

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 802**

51 Int. Cl.:

**C08G 64/06** (2006.01)

**C08L 69/00** (2006.01)

**C08G 64/00** (2006.01)

**C08G 64/04** (2006.01)

**C08G 64/20** (2006.01)

**C08G 64/30** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2009 E 09714130 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2012 EP 2250210**

54 Título: **Policarbonatos con oligómeros cíclicos y comportamiento de fluencia mejorado**

30 Prioridad:

**29.02.2008 DE 102008011903**

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

**15.02.2013**

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 2 395 802 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 oligómeros cíclicos y comportamiento de fluencia mejorado

5 Son objeto de esta invención composiciones con propiedades reológicas y eléctricas mejoradas basadas en policarbonato con estructuras de transposición y contenido reducido de oligómeros cíclicos así como cuerpos de moldeo y productos extruidos de estas composiciones de policarbonato.

El procedimiento para la síntesis de policarbonatos es generalmente conocido y está descrito en numerosas publicaciones.

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

10 Básicamente la preparación de oligo- o policarbonatos aromáticos por el procedimiento de transesterificación en masa fundida es conocido por la literatura y está descrito anteriormente por ejemplo en la Enciclopedia 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 5,340,905 y US-A 5,399,659.

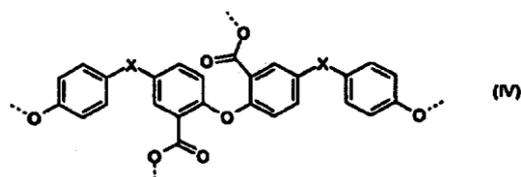
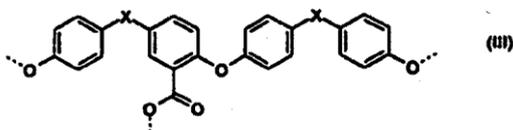
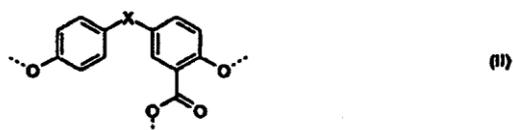
15 Es un inconveniente de los policarbonatos que se obtienen por el procedimiento de interfase que se forman proporciones significativas de oligómeros cíclicos como productos secundarios. Como aquí se trata de un proceso controlado cinéticamente esto, naturalmente, no puede evitarse completamente. Los componentes cíclicos que se forman actúan negativamente sobre el perfil de propiedades reológicas y eléctricas de los policarbonatos. El documento EP-A 0953605 describe una mejora de la fluencia de las composiciones de policarbonato con la enseñanza para tratar de elevar la proporción de ciclos.

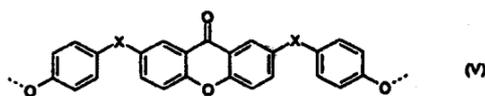
20 Sorprendentemente se ha encontrado ahora que las composiciones de policarbonato no presentan estos inconvenientes en la misma medida y al mismo tiempo cuentan con viscosidades en estado fundido más bajas, es decir muestran mejor comportamiento de fluencia y con ello un comportamiento de procesamiento en la fundición inyectada mejorado así como propiedades eléctricas mejoradas, preferiblemente un mejor aislamiento, si el contenido de oligómeros cíclicos se reduce y además están presentes estructuras de transesterificación que se forman a partir de

25 estructuras de carbonato. Esto es tanto más sorprendente en tanto que es conocido que contenidos de oligómeros elevados y no reducidos conducen a la mejora de la fluencia (v. el documento EP-A 0953605). Además las estructuras de transposición polifuncionales conducen a ramificaciones que normalmente conducen a un incremento de la viscosidad en estado fundido y con ello a una peor fluencia. El efecto conforme a la invención no era de esperar por consiguiente para el técnico en la materia.

