

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 418**

51 Int. Cl.:

C08G 64/06 (2006.01)

C08G 64/00 (2006.01)

C08G 64/04 (2006.01)

C08G 64/30 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2009 E 09733376 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **05.01.2011 EP 2268706**

54 Título: **Policarbonatos con estructuras de transposición, oligómeros cíclicos y lineales así como comportamiento de flujo mejorado**

30 Prioridad:

18.04.2008 DE 102008019503

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

31.01.2013

73 Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)
51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**WEHRMANN, ROLF y
HEUER, HELMUT-WERNER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 394 418 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

Policarbonatos con estructuras de transposición, oligómeros cíclicos y lineales así como comportamiento de flujo mejorado

5 Son objeto de esta invención composiciones con propiedades reológicas mejoradas, basadas en policarbonato con estructuras de transposición y oligómeros cíclicos y lineales así como cuerpos moldeados y materiales extruidos a partir de estas composiciones de policarbonato.

En general se conoce el procedimiento para la síntesis de policarbonato y se describe en numerosas publicaciones.

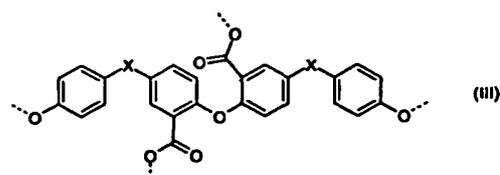
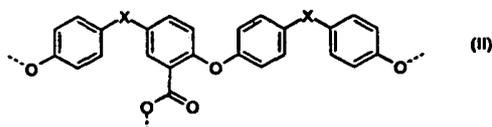
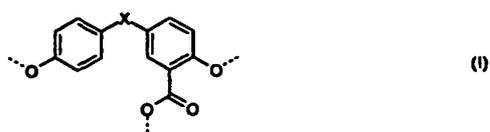
10 Los documentos EP-A 0 517 044, WO 2006/072344 y EP-A 1 609 818 y los documentos citados en los mismos describen por ejemplo el procedimiento de interfase y el procedimiento en masa fundida para la preparación de policarbonato.

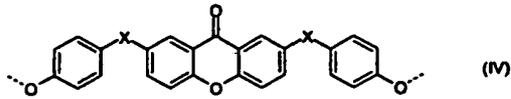
Básicamente, la preparación de oligocarbonatos o policarbonatos aromáticos según el procedimiento de transesterificación en masa fundida se conoce en la bibliografía y por ejemplo se describe previamente en la Encyclopedia of Polymer Science, vol. 10 (1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964) así como en los documentos DE-C 10 31 512, US-A 3.022.272, US-A 15 5.340.905 y US-A 5.399.659.

Se sabe que los componentes de bajo peso molecular (oligómeros, ciclos o aditivos) en termoplásticos conducen a una reducción de la viscosidad de masa fundida y por consiguiente actúan como ablandadores inherentes. Así, el documento EP-A0953605 describe el uso de carbonatos cíclicos aromáticos como mejoradores del flujo y agentes para la mejora de la transferibilidad de forma de policarbonatos lineales aromáticos.

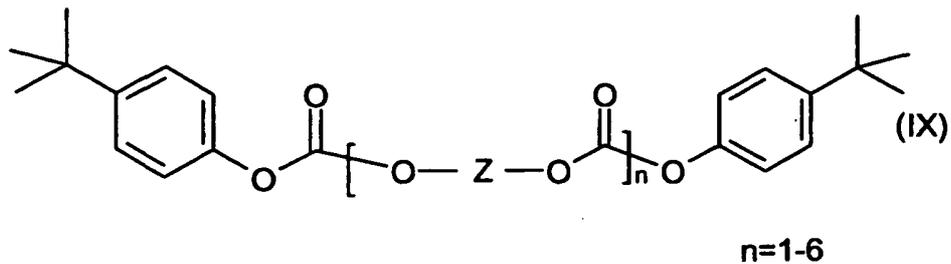
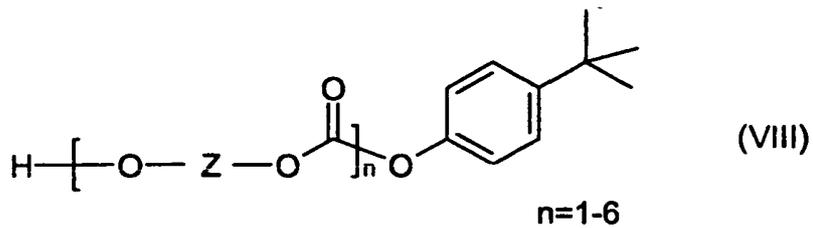
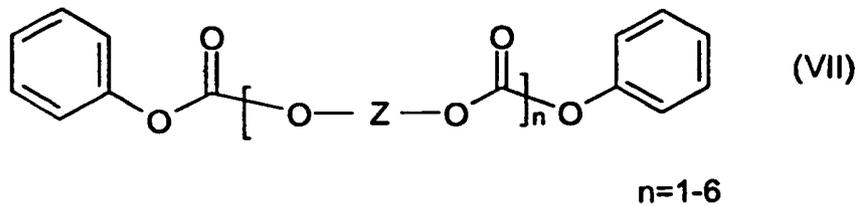
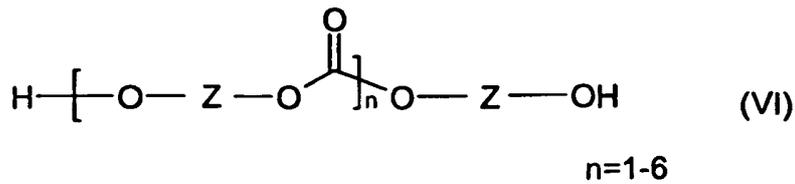
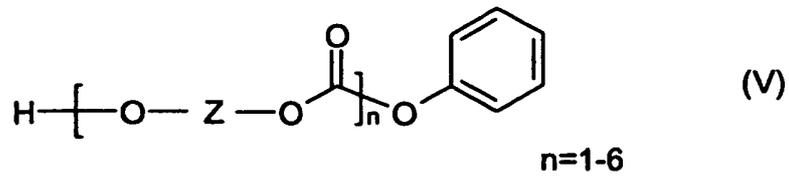
20 Sorprendentemente se encontró ahora que ciertas composiciones de policarbonato no presentan estos inconvenientes en el mismo alcance y simultáneamente muestran viscosidades de masa fundida más bajas, es decir mejor comportamiento de flujo y con ello un comportamiento de procesamiento mejorado en el moldeo por inyección, cuando el contenido en oligómeros (la suma de oligómeros lineales y cíclicos) se reduce y además se encuentran determinadas cantidades de estructuras de transposición parcialmente multifuncionales que se producen a partir de estructuras de 25 carbonato, así como que preferentemente los policarbonatos presentan una distribución de peso molecular más estrecha, es decir una heterogeneidad más baja $U = (M_w/M_n) - 1$. Esto es tanto más sorprendente, dado que contenidos en oligómeros superiores y no reducidos conducen de manera conocida a la mejora del flujo. Además, las estructuras de transposición multifuncionales conducen de manera conocida a ramificaciones y con ello a viscosidades de masa fundida superiores y a una distribución de peso molecular más ancha, lo que simultáneamente va acompañado de un peor 30 comportamiento de flujo indeseado.

Por tanto son objeto de la presente invención policarbonatos con una o varias estructuras de fórmulas generales (I) a (IV)





5 en las que los anillos de fenilo independientemente entre sí pueden estar sustituidos una o dos veces con alquilo C₁-C₈, halógeno tal como cloro o bromo, preferentemente alquilo C₁-C₄, especialmente metilo y X tiene el significado indicado en la fórmula (1a), ascendiendo la cantidad de las unidades estructurales (I) a (IV) en total generalmente a de 50 a 900 ppm, con respecto al policarbonato subyacente, que contiene adicionalmente en total oligómeros lineales y cíclicos en una cantidad del 0,1 % al 2 % en peso con respecto a la composición total, siendo los oligómeros lineales aquéllos de fórmulas (V) a (IX)

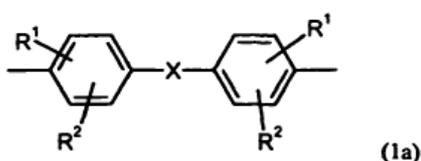


ascendiendo la cantidad de estructuras (VIII) y (IX) a menos del 0,001 % en peso, y siendo los oligómeros cíclicos aquéllos de fórmula general (X)



en la que

- 5 n es un número entero de 2 a 6 y
Z representa un resto de fórmula (1a)



en la que

- 10 R¹ y R² independientemente entre sí representan H, alquilo C₁-C₈, preferentemente representan H o alquilo C₁-C₄, de manera especialmente preferente representan hidrógeno o metilo, y
X representa un enlace sencillo, alquileno C₁ a C₆, alquilideno C₂ a C₅ o cicloalquilideno C₅ a C₆, que puede estar sustituido con alquilo C₁ a C₆, preferentemente metilo o etilo.

