los colores van de azul a verde a amarillo a rojo. Por ejemplo, se asignan al intervalo de potencial más negativo -3.500 V a -3.281 V el color azul oscuro, y al intervalo de potencial más positivo +3.281 V a +3.500 V el color rojo oscuro.
- 30 Para el cálculo de los segmentos de carga, se transforman los valores de medida (datos brutos) en coordenadas cartesianas en una región de valores de -30 a +30. Estos valores se transforman después en coordenadas polares planas. Para capturar sólo la superficie relevante, se eliminan todos los valores con $r < 12$ mm (región del orificio interior) o $r > 29$ mm. Los valores resultantes se clasifican entonces en los correspondientes intervalos de carga y se enumeran.
- 35 Se miden los discos durante las primeras 24 horas después de la fabricación respecto a la distribución de potencial. A este respecto, el disco no debe entrar en contacto con metal, ya que si no se afecta la medida de potencial. Además, deben desactivarse los ionizadores presentes dado el caso.
- 40 Al realizar la medición ha de procurarse que la humedad del aire durante la medida ascienda a del 30 al 60 %, preferiblemente del 35 al 50 % y la temperatura a 25 a 28 °C.
- 45 La aplicación de colorante puede realizarse mediante "recubrimiento por rotación". Como colorante se usa preferiblemente una ftalocianina y como disolvente preferiblemente dibutiléter. La velocidad de rotación en la aplicación del colorante asciende a 200 rpm. Para la distribución de la disolución por todo el disco, se eleva la velocidad a 5.000 rpm.
- 50 La medida de la capacidad de recubrimiento con colorante puede realizarse, por ejemplo, mediante examen visual, mediante escáner con cámara o mediante examen por microscopía óptica de la región interior del disco recubierto con colorante. Cuando en una zona del margen exterior de colorante se observa una desviación del margen de color de 0,5 mm o mayor, se considera insuficiente el comportamiento de humectación de este disco.
- 55 Una posibilidad indirecta adicional para medir la capacidad de recubrimiento es la inspección del, por ejemplo, disco recubierto con colorante con un sistema de cámara o láser. A este respecto, se evalúan las informaciones reunidas mediante un software de procesamiento de imágenes y se identifican las faltas de humectación presentes (detección "en línea"). Los discos defectuosos se rechazan automáticamente.

Las Fig. 1 y 2 muestran la distribución de carga de un disco (copia en blanco y negro de la imagen en colores falsos).

Ejemplos

Ejemplo 1:

5 La preparación del policarbonato se lleva a cabo según el conocido procedimiento de interfase. Se trabaja según un procedimiento continuo.

10 Se alimentan la disolución de bisfenolato (bisfenol A, contenido alcalino 2,12 mol NaOH/mol BPA) a 750 kg/h (14,93 % en peso), el disolvente (diclorometano/clorobenceno 1:1) a 646 kg/h y el fosgeno a 56,4 kg/h, y se llevan a reacción. La temperatura en el reactor asciende a 35 °C. Además, se dosifica igualmente lejía de sosa (32 % en peso) a 9,97 kg/h. En el transcurso de la condensación, se dosifica una segunda cantidad de lejía de sosa (32 % en peso) a 29,27 kg/h, así como una disolución de interruptores de cadena (11,7 % en peso de *terc*-butilfenol en cloruro de metileno/clorobenceno 1:1) a 34,18 kg/h. Después, se disuelve *N*-etilpiperidina en cloruro de metileno/clorobenceno (1:1, 2,95 % en peso de *N*-etilpiperidina) a 33,0 kg/h como catalizador. Se separan las fases, se lava la fase orgánica una vez con ácido clorhídrico diluido y cinco veces con agua. A continuación, se concentra la disolución de policarbonato concentrando en un tanque de evaporación y se devana a través de una extrusora de vaporización la mezcla fundida polimérica y se granula.

Se procesan los gránulos obtenidos después mediante una máquina de moldeo por inyección Netstal Discjet (véase más adelante) a un tiempo de ciclo de 4,4 segundos con los parámetros dados anteriormente. Se usa como matriz un estampador de audio.

20 Se representa el resultado de la medición de potencial de un disco después de 2 horas de proceso de moldeo por inyección continuo en la Fig. 1

Tabla 1 (evaluación de la Fig. 1)

Segmentos de carga	Número de segmentos de carga	Proporción porcentual de segmentos de carga referida a la superficie total
>+2,5	0	0,00
+1,5 a +2,5 kV	0	0,00
+0,5 a +1,5 kV	112	5,28
-0,5 a +0,5 kV	1569	74,01
-1,5 a -0,5 kV	434	20,47
-2,5 a -1,5 kV	5	0,24
<-2,5	0	0,00

Se reconoce que la distribución de carga es muy uniforme.

25 Se recubren los discos como se ha descrito anteriormente con una ftalocianina disuelta en dibutiléter en un proceso de recubrimiento por rotación. La velocidad de rotación en la aplicación del colorante asciende a 200 rpm. Para la distribución de la disolución por todo el disco, se incrementa la velocidad a 5.000 rpm. El dictamen visual no proporciona ningún defecto de la capa colorante.