30 Son por consiguiente objeto de la presente invención

Policarbonatos con una o varias estructuras de las fórmulas generales (II) a (V)





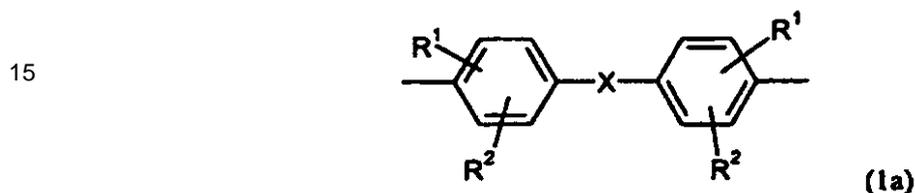
5 en las que los anillos de fenilo pueden estar substituidos independientemente entre sí una o dos veces con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, halógeno como cloro o bromo, preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, especialmente metilo y X tiene el significado en la fórmula (1a), ascendiendo la cantidad de las unidades estructurales (II) a (V) en suma a 50 a 1210 ppm referida al policarbonato de base,

que contienen de 0,3 a 1% en peso referido a toda la composición de oligómeros cíclicos de fórmula general (I)



en las que los ciclos contenidos presentan en más de 95% tamaños de anillo de n = 2 - 6 y

Z representa un resto de fórmula (1a)



en la que

20 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente entre sí H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, preferiblemente H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, con especial preferencia hidrógeno o metilo, y

X representa un enlace sencillo, alquileno C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, alquilideno C<sub>2</sub> a C<sub>5</sub> o cicloalquilideno C<sub>5</sub> a C<sub>6</sub>, que puede estar substituido con alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, preferiblemente metilo o etilo.

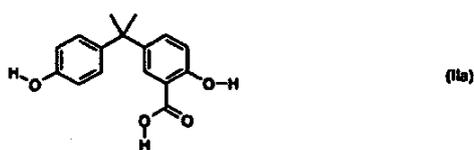
25 En el marco de las presentes solicitudes las unidades estructurales de las fórmulas (II) a (V) se designan también simplificando estructuras de transposición. Las unidades estructurales son derivadas y resultan del difenol o mezcla de difenoles utilizados para la preparación del policarbonato. Así, p.ej en el caso del bisfenol A como difenol los anillos de fenilo de las estructuras de transposición están sin substituir.

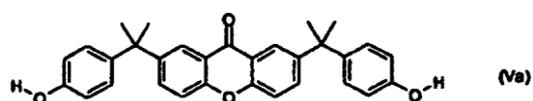
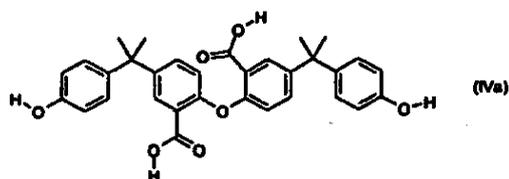
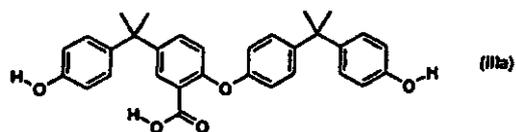
Los oligómeros cíclicos de la fórmula general (I) contenidos en las composiciones de policarbonato conforme a la invención están contenidos en cantidades de 0,3 a 1% en peso.

30 Substancialmente, es decir en más del 95%, los ciclos contenidos tienen tamaños de anillo con n = 2 a 6. Preferiblemente se presentan tamaños de anillo con n = 3 y/o n = 4, con especial preferencia n = 3 con la mayor frecuencia.

Las estructuras de transposición definidas anteriormente se presentan en distintas cantidades y relaciones entre sí. Su cantidad puede determinarse por saponificación total de la composición de policarbonato.

35 En la degradación con fines analíticos se forman los productos de degradación de bajo peso molecular característicos de la respectiva estructura de transposición de las fórmulas (IIa) a (Va), a modo de ejemplo para bisfenol A como difenol, es decir X es isopropilideno, cuya cantidad se determina mediante HPLC.





Típicamente la cantidad del compuesto de fórmula (II) o (IIa) liberado de este modo asciende a 50 a 800 ppm, preferiblemente a 70 a 750 ppm, con especial preferencia a 100 a 700 ppm y con muy especial preferencia a 100 a 600 ppm.

Típicamente la cantidad del compuesto de fórmula (III) o (IIIa) liberado de este modo asciende a 0 (por debajo del límite de detección de < 5 ppm) a 100 ppm, preferiblemente a 0 a 80 ppm, con especial preferencia a 0 a 70 ppm y con muy especial preferencia a 0 a 60 ppm.

Típicamente la cantidad del compuesto de fórmula (IV) o (IVa) liberado de este modo asciende a 0 (por debajo del límite de detección de < 5 ppm) a 60 ppm, preferiblemente a 0 a 50 ppm, con especial preferencia a 0 a 40 ppm y con muy especial preferencia a 15 a 30 ppm.