En el contexto de la presente solicitud, las unidades estructurales de fórmula (I) a (IV) se denominan también de manera simplificada estructuras de transposición. Las unidades estructurales se derivan y resultan de los difenoles o mezclas de difenoles usados para la preparación del policarbonato. Así, los anillos de fenilo de las estructuras de transposición no están sustituidos, por ejemplo en el caso de bisfenol A como difenol.

15

Los oligómeros cíclicos contenidos en las composiciones de policarbonato según la invención de fórmula general (X) están contenidos preferentemente en cantidades del 0,2 % al 1,2 %, de manera especialmente preferente del 0,2 % al 1,1 % y de manera muy especialmente preferente del 0,3 % al 1 % en peso.

20

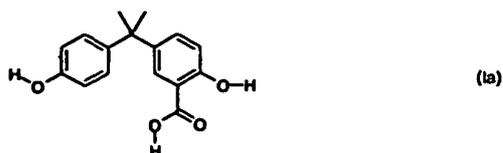
Esencialmente, es decir en más del 95 %, los ciclos contenidos tienen tamaños de anillo con n = 2 a 6. Preferentemente aparecen tamaños de anillo con n = 3 y/o n = 4, de manera especialmente preferente n = 3.

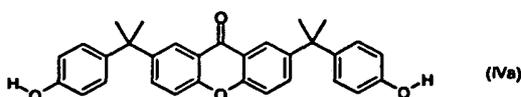
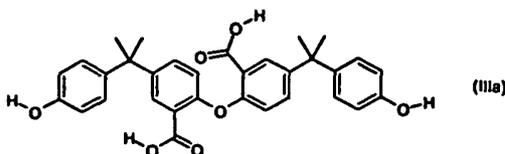
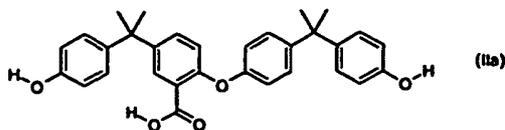
Los oligómeros lineales contenidos en las composiciones de policarbonato según la invención de fórmula general (V) a (VII) están contenidos preferentemente en cantidades del 0,2 % al 1,2 %, de manera especialmente preferente del 0,3 % al 1,1 y de manera muy especialmente preferente del 0,4 % al 0,9 % en peso.

25

Las estructuras de transposición definidas anteriormente aparecen en distintas cantidades y proporciones una con respecto a otra. Su cantidad puede determinarse mediante saponificación total de la composición de policarbonato.

En la degradación para fines analíticos se forman los productos de degradación de bajo peso molecular característicos para la respectiva estructura de transposición de fórmula (1a) a (IVa), cuya cantidad se determina por medio de HPLC,





pudiendo estar sustituidos los anillos de fenilo tal como se indicó anteriormente en la descripción de las fórmulas (I) a (IV).

5 Normalmente asciende la cantidad del compuesto liberado a este respecto de fórmula (Ia) a de 50 a 800 ppm, preferentemente de 70 a 700 ppm, de manera especialmente preferente de 100 a 600 ppm y de manera muy especialmente preferente de 100 a 550 ppm.

Normalmente asciende la cantidad del compuesto liberado a este respecto de fórmula (IIa) a de 0 (por debajo del límite de detección de < 5 ppm) a 100 ppm, preferentemente de 0 a 90 ppm de manera especialmente preferente de 0 a 80 ppm y de manera muy especialmente preferente de 0 a 70 ppm.

10 Normalmente asciende la cantidad del compuesto liberado a este respecto de fórmula (IIIa) a de 0 (por debajo del límite de detección de < 5 ppm) a 60 ppm, preferentemente de 0 a 50 ppm, de manera especialmente preferente de 5 a 40 ppm y de manera muy especialmente preferente de 5 a 30 ppm.

15 Normalmente asciende la cantidad del compuesto liberado a este respecto de fórmula (IVa) a de 0 (por debajo del límite de detección de < 5 ppm) a 300 ppm, preferentemente de 5 a 280 ppm de manera especialmente preferente de 5 a 270 ppm y de manera muy especialmente preferente de 10 a 260 ppm.

Por motivos de simplificación, la cantidad de estructuras de fórmula (I) a (IV) se equipara con la cantidad de compuestos liberados de fórmula (Ia) a (IVa).

Preferentemente, los policarbonatos presentan la siguiente heterogeneidad, siendo la heterogeneidad para distintos intervalos de peso molecular tal como sigue:

20 para PC según la invención de baja viscosidad con un peso molecular promedio (promedio en peso) de 18.000 a 22.000 g/mol U asciende a de 1,08 a 1,18, preferentemente de 1,10 a 1,16,

para PC según la invención de viscosidad media con un peso molecular promedio (promedio en peso) de más de 22.000 a 26.000 g/mol U asciende a de 1,18 a 1,60, preferentemente de 1,20 a 1,55, de manera especialmente preferente de 1,20 a 1,50, de manera muy especialmente preferente de 1,20 a 1,45,

25 para PC según la invención de alta viscosidad con un peso molecular promedio (promedio en peso) de más de 26.000 a 30.000 g/mol U asciende a de 1,25 a 1,65, preferentemente de 1,25 a 1,60, de manera especialmente preferente de 1,25 a 1,50 y de manera muy especialmente preferente de 1,30 a 1,45,

30 para PC según la invención de la más alta viscosidad con un peso molecular promedio (promedio en peso) de más de 30.000 g/mol, preferentemente inferior a 50.000 g/mol U asciende a de 1,50 a 1,95, preferentemente de 1,55 a 1,90, de manera especialmente preferente de 1,55 a 1,85, de manera muy especialmente preferente de 1,55 a 1,80.

Para la preparación de las composiciones según la invención, que contienen las estructuras de transposición esenciales de la invención y un contenido reducido de oligómeros (cíclicos y lineales), así como que presentan preferentemente una distribución de peso molecular más estrecho (heterogeneidad U más pequeña), se transesterifican compuestos de

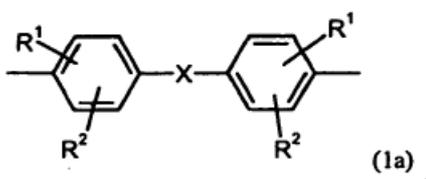
dihidroxi aromáticos con diésteres de ácido carbónico con la ayuda de determinados catalizadores y eventualmente otros aditivos en la masa fundida.

5 Las composiciones de policarbonato según la invención con contenidos reducidos en carbonato cíclico y estructuras de transposición así como que presentan una distribución de peso molecular más estrecha (heterogeneidad más pequeña U) se preparan según el procedimiento de transesterificación en masa fundida de compuestos de dihidroxi aromáticos con diésteres de ácido carbónico en presencia de sales de amonio o de fosfonio como catalizadores.

Para la preparación de policarbonatos son difenoles adecuados aquéllos de fórmula (1)



en la que Z representa un resto de fórmula (1a)



10

en la que

R¹ y R² independientemente entre sí representan H, alquilo C₁-C₈, preferentemente representan H o alquilo C₁-C₄, de manera especialmente preferente representan hidrógeno o metilo, y

15 X representa un enlace sencillo, alquilenos C₁ a C₆, alquilideno C₂ a C₅ o cicloalquilideno C₅ a C₆, que puede estar sustituido con alquilo C₁ a C₆, preferentemente metilo o etilo.

Preferentemente, X representa un enlace sencillo, metileno, isopropilideno, ciclohexilideno o 3,3,5-trimetilciclohexilideno, de manera especialmente preferente representa isopropilideno o 3,3,5-trimetilciclohexilideno.

Ejemplos de tales compuestos de dihidroxiarilo son: dihidroxibencenos, dihidroxi difenilos, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos, así como sus compuestos alquilados en núcleo.

20 Los compuestos de dihidroxiarilo se conocen generalmente o pueden prepararse según procedimientos conocidos generalmente (por ejemplo los documentos WO 2006/072344, EP-A 1609818 y la bibliografía citada en los mismos).