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo):

30 Se lleva a cabo la preparación del policarbonato como se describe en el ejemplo 1. Sin embargo, se alimentan al reactor la disolución de bisfenolato (bisfenol A) a 750 kg/h (14,93 % en peso), el disolvente (diclorometano/clorobenceno 1:1) a 646 kg/h y el fosgeno a 58,25 kg/h. Además, se dosifica igualmente lejía de sosa (32 % en peso) a 12,34 kg/h. La segunda cantidad de lejía de sosa asciende a 36,20 kg/h, la cantidad de interruptor de cadena a 34,18 kg/h a las concentraciones dadas en el ejemplo 5. La cantidad de catalizador asciende a 33 kg/h. El acondicionamiento se lleva a cabo como se indica en el ejemplo 1.

35 Los gránulos obtenidos se procesan después hasta dar discos mediante una máquina de moldeo por inyección Netstal Discjet (véase más adelante) a un tiempo de ciclo de 4,4 segundos con los parámetros dados anteriormente. Se usa como matriz un estampador de audio.

En discos recubiertos con colorante, se muestran claramente defectos en la capa colorante.

40

Tabla 2 (evaluación de la Fig. 2)

Segmentos de carga	Número de segmentos de carga	Proporción porcentual de segmentos de carga referida a la superficie total
>+2,5	395	18,70
+1,5 a +2,5 kV	692	32,77
+0,5 a +1,5 kV	728	34,47
-0,5 a +0,5 kV	200	9,47
-1,5 a -0,5 kV	31	1,47
-2,5 a -1,5 kV	15	0,71
<-2,5	51	2,41

Tabla 3

Nº ej.	Homogeneidad de carga (desviación típica)	Fracciones de carga del potencial de superficie (pos y neg)	Defectos en el margen interior
1	0,41	+1,5/-2,5	No
2 (comp.)	1,21	>3,5/<-3,5	Sí

5 La desviación típica es la varianza de los elementos de carga individuales.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Policarbonato con *p-terc*-butilfenol como grupo terminal como material de sustrato, que puede obtenerse según el procedimiento de interfase continuo mediante la reacción de bisfenoles y fosgeno, usándose el fosgeno en un exceso del 8 al 17 % en moles con respecto a la suma de los bisfenoles usados, **caracterizado porque** en la superficie de una pieza de moldeo correspondiente hay presentes intervalos de potencial con cargas de -1,5 a +1,5 kV, cuya proporción de la superficie total asciende a entre el 95 y el 100 %, y hay presentes intervalos de potencial entre -1,5 y -2,5 o +1,5 a +2,5 cuya proporción asciende a del 0 al 5 %, y hay presentes intervalos de potencial <-2,5 kV o >+2,5 kV cuya proporción asciende hasta el 1 % de la superficie total del disco, en el que la medida de potencial se lleva a cabo mediante una sonda Monroe a una distancia de 3,5 mm de la superficie del sustrato, ascendiendo la región de exploración respectivamente a 12 cm en dirección X e Y, y midiéndose el potencial en etapas de 2 mm cada una en dirección X y en dirección Y.
- 10 2. Policarbonato según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el potencial en la superficie de una pieza de moldeo correspondiente no supera ni queda por debajo de intervalos de potencial de entre -1,5 kV y +1,5 kV, no teniéndose en cuenta la zona del orificio interior.
- 15 3. Policarbonato según la reivindicación 1 y/o 2, **caracterizado porque** en la correspondiente pieza de moldeo la desviación típica del potencial resultante de la carga eléctrica en los segmentos de carga no supera los 0,6 kV.
4. Policarbonato según las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la pieza de moldeo para la medición de los intervalos de potencial es un disco.
- 20 5. Memoria de datos ópticos o panel difusor, que puede obtenerse a partir del policarbonato según las reivindicaciones 1 a 4.

Fig. 1

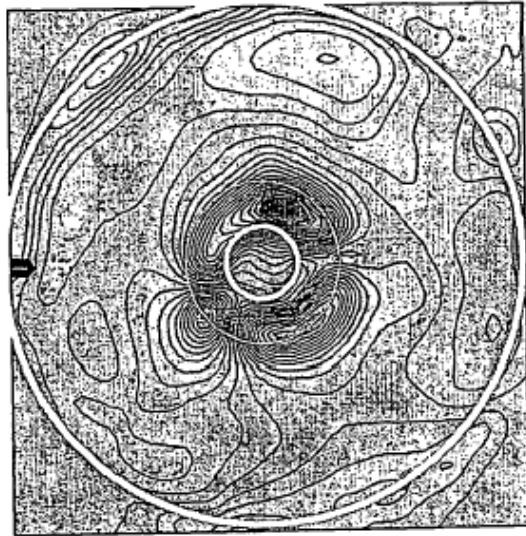


Fig. 2