Típicamente la cantidad del compuesto de fórmula (V) o (Va) liberado de este modo asciende a 0 (por debajo del límite de detección de < 5 ppm) a 250 ppm, preferiblemente a 5 a 200 ppm, con especial preferencia a 5 a 180 ppm y con muy especial preferencia a 10 a 150 ppm.

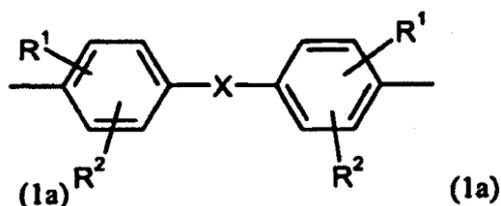
Para la preparación de las composiciones conforme a la invención que contienen las estructuras de transposición esenciales en la invención y un contenido reducido de carbonatos cíclicos, se transesterifican en masa fundida compuestos dihidroxílicos aromáticos con diésteres de ácido carbónico con ayuda de determinados catalizadores y dado el caso otros aditivos.

Las composiciones de policarbonato conforme a la invención con contenidos de carbonatos cíclicos reducidos y estructuras de transposición se preparan conforme al procedimiento de transesterificación en masa fundida de compuestos dihidroxílicos aromáticos con diésteres de ácido carbónico en presencia de sales de amonio y fosfonio como catalizadores.

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



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



en la que

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente entre sí H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, preferiblemente H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, con especial preferencia hidrógeno o metilo, y

X representa un enlace sencillo, alquileo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, alquilideno C<sub>2</sub> a C<sub>5</sub> o cicloalquilideno C<sub>5</sub> a C<sub>6</sub>, que puede estar substituido con alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, preferiblemente metilo o etilo.

- 5 Preferiblemente X representa un enlace sencillo, metileno, isopropilideno, ciclohexilideno o 3,3,5-trimetilciclohexilideno, con especial preferencia isopropilideno o 3,3,5-trimetilciclohexilideno.

Son ejemplos de tales compuestos dihidroxiarílicos: dihidroxibencenos, dihidroxidifenilos, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos, así como sus compuestos alquilados en el núcleo.

- 10 Los compuestos dihidroxiarílicos son generalmente conocidos o pueden prepararse por procedimientos generalmente conocidos (p.ej. documentos WO 2006/072344, EP-A 1609818 y la literatura allí citada).

Son difenoles de fórmula (1) preferidos: 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y 4,4'-dihidroxidifenilo.

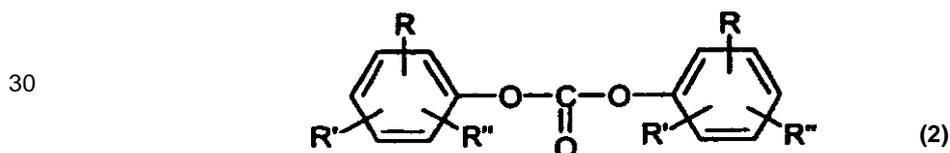
- 15 Pueden utilizarse tanto un compuesto dihidroxílico con formación de homopolicarbonatos como también distintos compuestos dihidroxílicos con formación de copolicarbonatos. Lo último es entonces de especial importancia cuando deban prepararse productos con combinaciones de propiedades especiales.

En lugar de los compuestos dihidroxílicos monómeros pueden utilizarse también como compuesto de partida oligocarbonatos predominantemente finalizados con grupos terminales OH.

- 20 Los compuestos dihidroxiarílicos pueden utilizarse también con contenidos residuales de los compuestos monohidroxiarílicos a partir de los que se prepararon o los oligocarbonatos de bajo peso molecular que se disociaron en la preparación de los oligómeros. Los contenidos residuales de los compuestos monohidroxiarílicos monoméricos pueden ascender a hasta un 20%, preferiblemente un 10%, con especial preferencia hasta un 5% y con muy especial preferencia hasta un 2% (v. p.ej. el documento EP-A 1 240 232).

- 25 Los compuestos dihidroxiarílicos utilizados, como también todas las otras materias primas, productos químicos y coadyuvantes añadidos para la síntesis, pueden estar contaminados con las impurezas provenientes de su propia síntesis, manipulación y almacenamiento, aunque es deseable y objetivo trabajar con las materias primas, productos químicos y coadyuvantes más limpios posible.