Difenoles preferidos de fórmula (1) son: 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (BPA), bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y 4,4'-dihidroxi difenilo.

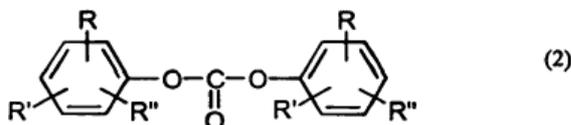
25 Pueden usarse tanto un compuesto de dihidroxiarilo con la formación de homopolicarbonatos como distintos compuestos de dihidroxiarilo con la formación de copolicarbonatos. Esto último es particularmente importante entonces cuando deben prepararse productos con combinaciones de propiedades especiales.

En lugar de los compuestos de dihidroxiarilo monoméricos pueden usarse como compuesto de partida también oligocarbonatos de bajo peso molecular, predominantemente interrumpidos con grupos terminales OH.

30 Los compuestos de dihidroxiarilo pueden usarse también con contenidos residuales de los 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 %, preferentemente el 10 %, de manera especialmente preferente hasta el 5 % y de manera muy especialmente preferente hasta el 2 % (véase por ejemplo el documento EP-A 1 240 232).

35 Los compuestos de dihidroxiarilo usados, como también todas las otras materias primas, productos químicos y coadyuvantes añadidos a la síntesis pueden estar contaminados con las impurezas que proceden de su propia síntesis, manipulación y almacenamiento, aunque es deseable y es objetivo trabajar con las materias primas, los productos químicos y los coadyuvantes más puros posibles.

Los carbonatos de diarilo adecuados para la reacción con los compuestos de dihidroxiarilo son aquéllos de fórmula (2)



5 en la que R, R' y R'' independientemente entre sí pueden ser iguales o distintos y representan hidrógeno, alquilo C₁-C₃₄, alquilarilo C₇-C₃₄ o arilo C₆-C₃₄ eventualmente ramificado, R adicionalmente puede significar también -COO-R''', en el que R''' representa hidrógeno, alquilo C₁-C₃₄, alquilarilo C₇-C₃₄ o arilo C₆-C₃₄ eventualmente ramificado.

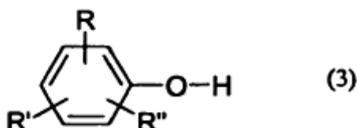
Tales carbonatos de diarilo se describen por ejemplo en el documento EP-A 1 609 818. Compuestos de diarilo preferidos son carbonato de difenilo, carbonato de 4-terc-butilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-terc-butilfenilo), carbonato de bifenil-4-il-fenilo, carbonato de di-(bifenil-4-ilo), carbonato de 4-(1-metil-1-feniletíl)-fenil-fenilo y carbonato de di-[4-(1-metil-1-feniletíl)-fenilo].

10 Se prefiere especialmente carbonato de difenilo.

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

15 Con respecto al compuesto de dihidroxiarilo se usan los carbonatos de diarilo generalmente con de 1,02 a 1,30 mol, preferentemente con de 1,04 a 1,25 mol, de manera especialmente preferente con de 1,06 a 1,22 mol, de manera muy especialmente preferente con de 1,06 a 1,20 mol por mol de compuesto de dihidroxiarilo. Pueden usarse también mezclas de los carbonatos de diarilo anteriormente mencionados.

20 Para la regulación o la modificación de los grupos terminales puede usarse adicionalmente un compuesto de monohidroxiarilo que no se usó para la preparación del carbonato de diarilo usado. Éste se representa mediante la siguiente fórmula general (3):

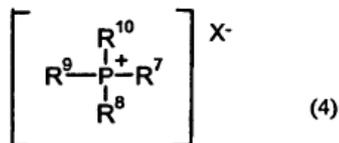


en la que R, R' y R'' tienen el significado mencionado en la fórmula (1a) para R¹ y R². Se prefiere fenol, es decir todos los restos en (3) representan H.

25 A este respecto ha de seleccionarse un compuesto de monohidroxiarilo cuyo punto de ebullición se encuentre por encima del del compuesto de monohidroxiarilo que se usó para la preparación del carbonato de diarilo usado. El compuesto de monohidroxiarilo puede añadirse en cualquier momento en el transcurso de la reacción. Se añade preferentemente al inicio de la reacción o sin embargo también en cualquier punto en el transcurso del procedimiento. La proporción de compuesto de monohidroxiarilo libre puede ascender al 0,2-20 % en moles, preferentemente al 0,4-10 % en moles, con respecto al compuesto de dihidroxiarilo.

30 Los grupos terminales pueden modificarse también mediante uso conjunto de un carbonato de diarilo, cuyo compuesto de monohidroxiarilo base tiene un punto de ebullición más alto que el compuesto de monohidroxiarilo base del carbonato de diarilo usado principalmente. También en este caso puede añadirse el carbonato de diarilo en cualquier momento en el transcurso de la reacción. Se añade preferentemente al inicio de la reacción o sin embargo también en cualquier punto en el transcurso del procedimiento. La proporción del carbonato de diarilo con el compuesto de monohidroxiarilo base que tiene punto de ebullición más alto en la cantidad total de carbonato de diarilo usado puede ascender al 1-40 % en mol, preferentemente al 1-20 % en mol y de manera especialmente preferente al 1-10 % en mol.

35 Como catalizadores se usan en el procedimiento de transesterificación en masa fundida esencial de la invención sales de amonio o fosfonio, a continuación denominadas sales de onio. Preferentemente se usan sales de fosfonio. Las sales de fosfonio en el sentido de la invención son aquéllas de fórmula general (4)



5 en la que R^{7-10} pueden ser los mismos o distintos alquilos C_1-C_{10} , arilos C_6-C_{14} , arilalquilos C_7-C_{15} o cicloalquilos C_5-C_6 , preferentemente metilo o arilos C_6-C_{14} , de manera especialmente preferente metilo o fenilo, y X^- puede ser un anión tal como hidróxido, sulfato, hidrogenosulfato, hidrogenocarbonato, carbonato o un haluro, preferentemente cloruro o un alquilato o arilato de fórmula $-OR$, en la que R puede ser un arilo C_6-C_{14} , arilalquilo C_7-C_{15} o cicloalquilo C_5-C_6 , preferentemente fenilo.

Catalizadores especialmente preferentes son cloruro de tetrafenilfosfonio, hidróxido de tetrafenilfosfonio y fenolato de tetrafenilfosfonio, prefiriéndose especialmente fenolato de tetrafenilfosfonio.

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

Otros catalizadores pueden usarse de manera adicional a la sal de onio del tipo mencionado anteriormente como cocatalizador para aumentar la velocidad de la policondensación.

15 A esto pertenecen las sales que actúan de manera alcalina de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como hidróxidos, alcóxidos y arilóxidos de litio, sodio y potasio, preferentemente hidróxidos, alcóxidos o arilóxidos de sodio. Los más preferidos son hidróxido de sodio y fenolato de sodio, así como también la sal de disodio del 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano.

20 Las cantidades de las sales que actúan de manera alcalina de metales alcalinos y metales alcalinotérreos como cocatalizador pueden encontrarse en el intervalo de 1 a 500 ppb, preferentemente de 5 a 300 ppb y lo más preferentemente de 5 a 200 ppb, respectivamente calculadas como sodio y con respecto al policarbonato que va a formarse.

Las sales que actúan de manera alcalina de metales alcalinos y metales alcalinotérreos pueden usarse ya en la preparación de los oligocarbonatos, es decir al inicio de la síntesis, o sin embargo también se mezclan no antes de la policondensación para suprimir las reacciones secundarias indeseadas.

25 Además existe también la posibilidad de añadir cantidades complementarias de catalizadores de onio del mismo tipo o de otro antes de la policondensación.

30 La adición de los catalizadores se realiza en disolución para evitar con la dosificación sobreconcentraciones perjudiciales. Los disolventes son compuestos inherentes del sistema y procedimiento tales como por ejemplo compuestos de dihidroxiarilo, carbonatos de diarilo o compuestos de monohidroxiarilo. Se prefieren especialmente compuestos de monohidroxiarilo, porque es familiar para el experto que los compuestos de dihidroxiarilo y carbonatos de diarilo se modifican y se descomponen fácilmente a temperaturas ya ligeramente elevadas, particularmente con la influencia del catalizador. Con esto se resienten las calidades del policarbonato. En el procedimiento de transesterificación técnicamente importante para la preparación de policarbonato, el compuesto preferido es fenol. Por tanto, fenol es apropiado también ya ineludiblemente porque el catalizador usado preferentemente, fenolato de tetrafenilfosfonio, en la preparación se aísla con fenol como microcristal.

35 Los pesos moleculares ponderados medios de los policarbonatos ascienden generalmente a de 15.000 a 50.000, preferentemente de 17.000 a 40.000, de manera especialmente preferente de 17.000 a 34.000 g/mol, y se determinan mediante CPG frente a una calibración de policarbonato.

40 Los policarbonatos tienen generalmente un contenido extremadamente bajo de cationes y aniones de respectivamente inferior a 60 ppb, preferentemente < 40 ppb y de manera especialmente preferente < 20 ppb (calculado como catión Na), encontrándose como cationes aquéllos de metales alcalinos y alcalinotérreos que pueden proceder por ejemplo como 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 proceder mediante detrimento o corrosión 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.

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

Por tanto se tienen como objetivo las cantidades más bajas que pueden conseguirse sólo mediante el uso de las materias primas más puras. Las materias primas puras de este tipo pueden obtenerse por ejemplo sólo tras procedimientos de purificación tales como recristalización, destilación, reprecipitación con lavados entre otros.

5 El procedimiento según la invención para la preparación de policarbonato según el procedimiento de transesterificación puede planificarse de manera discontinua o también de manera continua. Después de que se encuentren como masa fundida los compuestos de dihidroxiarilo y carbonatos de diarilo, eventualmente con otros compuestos, se inicia la reacción en presencia del catalizador esencial de la invención. El volumen o el peso molecular aumenta con temperaturas crecientes y presiones descendentes en aparatos y dispositivos adecuados mediante la evacuación del compuesto de monohidroxiarilo que se separa hasta que se consiga el estado final pretendido. Mediante la elección de la proporción de compuesto de dihidroxiarilo con respecto a carbonato de diarilo, de la tasa de pérdida del carbonato de diarilo dada mediante la elección del modo de procedimiento o la instalación para la preparación del policarbonato, a través de los vapores desprendidos y eventualmente de compuestos añadidos, tales como por ejemplo de un compuesto de monohidroxiarilo de alto punto de ebullición, se caracterizan los grupos terminales en el tipo y la concentración.

10 Con respecto al tipo y al modo, en qué instalación y según qué modo de procedimiento se realiza el procedimiento, no se da ninguna limitación ni restricción.

15 Además no se da ninguna limitación ni restricción especial con respecto a las temperaturas, las presiones y catalizadores usados para realizar la reacción de transesterificación en masa fundida entre el compuesto de dihidroxiarilo y el carbonato de diarilo, eventualmente también otros reactivos añadidos. Cualquier condición es posible siempre que las temperaturas, presiones y catalizadores seleccionados permitan una transesterificación en masa fundida con la eliminación correspondientemente rápida del compuesto de monohidroxiarilo separado.

20 Las temperaturas por todo el procedimiento ascienden generalmente a de 180 °C a 330 °C a presiones de 1500 kPa, absolutos a 10^{-3} kPa, absolutos.

En la mayoría de los casos se selecciona un modo de procedimiento continuo, porque esto es ventajoso para la calidad del producto.

25 Preferentemente, el procedimiento continuo para la preparación de policarbonatos está caracterizado por que uno o varios compuestos de dihidroxiarilo con el carbonato de diarilo, eventualmente también otros reactivos añadidos usando los catalizadores, tras una condensación previa sin separación del compuesto de monohidroxiarilo formado en varias etapas de reacción- evaporación a continuación de esto entonces a temperaturas gradualmente crecientes y presiones gradualmente descendentes se establece el peso molecular hasta el nivel deseado.

30 Los dispositivos, aparatos y reactores adecuados para las etapas de reacción- evaporación individuales son correspondientemente al transcurso de procedimiento intercambiadores de calor, aparatos de expansión, separadores, columnas, evaporadores, recipientes de agitación y reactores u otros aparatos que pueden adquirirse, que proporcionan el tiempo de permanencia necesario a las temperaturas y presiones seleccionadas. Los dispositivos seleccionados deben permitir la entrada de calor necesaria y deben construirse de modo que ajusten las viscosidades en masa fundida que aumentan continuamente.

35 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 corta posible y las curvaturas de los conductos deberían mantenerse lo más baja posible para evitar tiempos de permanencia innecesariamente prolongados. A este respecto han de considerarse las condiciones previas y exigencias exteriores, es decir las condiciones previas y exigencias técnicas para el montaje de plantas químicas.

40 Para la realización del procedimiento según un modo de procedimiento preferido continuo o bien pueden fundirse los componentes de reacción conjuntamente o sin embargo puede disolverse el compuesto de dihidroxiarilo sólido en la masa fundida de carbonato de diarilo o el carbonato de diarilo sólido en la masa fundida del compuesto de dihidroxiarilo o bien ambas materias primas se unen como masas fundidas, preferentemente directamente de la preparación. Los tiempos de permanencia de las masas fundidas separadas de las materias primas, particularmente los de la masa fundida del compuesto de dihidroxiarilo, se ajustan lo más corto posible. Por el contrario, la mezcla de masas fundidas puede permanecer más tiempo debido al punto de fusión bajo de la mezcla de materias primas en comparación con las materias primas individuales, a temperaturas correspondientemente más bajas sin pérdidas de calidad.

45 Después se disuelve el catalizador, preferentemente en fenol, se mezcla y la masa fundida se calienta hasta la temperatura de reacción. Ésta asciende al inicio del procedimiento técnicamente importante para la preparación de policarbonato a partir de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y carbonato de difenilo a de 180 °C a 220 °C, preferentemente de 190 °C a 210 °C, de manera muy especialmente preferente a 190 °C. Con tiempos de permanencia de 15 a 90 min., preferentemente de 30 a 60 min., se ajusta el equilibrio de reacción sin que se retire el compuesto de hidroxiarilo

formado. La reacción puede conducirse a presión atmosférica, sin embargo por motivos técnicos también a sobrepresión. La presión preferida en instalaciones técnicas asciende a de 200 a 1500 kPa absolutos.

5 La mezcla de masa fundida se expande en una primera cámara de vacío, cuya presión se ajusta hasta de 10 a 40 kPa, preferentemente hasta de 15 a 30 kPa y directamente después se calienta en un dispositivo adecuado a igual presión de nuevo hasta la temperatura de entrada. En el proceso de expansión se evapora el compuesto de hidroxiarilo producido con monómeros aún presentes. Tras un tiempo de permanencia de 5 a 30 min. en un recipiente de decantación eventualmente con trasvase por bomba a igual presión e igual temperatura se expande la mezcla de reacción en una
10 segunda cámara de vacío, cuya presión asciende a de 5 a 20 kPa, preferentemente de 8 a 15 kPa, y directamente después se calienta en un dispositivo adecuado 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 en este caso se evapora el compuesto de hidroxiarilo producido con monómeros aún presentes. Tras un tiempo de permanencia de 5 a 30 min. en un recipiente de decantación, eventualmente con trasvase por 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 a 15 kPa, preferentemente de 5 a 12 kPa, y directamente después 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 en este caso se evapora el compuesto de hidroxiarilo producido con monómeros aún presentes. Tras un tiempo de permanencia de 5 a 20 min. en un recipiente de decantación eventualmente con trasvase por bomba a igual presión y igual temperatura se expande la mezcla de reacción en otra cámara de vacío, cuya presión asciende a de 0,5 a 10 kPa, preferentemente de 1,5 a 10 kPa, de manera especialmente preferente de 2 a 8 kPa, y directamente
20 después 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 en este caso se evapora el compuesto de hidroxiarilo producido 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 en caso de modificación del procedimiento por etapas de manera correspondiente para obtener
25 resultados comparables. La viscosidad relativa del carbonato oligomérico conseguida en estas etapas 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 obtenido se transporta tras un tiempo de permanencia de 5 a 20 min. en un recipiente de decantación eventualmente con trasvase por bomba a igual presión e igual temperatura que en la última etapa de
30 destilación rápida a un reactor de disco o de canasta y se condensa posteriormente a de 250 °C a 310 °C, preferentemente de 250 °C a 290 °C, de manera especialmente preferente de 250 °C a 280 °C, a presiones de 0,1 a 1,5 kPa, preferentemente de 0,2 a 1 kPa, con tiempos de permanencia de 30 a 90 min., preferentemente de 30 a 60 min. 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.