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



- 35 en la que R, R' y R'' representan independientemente entre sí de forma igual o distinta hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>34</sub> dado el caso ramificado, alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>34</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>34</sub>, R además también puede significar -COO-R''', en donde R''' representa hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>34</sub> dado el caso ramificado, alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>34</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>34</sub>.

Tales carbonatos de diarilo están descritos por ejemplo en el documento EP-A 1 609 818. Son compuestos diarílicos preferidos carbonato de difenilo, carbonato de 4-terc-butilfenilo-fenilo, carbonato de di-(4-terc-butilfenilo), carbonato de bifenil-4-ilo-fenilo, carbonato de di-(bifenil-4-ilo), carbonato de 4-(1-metil-1-feniletíl)-fenilo-fenilo y carbonato de di-[4-(1-metil-1-feniletíl)-fenilo].

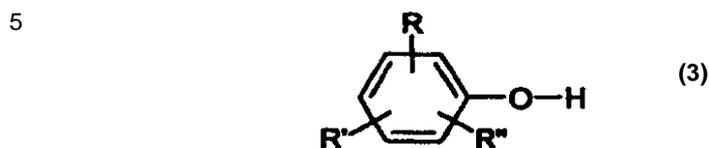
- 40 Es especialmente preferido el carbonato de difenilo.

Los carbonatos de diarilo pueden utilizarse también con contenidos residuales de los compuestos monohidroxiarílicos a partir de los que se prepararon. Los contenidos residuales de los compuestos monohidroxiarílicos pueden ascender a hasta un 20%, preferiblemente un 10%, con especial preferencia hasta un 5% y con muy especial preferencia hasta un 2%.

- 45 Referido al compuesto dihidroxiarílico los carbonatos de diarilo se utilizan en general con 1,02 a 1,30 mol, preferiblemente con 1,04 a 1,25 mol, con especial preferencia con 1,06 a 1,22, con muy especial preferencia con 1,06 a 1,20 mol por mol de compuesto dihidroxiarílico. También pueden utilizarse mezclas de los carbonatos de

diarilo anteriormente mencionados.

Para el control o modificación de los grupos terminales puede utilizarse adicionalmente un compuesto monohidroxiarílico que no se hubiera utilizado para la preparación del carbonato de diarilo utilizado. Este se representa por la siguiente fórmula general (3)



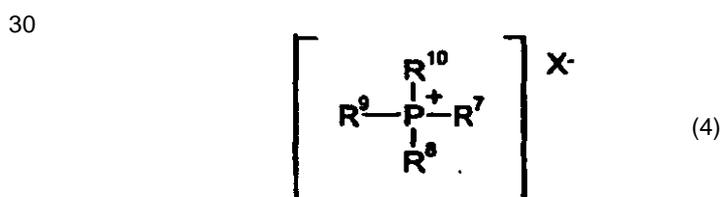
10 en la que R, R' y R'' tienen el significado indicado en la fórmula (2), con la condición de que en este caso R no puede ser H, pero R' y R'' pueden ser perfectamente H

Tales compuestos monohidroxiarílicos están descritos por ejemplo en el documento EP-A 1609818. Preferiblemente es fenol o terc-butilfenol.

15 A este respecto es de seleccionar un compuesto monohidroxiarílico cuyo punto de ebullición se encuentre por encima del de el compuesto monohidroxiarílico que se utilizó para la preparación del carbonato de diarilo utilizado. El compuesto monohidroxiarílico puede añadirse en cualquier momento en el transcurso de la reacción. Este se añade preferiblemente al principio de la reacción pero también en un momento discrecional en el curso del procedimiento. La proporción de compuesto monohidroxiarílico libre puede ascender a 0,2 - 20% en moles, preferiblemente a 0,4 - 10% en moles, referida al compuesto dihidroxiarílico.