35 La masa fundida que abandona este reactor se lleva en otro reactor de disco o reactor de canasta hasta la viscosidad final deseada o el peso molecular final. 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} a 0,3 kPa, preferentemente de 0,02 a 0,2 kPa, con tiempos de permanencia de 60 a 180 min., preferentemente de 75 a 150 min. 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.

40 La función de los dos reactores de canasta o reactores de disco pueden englobarse también en un reactor de canasta o reactor de disco.

Los vapores desprendidos de todas las etapas de procedimiento se descargan, se acumulan y se procesan directamente. Este procesamiento se realiza por regla general de manera destilativa para conseguir altas purzas de las
45 sustancias recuperadas. Esto puede realizarse por ejemplo según la solicitud de patente alemana n.º 10 100 404. Una recuperación y aislamiento del compuesto de monohidroxiarilo separado en la forma más pura es elemental desde el punto de vista económico y ecológico. El compuesto de monohidroxiarilo puede usarse directamente para la preparación de un compuesto de dihidroxiarilo o de un carbonato de diarilo.

Los reactores de disco o de canasta se caracterizan por que proporcionan a vacío, con altos tiempos de permanencia, en superficie muy grande, que se renueva constantemente. Los reactores de disco o de canasta están configurados
50 geoméricamente de manera correspondiente a las viscosidades en masa fundida 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 husillo tal como se describen en el documento WO A 99/28 370.

Los oligocarbonatos, también de muy bajo peso molecular, y los policarbonatos fabricados se transportan por regla general por medio de bombas de ruedas dentadas, tornillos sin fin de la más diversa forma estructural o bombas

volumétricas de forma estructural especial.

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

10 Adicionalmente puede dotarse el policarbonato obtenido, para la modificación de propiedades, de aditivos y sustancias de adición habituales adicionales (por ejemplo coadyuvantes y sustancias de refuerzo) tras la adición de los inhibidores según la invención. La adición de aditivos y sustancias de adición sirve para la prolongación de la vida útil (por ejemplo estabilizadores frente a la hidrólisis o frente a la degradación), la mejora de la estabilidad de color (por ejemplo estabilizadores térmicos y estabilizadores UV), la simplificación del procesamiento (por ejemplo desmoldeadores, coadyuvantes de flujo), la mejora de las propiedades de uso (por ejemplo agentes antiestáticos), la mejora de la protección contra llamas, la influencia del efecto óptico (por ejemplo colorantes orgánicos, pigmentos) o la adaptación de las propiedades poliméricas de determinadas cargas (modificadores de la resistencia al impacto, minerales finamente divididos, colorantes, harina cuarzo, fibras de vidrio y carbono). Todos pueden combinarse de manera arbitraria para ajustar y conseguir las propiedades deseadas. Tales sustancias de adición y aditivos se describen por ejemplo en "Plastics Additives", R. Gächter y H. Müller, Hanser Publishers 1983.

20 Como estabilizadores térmicos son adecuados preferentemente fosfito de tris-(2,4-di-terc-butilfenilo) (Irgafos 168), bisfosfonito de tetraquis(2,4-di-terc-butilfenil)[1,1bifenil]-4,4'-diilo, fosfato de trisoctilo, propionato de octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo) (Irganox 1076), difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol (Doverphos S-9228), difosfito de bis(2,6-diterc-butil-4-metilfenil)pentaeritritol (ADK STAB PEP-36) o trifenilfosfina. Se usan solos o en mezcla (por ejemplo Irganox B900 o Doverphos S-9228 con Irganox B900 o Irganox 1076).

25 Como agentes de desmoldeo son adecuados preferentemente tetraestearato de pentaeritritol, monoestearato de glicerol, estearato de estearilo o estearato de propanodiol. Se usan solos o en mezcla.

Como agentes fotoprotectores son adecuados preferentemente benzotriazoles, triazinas, benzofenonas, acrilatos de ciano, ésteres de ácido cinámico u oxalanilidas. Se usan solos o en mezcla.

30 Estos aditivos y sustancias de adición pueden añadirse individualmente o en mezclas arbitrarias o varias mezclas diversas de la masa fundida polimérica y concretamente de manera directa en el aislamiento del polímero o sin embargo tras la fusión del granulado en una denominada etapa de combinación.

A este respecto pueden añadirse los aditivos y sustancias de adición o sus mezclas como sólido, o sea como polvo, o como masa fundida de la masa fundida polimérica. Otro tipo de dosificación es el uso de mezclas maestras o mezclas de mezclas maestras de los aditivos o mezclas de aditivos.

35 La adición de estas sustancias se realiza preferentemente en unidades convencionales para obtener policarbonato acabado, sin embargo puede realizarse, según en cada caso las exigencias, también en otra etapa en el procedimiento de preparación del policarbonato.

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.

40 Además pueden añadirse inhibidores (agentes de extinción) para la desactivación de restos de catalizador de la masa fundida polimérica en forma pura, disueltos en un disolvente inerte o como mezcla maestra. Como inhibidores son adecuados componentes de ácido tales como ácidos de Lewis o Brønsted o ésteres de ácidos fuertes. El valor de pKa del inhibidor no debería ser mayor que 5, preferentemente menor que 3. El componente de ácido se añade o sus ésteres se añaden para desactivar la mezcla de reacción, o sea para interrumpir la reacción en el caso ideal. El componente de ácido se añade en concentraciones de < 20 ppm, preferentemente < 10 ppm, de manera especialmente preferente < 5 ppm y de manera muy especialmente preferente < 2,5 ppm. Tras alcanzar el peso molecular deseado, la cantidad de P detectable se encuentra en el intervalo de 1 ppm. Las cantidades molares de inhibidor que van a usarse según la invención se encuentran, sin embargo, por debajo de las cantidades residuales molares de catalizador que van a aceptarse a partir del valor de P.

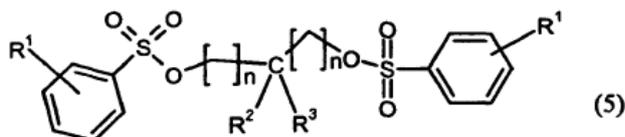
50 Ejemplos de componentes de ácido adecuados son: ácido orto-fosfórico, ácido fosforoso, ácido pirofosfórico, ácido hipofosforoso, ácidos polifosfóricos, ácido bencenofosfónico, hidrogenofosfato de sodio, ácido bórico, ácidos arilborónicos, ácido clorhídrico (cloruro de hidrógeno), ácido sulfúrico, ácido ascórbico, ácido oxálico, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido fórmico, ácido acético, ácido adipico, ácido cítrico, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico,

ácido dodecylbencenosulfónico y todos otros ácidos bencenosulfónicos sustituidos con fenilo, ácido nítrico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido esteárico y otros ácidos grasos, cloruros de ácido tales como éster fenílico del ácido clorofórmico, cloruro de ácido esteárico, acetoxi-BP-A, cloruro de benzoilo así como ésteres, semiésteres y ésteres con puente de los ácidos mencionados anteriormente tales como por ejemplo ésteres del ácido toluenosulfónico, 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 fosfato de tri-iso-octilo, Ultranox® 640 y BDP (oligómero de difosfato de bisfenol).

Preferentemente se tienen en cuenta, a este respecto, ácido orto-fosfórico, ácidos fosforosos, ácido P pirofosfórico, ácido hipofosfónico, ácidos polifosfóricos, ácido bencenofosfónico, hidrogenofosfato de sodio, ácido bórico, ácidos arilborónicos, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido dodecylbencenosulfónico y todos otros ácidos bencenosulfónicos sustituidos con fenilo, cloruros de ácido tales como éster fenílico del ácido clorofórmico, cloruro del ácido esteárico, acetoxi-BP-A, cloruro de benzoilo así como ésteres, semiésteres y ésteres con puente de los ácidos mencionados anteriormente tales como por ejemplo ésteres del ácido toluenosulfónico, ésteres del ácido fosfórico, ésteres del ácido fosforoso, ésteres del ácido fosfónico, ésteres del ácido bórico, ésteres del ácido arilborónico y otros componentes que generan ácido con la influencia del agua tales como fosfato de tri-iso-octilo, Ultranox® 640 y BDP.

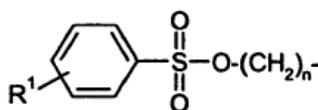
Inhibidores preferentemente adecuados son ésteres de puentes de ácidos orgánicos que contienen azufre seleccionados de al menos un compuesto

a) de fórmula (5)



en la que

R¹ independientemente representa hidrógeno o representa alquilo C₁-C₂₀, preferentemente representa alquilo C₁-C₈, de manera especialmente preferente representa alquilo C₁-C₆ no sustituido, de manera muy especialmente preferente representa alquilo C₁-C₄, pudiendo estar sustituido alquilo con halógeno, particularmente representa hidrógeno o metilo, R² y R³ independientemente entre sí representa hidrógeno, o representan alquilo C₁-C₆, alquil(C₄-C₃₀)-carbonilo, preferentemente alquilo C₁-C₄, alquil(C₆-C₂₅)-carboxilo, de manera especialmente preferente representan alquil(C₈-C₂₀)carboxilo, particularmente representan hidrógeno, alquil(C₁₇)carboxilo o alquil(C₁₅)carboxilo o representan el resto



en el que

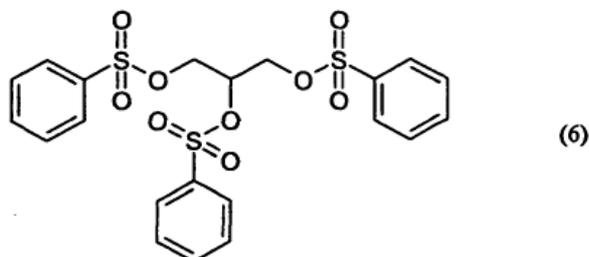
R¹ tiene el significado mencionado anteriormente,

n representa un número entero de 0 a 8, preferentemente de 0 a 6, particularmente 0, 1 ó 2.

De manera especialmente preferente se tienen en cuenta ácido orto-fosfórico, ácido pirofosfórico, ácidos polifosfóricos, ácido bencenofosfónico, ácido benzoico, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido dodecylbencenosulfónico y todos otros ácidos bencenosulfónicos sustituidos con fenilo así como ésteres, semiésteres y ésteres de puente de los ácidos mencionados anteriormente tales como por ejemplo ésteres del ácido toluenosulfónico, ésteres del ácido fosfórico, ésteres del ácido fosforoso, ésteres del ácido fosfónico y otros componentes que generan ácido con la influencia del agua tales como fosfato de tri-iso-octilo, Ultranox® 640 y BDP.

De manera muy especialmente preferente se tienen en cuenta ácido orto-fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido dodecylbencenosulfónico y todos otros ácidos bencenosulfónicos sustituidos con fenilo así como ésteres, semiésteres y ésteres de puente de los ácidos mencionados anteriormente tales como por ejemplo ésteres del ácido toluenosulfónico y ésteres del ácido fosfórico.

Se prefiere muy especialmente el siguiente inhibidor de fórmula (6):



La dosificación de los componentes ácidos puede realizarse en forma sólida, líquida o gaseosa. En un modo de procedimiento preferente se mezcla homogéneamente el componente ácido continuamente en el flujo de producto que va liberarse de los monómeros en el proceso de preparación directamente tras alcanzar el peso molecular final pretendido, para empezar inmediatamente después con la evaporación de los monómeros residuales. En un modo de procedimiento especialmente preferente se realiza la adición de aditivos para la mejora de propiedades de producto individuales después de la dosificación de ácido y la reducción en monómeros individuales y no se une con la etapa de la reducción de monómeros residuales, porque con frecuencia se usan aditivos que en vacío, que es indispensable para la reducción de los monómeros residuales, son volátiles y entonces pueden ajustarse mal en las concentraciones necesarias en el polímero.

Preferentemente se añaden los componentes ácidos en forma líquida. Dado que las cantidades que van a dosificarse son muy bajas, se usan preferentemente disoluciones de los componentes ácidos.

Disolventes adecuados son aquéllos que no interfieren en el procedimiento, son químicamente inertes y se evaporan rápidamente.

Como disolventes 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). Preferentemente se seleccionan aquellos compuestos que se producen en los respectivos procedimientos. Los restos que quedan eventualmente no reducen la calidad, según en cada caso el perfil de requerimientos del producto que va a fabricarse.

Son disolventes, además de agua, alcanos, cicloalcanos y compuestos aromáticos que también pueden estar sustituidos. Los sustituyentes pueden ser restos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos en distinta combinación así como halógenos o un grupo hidroxilo. Heteroátomos tales como por ejemplo oxígeno, pueden ser también miembros de puente entre restos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, pudiendo ser los restos iguales o distintos. Otros disolventes pueden ser también cetonas y ésteres de ácidos orgánicos así como carbonatos cíclicos.

Son ejemplos, además de agua, n-pentano, n-hexano, n-heptano y sus isómeros, ciclohexano, tolueno y xileno, cloruro de metileno, cloruro de etilo, cloruro de etileno, clorobenceno, metanol, etanol, propanol, butanol y sus isómeros, fenol, o-, m- y p-cresol, dietiléter, dimetilcetona, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, éster etílico del ácido acético, carbonato de etileno y carbonato de propileno.

Preferentemente son adecuados para el procedimiento de policarbonato agua, fenol, carbonato de propileno, carbonato de etileno y tolueno.

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

Para el mezclado eficaz del inhibidor son adecuada las mezcladoras estáticas u otras mezcladoras que conducen a un mezclado homogéneo, tales como por ejemplo las prensas extrusoras.

Los policarbonatos según la invención pueden someterse tras la desactivación previa o simultánea (extinción) de restos de catalizadores a una desgasificación residual de monómeros (por ejemplo carbonato de difenilo, fenol, BPA) y oligómeros cortos así como anillos pequeños. Esto puede alcanzarse con o sin gas portador, por ejemplo nitrógeno, en el último reactor o una unidad de desgasificación conectada posteriormente.

Son también objeto de la presente solicitud materiales extruidos y cuerpos moldeados, particularmente aquéllos para su uso en zonas transparentes que pueden obtenerse a partir de las composiciones según la invención.

Pueden ser campos de aplicación: discos de seguridad, viseras de cascos, láminas, cuerpos de soplado tales como entre otros botellas de agua, placas transparentes, tales como placas macizas o particularmente placas de cámara hueca, por ejemplo para cubrir edificios tales como estaciones de tren, invernaderos e instalaciones de iluminación,

carcasas de semáforos o señales de tráfico, espumas con superficie abierta o cerrada eventualmente imprimible, hilos y alambres (véase también el documento DE-A 11 37 167), aplicaciones técnicas de luz, eventualmente usando fibras de vidrio para aplicaciones en zona translúcida, aplicaciones translúcidas con un contenido de sulfato de bario y o dióxido de titanio y u óxido de zirconio o cauchos de acrilato orgánicos poliméricos (documentos EP-A 0 634 445, EP-A 0 269 324) para la preparación de piezas moldeadas transparentes y que dispersan la luz, piezas moldeadas por inyección de precisión, tales como soportes, por ejemplo soportes de lentes; en este caso se usan eventualmente policarbonatos con fibras de vidrio y un contenido eventualmente adicional del 1-10 % en peso de disulfuro de molibdeno (con respecto a toda la masa moldeada), piezas de aparatos ópticos, particularmente lentes para cámaras de foto y vídeo (documento DE-A 27 01 173), soportes de transmisión de luz, particularmente cables conductores de luz (documento EP-A 0 089 801) y guías de iluminación, sustancias electroaislantes para conductores eléctricos y para cajas del tomacorriente y conectadores enchufables así como condensadores, carcasas de teléfonos móviles, dispositivos de interfaz de red, carcasas para discos duros y sistemas de almacenamiento de datos, materiales de soporte para fotoconductores orgánicos, focos, bombillas de faro, discos de luz difusa o lentes internas, aplicaciones médicas tales como oxigenadores, dializadores, aplicaciones alimentarias, tales como botellas, vajillas y moldes para chocolate, aplicaciones en el sector automovilístico, tales como acristalamientos o en forma de combinaciones con ABS como parachoques, artículos deportivos tales como barras de slalom, hebillas de botas de esquí, artículos domésticos, tales como fregaderos, lavabos, buzones, carcasas, tales como cajas de distribución eléctrica, carcasas para aparatos eléctricos tales como cepillos de dientes, secadores, máquinas de café, máquinas-herramientas, tales como perforadoras, fresadoras, cepilladoras y sierras, ventanillas de lavadoras, gafas protectoras, gafas de sol, gafas correctoras o sus lentes, cubiertas de lámparas, láminas de embalaje, cajas para chip, soportes para chip, cajas para obleas de Si y otras aplicaciones tales como puertas de establo o jaulas para animales.