20 Los grupos terminales pueden modificarse también utilizando un carbonato de diarilo cuyo compuesto monohidroxiarílico de base tenga un punto de ebullición mayor que el del compuesto monohidroxiarílico de base del carbonato de diarilo utilizado principalmente. También aquí puede añadirse el carbonato de diarilo en cualquier momento en el transcurso de la reacción. Se añade preferiblemente al principio de la reacción pero también en un momento discrecional en el curso del procedimiento. La proporción del carbonato de diarilo con el compuesto monohidroxiarílico de base de mayor punto de ebullición sobre la cantidad total de carbonato de diarilo utilizado puede ascender a 1 - 40% en moles, preferiblemente a 1 - 20% en moles y con especial preferencia a 1 - 10% en moles.

25 Como catalizadores en el procedimiento de transesterificación en masa fundida esencial en la invención se utilizan sales de amonio o fosfonio, en lo sucesivo designadas como sales de onio. Preferiblemente se utilizan sales de fosfonio. Son sales de fosfonio en el sentido de la invención aquellas de fórmula general (4)



35 en la que R<sup>7-10</sup> pueden ser los mismos o distintos alquilos C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, arilos C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, arilalquilos C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub> o cicloalquilos C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, preferiblemente metilo o arilos C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, con especial preferencia metilo o fenilo, y X<sup>-</sup> un anión como hidróxido, sulfato, hidrogenosulfato, hidrogenocarbonato, carbonato o un halogenuro, preferiblemente cloruro o un alquilato o arilato de fórmula -OR, en la que R puede ser un arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub> o cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, preferiblemente fenilo.

40 Son catalizadores especialmente preferidos cloruro de tetrafenilfosfonio, hidróxido de tetrafenilfosfonio y fenolato de tetrafenilfosfonio, siendo especialmente preferido el fenolato de tetrafenilfosfonio.

Se utilizan preferiblemente en cantidades de 10<sup>-8</sup> a 10<sup>-3</sup> mol, referidas a un mol de compuesto dihidroxiarílico, con especial preferencia en cantidades de 10<sup>-7</sup> a 10<sup>-4</sup> mol.

45 Pueden utilizarse otros catalizadores además de la sal de onio del tipo anteriormente indicado como cocatalizador para aumentar la velocidad de la policondensación.

A estos pertenecen las sales alcalinas de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, como hidróxidos, alcóxidos y arilóxidos de litio, sodio y potasio, preferiblemente hidróxidos, alcóxidos o arilóxidos de sodio. Los más preferidos

son el hidróxido sódico y el fenolato sódico, así como también la sal disódica del 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano.

Las cantidades de las sales alcalinas de metales alcalinos y metales alcalinotérreos como cocatalizador pueden encontrarse en el intervalo de 1 a 500 ppb, preferiblemente de 5 a 300 ppb y lo más preferiblemente de 5 a 200 ppb, respectivamente calculadas como sodio y referidas al policarbonato que se va a formar.

- 5 Las sales alcalinas de metales alcalinos y metales alcalinotérreos pueden utilizarse ya en la preparación de los oligocarbonatos, es decir al principio de la síntesis, pero también añadirse a la mezcla solo antes de la policondensación para evitar reacciones secundarias no deseadas.

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

- 10 La adición de los catalizadores se realiza en disolución para evitar en la dosificación sobreconcentraciones perjudiciales. Los disolventes son compuestos inherentes al sistema y procedimiento, como por ejemplo compuestos dihidroxiarílicos, carbonatos de diarilo o compuestos monohidroxiarílicos. Son especialmente preferidos compuestos monohidroxiarílicos porque para el técnico en la materia le es familiar que los compuestos dihidroxiarílicos y carbonatos de diarilo se alteran y descomponen fácilmente ya a temperaturas ligeramente elevadas, en especial bajo la influencia del catalizador. Con ello sufren las calidades del policarbonato. En el procedimiento de transesterificación en masa fundida de importancia industrial para la preparación de policarbonato el compuesto preferido es el fenol. El fenol se ofrece también por consiguiente ya de forma obligada porque el catalizador utilizado preferiblemente, el fenolato de tetrafenilfosfonio, se aísla en la preparación como cristal mixto con fenol.

- 15 20 Los pesos moleculares ponderados medios de los policarbonatos ascienden en general a 15.000 a 40.000, preferiblemente a 17.000 a 36.000, con especial preferencia a 17.000 a 34.000 g/mol, y se determinan por GPC frente a un patrón de policarbonato.