Ejemplos

- La viscosidad de disolución relativa η_{rel} , denominada también η_{rel} , se determinó en diclorometano a una concentración de 5 g/l a 25 °C con un viscosímetro Ubbelohde.
- El contenido en OH fenólico se obtuvo mediante medición IR. Para este fin se midió una medición diferencial de una disolución de 2 g de polímero en 50 ml de diclorometano con respecto a diclorometano puro y se determinó la diferencia de extinción a 3582 cm^{-1} .
- El comportamiento de flujo (viscosidad de masa fundida) de las masas fundidas poliméricas se determina a diferentes temperaturas en un reómetro capilar según la norma ISO 11443. Las muestras de policarbonato se secan para este fin previamente durante la noche a 130 °C. En los ejemplos están indicadas respectivamente las velocidades de cizallamiento en s⁻¹.
- La muestra se disuelve con cloruro de metileno. Mediante la adición de acetona se precipita la parte predominante del polímero. Las partes sin disolver se separan por filtración, el filtrado se concentra hasta sequedad. El residuo seco se disuelve con THF y los oligómeros se determinan con HPLC con detección UV.
- Determinación de las estructuras de transposición (I a IV):
- La muestra de policarbonato se saponifica con metilato de sodio con reflujo. La disolución de saponificación se acidifica y se concentra hasta sequedad. El residuo seco se disuelve con acetonitrilo y los compuestos fenólicos (Ia a IVa) se determinan con HPLC con detección UV.
- La composición de policarbonato PC1 se preparó en un procedimiento de masa fundida tal como sigue.
- Desde un recipiente se bombean 8.600 kg/h de mezcla de masa fundida, compuesta por 4.425 kg de carbonato de difenilo/h (20.658 mol/h) y 4.175 kg de bisfenol A/h (18.287 mol/h), con la adición de 0,52 kg del aducto fenólico de fenolato de tetrafenilfosfonio con el 65,5 % de fenolato de tetrafenilfosfonio/h (0,786 mol/h; que son el 0,0043 % en mol) disueltos en 4,5 kg de fenol/h mediante un intercambiador de calor, se calientan hasta 190 °C y se conducen a través de una columna de permanencia a 1200 kPa y 190 °C. El tiempo de permanencia promedio asciende a 50 minutos.
- La masa fundida se conduce entonces a través de una válvula de expansión en un separador que se encuentra por debajo de 20 kPa. La masa fundida que fluye se calienta en un evaporador molecular por gravedad, que se encuentra igualmente por debajo de 20 kPa, de nuevo hasta 190 °C y se recoge en un recipiente. Tras un tiempo de permanencia de 20 minutos se bombea la masa fundida en las siguientes tres etapas construidas del mismo modo. Las condiciones en la 2^o/3^o/4^o etapa son 10/7,4/4 kPa; 220 °C/225 °C/273 °C y 20/10/10 minutos. El oligómero producido tiene una viscosidad relativa de 1,08. Todos los vapores desprendidos se conducen a través de regulaciones de presión en una columna que se encuentra a vacío y se descargan como condensados.

ES 2 394 418 T3

Después se condensa el oligómero en un reactor de disco siguiente a 290 °C y 0,07 kPa con un tiempo de permanencia de 120 minutos para dar un producto de peso molecular superior. La viscosidad relativa asciende a 1,257. Los vapores desprendidos se condensan.

Los vapores desprendidos se condensan en la instalación de vacío y detrás de ésta.

- 5 Las composiciones de policarbonato PC3, PC5 y PC7 se preparan de manera análoga a PC1, adaptándose la proporción de BPA con respecto a DPC de modo que se obtienen las viscosidades, eta rel., más altas.

PC2, PC4, PC6 y PC8 representan ejemplos comparativos en los que las composiciones de policarbonato se obtuvieron según el procedimiento de interfase.

- 10 En la siguiente tabla 1 están reproducidos los datos de las composiciones de policarbonato preparadas según los experimentos citados anteriormente, incluyendo las proporciones de oligómeros y de estructura de transposición determinadas así como die heterogeneidad U:

Tabla 1:

Tipo		PC1	PC2 comp.	PC3	PC4 comp.	PC5	PC6 comp.	PC7	PC8 comp.
eta rel		1,257	1,255	1,282	1,285	1,295	1,293	1,317	1,323
Mn		10622	9386	11621	10141	12322		11489	12825
Mw		24219	23664	27156	26084	28752		31348	36983
U		1,28	1,52	1,34	1,57	1,33		1,73	1,88
Estructuras de transposición									
Ia	ppm	91	<5	363	<5	298	<5	375	<5
Ila	ppm	13	<5	56	<5	35	<5	50	<5
Illa	ppm	<5	<5	17	<5	12	<5	15	<5
IVa	ppm	14	<5	255	<5	103	<5	170	<5
Distribución de oligómeros tipo V – IX									
V n=1 a 6 total	%	0,290	0,003	0,230	0,010	0,200	0,060	0,220	0,053
VI n=1 a 6 total	%	0,042	0,008	0,034	0,009	0,034	0,009	0,042	0,008
VII n=1 a 6 total	%	0,680	0,009	0,560	0,071	0,590	1,030	0,430	0,860
Ciclos X n=2 a 6 total	%	0,610	1,140	0,570	1,180	0,620	1,270	0,630	1,440
VIII n=1 a 4 total	%	<0,001	0,84	<0,001	0,74	<0,001	0,042	<0,001	0,027
IX total	%	<0,001	0,038	<0,001	0,02	<0,001	0,001	<0,001	<0,001
Oligómeros totales	%	1,63	2,03	1,39	2,04	1,44	2,41	1,32	2,39
Viscosidad de masa fundida 280 °C									

ES 2 394 418 T3

(continuación)

50	Pas			744	742	883	925	1334	1542
100	Pas	413	468	718	737	837	898	1247	1456
200	Pas	402	467	670	711	766	839	1085	1310
500	Pas	356	417	554	593	617	676	813	951
1000	Pas	300	338	425	450	462	499	577	645
1500	Pas	256	283	345	362	370	396	490	500
5000	Pas	129	137	158	164	168	175	250	219
Viscosidad de masa fundida 300 °C									
50	Pas				412	-	-	653	752
100	Pas			359	401	436	470	617	731
200	Pas	204	244	348	397	427	459	566	672
500	Pas	198	232	309	356	370	403	467	531
1000	Pas	178	205	263	300	305	330	371	448
1500	Pas	163	183	227	258	259	277	312	365
5000	Pas	97	104	121	131	131	136	165	167
Viscosidad de masa fundida 320 °C									
50	Pas					-	-		
100	Pas				223	-	-	304	415
200	Pas	128	132	190	221	238	262	295	395
500	Pas	126	130	178	213	223	246	263	357
1000	Pas	119	123	163	191	193	216	216	301
1500	Pas	112	115	148	173	167	192	194	266
5000	Pas	70	76	91	102	100	108	112	137
Viscosidad de masa fundida 340 °C									
50	Pas					-	-		
100	Pas					-	-		
200	Pas			118	136	129	145	177	277
500	Pas	64	80	113	128	126	142	166	257
1000	Pas	64	79	106	122	117	133	148	224
1500	Pas	62	77	98	115	108	123	136	200

(continuación)

5000	Pas	52	58	68	78	74	82	80	112
Espirales de flujo	cm	26,5	25	25,5	25	26	25	22	20

5 Se distingue de la tabla 1 que los PC1, PC3, PC5 y PC7 que contienen oligómeros y estructuras de transposición multifuncionales con viscosidades de disolución comparables incluso con altas velocidades de cizallamiento muestran respectivamente viscosidades de masa fundida más bajas, o sea mejor comportamiento de flujo y con ello comportamientos de procesamiento mejorados en el procedimiento de moldeo por inyección, que los productos comparativos sin estas estructuras. Este efecto se observa igualmente en la medición por medio de las espirales de flujo. Esto es sorprendente dado que las estructuras de transposición con funcionalidad superior conducen normalmente a ramificación y con ello a viscosidades de masa fundida superiores.

10 Además, la heterogeneidad de estos productos es significativamente más baja en comparación con los policarbonatos comparativos PC2, PC4, PC6 y PC8 a pesar de las estructuras de transposición multifuncionales (ramificaciones), es decir se proporciona una distribución de peso molecular más estrecha.

En todos los casos, los policarbonatos PC1, PC3, PC5 y PC7 según la invención presentan proporciones de ciclos claramente más bajas que los correspondientes ejemplos comparativos PC2, PC4, PC6 y PC8. A pesar de esto se halla respectivamente un comportamiento de flujo mejor de los policarbonatos según la invención.

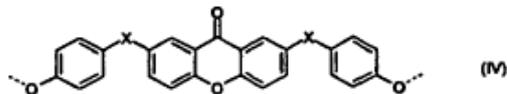
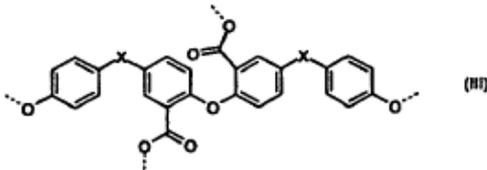
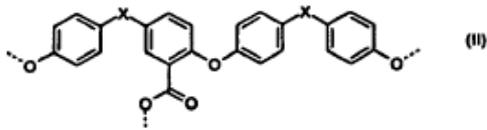
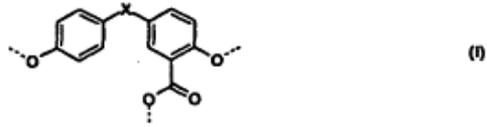
15 Sorprendentemente se halló que el procedimiento proporciona una cantidad de ciclos casi constante y más baja, mientras que los ejemplos comparativos con viscosidad creciente presentan proporciones de ciclos superiores.

Adicionalmente, los policarbonatos según la invención presentan, a pesar de que existen estructuras de transposición multifuncionales (ramificaciones), una distribución del peso molecular significativamente más estrecha (heterogeneidad U más pequeña).

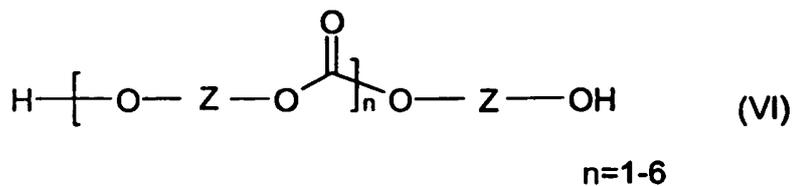
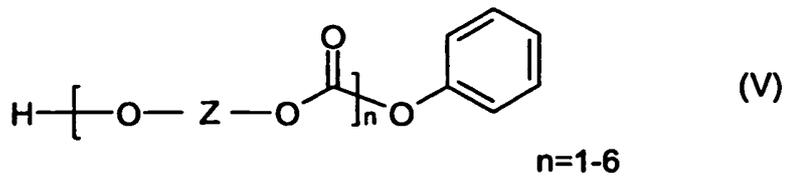
20

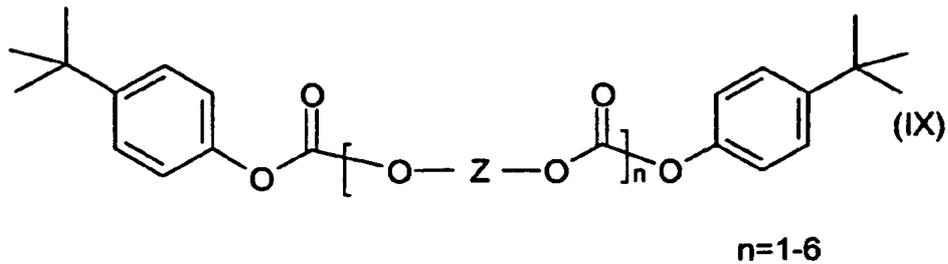
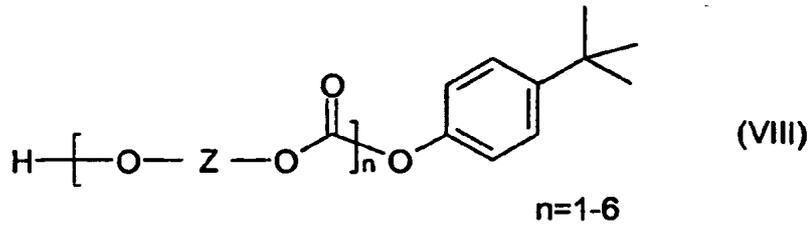
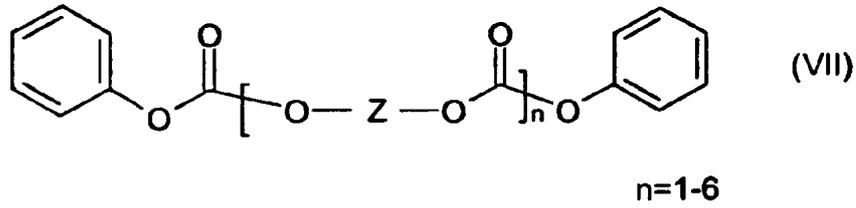
REIVINDICACIONES

1. Policarbonato con una o varias estructuras de fórmulas generales (I) a (IV)

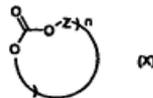


5 en las que los anillos de fenilo independientemente entre sí pueden estar sustituidos una o dos veces con alquilo C₁-C₈, halógeno tal como cloro o bromo y X tiene el significado indicado en la fórmula (1a), en el que la cantidad de las unidades estructurales (I) a (IV) asciende en total a de 50 a 900 ppm, con respecto al policarbonato subyacente, que contiene adicionalmente en total oligómeros lineales y cíclicos en una cantidad del 0,1 % al 2 % en peso con respecto a la composición total, siendo
10 los oligómeros lineales aquéllos de fórmula (V) a (IX)

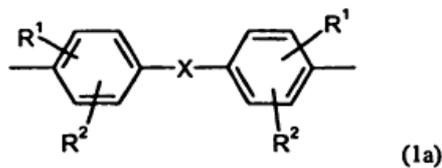




en los que la cantidad de estructuras (VIII) y (IX) asciende a menos del 0,001 % en peso, y los oligómeros cíclicos son aquéllos de fórmula general (X)



- 5 en la que
n es un número entero de 2 a 6 y Z representa un resto de fórmula (1a)



- 10 en la que
R¹ y R² independientemente entre sí representan H, alquilo C₁-C₈, y
X representa un enlace sencillo, alquileno C₁ a C₆, alquilideno C₂ a C₅ o cicloalquilideno C₅ a C₆, que puede estar sustituido con alquilo C₁ a C₆.

2. Policarbonato según la reivindicación 1, en el que la cantidad del compuesto de fórmula (I) asciende a de 50 a 800 ppm, de fórmula (II) a de 0 a 100 ppm, de fórmula (III) a de 0 a 100 ppm y de fórmula (IV) a de 0 a 300 ppm.

3. Policarbonato según la reivindicación 1, presentando el policarbonato la siguiente heterogeneidad:

- para PC con un peso molecular promedio (promedio en peso) de 18.000 a 22.000 g/mol U asciende a de 1,08 a 1,18,
para PC con un peso molecular promedio (promedio en peso) de más de 22.000 a 26.000 g/mol U asciende a de 1,18 a 1,60,
5 para PC con un peso molecular promedio (promedio en peso) de más de 26.000 a 30.000 g/mol U asciende a de 1,25 a 1,65
para PC con un peso molecular promedio (promedio en peso) de más de 30.000 g/mol, preferentemente inferior a 50.000 g/mol U asciende a de 1,50 a 1,95.
4. Policarbonato según la reivindicación 3, en el que la heterogeneidad es tal como sigue:
- 10 para PC con un peso molecular promedio (promedio en peso) de 18.000 a 22.000 g/mol U asciende a de 1,10 a 1,16,
para PC con un peso molecular promedio (promedio en peso) de más de 22.000 a 26.000 g/mol U asciende a de 1,20 a 1,50,
15 para PC con un peso molecular promedio (promedio en peso) de más de 26.000 a 30.000 g/mol U asciende a de 1,25 a 1,50,
para PC con un peso molecular promedio (promedio en peso) de más de 30.000 g/mol, preferentemente inferior a 50.000 g/mol U asciende a de 1,55 a 1,85.
5. Policarbonato según la reivindicación 1, en el que Z se deriva de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano y 4,4'-dihidroxidifenilo y X en fórmulas (I) a (IV) representa un enlace sencillo, isopropilideno o 20 3,3,5-trimetilciclohexilo.
6. Uso de policarbonatos según la reivindicación 1 para la fabricación de materiales extruidos y cuerpos moldeados.
7. Materiales extruidos y cuerpos moldeados, que pueden obtenerse a partir de policarbonatos según la reivindicación 1.
8. Uso de policarbonatos según la reivindicación 1 para la preparación de combinaciones.