- 25 Los policarbonatos tienen en general un contenido de cationes y aniones extraordinariamente pequeño de respectivamente menos de 60 ppb, preferiblemente < 40 ppb y con especial preferencia < 20 ppb (calculado como catión Na), estando presentes como cationes aquellos metales alcalinos y alcalinotérreos que por ejemplo pueden proceder como impureza de las materias primas utilizadas y de las sales de fosfonio y amonio. Las materias primas pueden contener otros iones como iones de Fe, Ni, Cr, Zn, Sn, Mo, Al y sus homólogos o proceder por abrasión o corrosión de los materiales de la instalación utilizada. El contenido de estos iones es como suma menor de 2 ppm, preferiblemente menor de 1 ppm y con especial preferencia menor de 0,5 ppm.

- 30 Como aniones están presentes aquellos de ácidos inorgánicos y de ácidos orgánicos en cantidades equivalentes (p.ej. cloruro, sulfato, carbonato, fosfato, fosfito, oxalato, entre otros).

Se pretenden pues las mínimas cantidades, que pueden conseguirse solamente con el uso de las materias primas más puras. Tales materias primas puras pueden obtenerse p.ej. solamente por procedimientos de purificación como recristalización, destilación, reprecipitación con lavados, entre otros.

- 35 El procedimiento conforme a la invención para la preparación de policarbonato por el procedimiento de transesterificación puede configurarse de forma discontinua o continua. Después de que los compuestos dihidroxiarílicos y los carbonatos de arilo, dado el caso con otros compuestos, estén presentes en estado fundido, se inicia la reacción en presencia del catalizador esencial en la invención. La transformación o el peso molecular se incrementa a temperaturas crecientes y presiones decrecientes en aparatos y dispositivos adecuados por evacuación del compuesto monohidroxiarílico que se disocia hasta que se alcanza el estado final pretendido. Mediante la elección de las relaciones entre compuesto monohidroxiarílico y carbonato de arilo, de las tasas de pérdida del carbonato de diarilo a través de los vapores dadas por la elección del modo del procedimiento o de la instalación para la preparación del policarbonato y de los compuestos dado el caso añadidos, como por ejemplo un compuesto monohidroxiarílico de alto punto de ebullición, se acuñan los grupos terminales en tipo y concentración.

- 40 45 En lo referente al tipo y modo, en qué instalación y según con qué modo de procedimiento se realice el proceso, no hay ninguna limitación ni restricción. Además no hay ninguna limitación ni restricción especial respecto a las temperaturas, las presiones y los catalizadores utilizados para llevar a cabo la reacción de transesterificación en masa fundida entre el compuesto monohidroxiarílico y el carbonato de arilo y dado el caso también otros reactantes añadidos. Es posible cualquier condición en tanto las temperaturas, presiones y catalizadores seleccionados  
50 posibiliten una transesterificación en masa fundida con una correspondiente rápida eliminación del compuesto monohidroxiarílico disociado.

Las temperaturas a lo largo de todo el proceso se encuentran en general entre 180 y 330°C a presiones de 1.500 kPa absolutos a 0,001 kPa absolutos.

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

Preferiblemente el modo de procedimiento continuo para la preparación de policarbonatos se caracteriza porque se sintetizan uno o más compuestos dihidroxiarílicos con el carbonato de diarilo, dado el caso también con otros reactantes añadidos usando catalizadores, tras una precondensación sin separación del compuesto monohidroxiarílico formado en varias etapas de reacción- evaporador consecutivas a temperaturas crecientes progresivamente y presiones decrecientes progresivamente hasta el nivel deseado del peso molecular.

Los dispositivos, aparatos y reactores adecuados para las distintas etapas de reacción- evaporador son correspondientemente al curso del procedimiento intercambiadores de calor, aparatos de expansión, separadores, columnas, evaporadores, recipientes agitadores y reactores u otros aparatos comerciales que proporcionan el tiempo de permanencia necesario a temperaturas y presiones seleccionadas. Los dispositivos escogidos deben posibilitar la aportación de calor necesaria y estar contruidos de modo que se consigan las viscosidades de la masa fundida continuamente crecientes. Todos los dispositivos están unidos entre sí a través de bombas, conducciones y válvulas. Las conducciones entre todos los dispositivos deben ser naturalmente lo más cortas posible y las curvaturas de las conducciones mantenerse lo más pequeñas posible para evitar tiempos de permanencia prolongados innecesarios. A este respecto son de considerar las condiciones marco exteriores, es decir técnicas y de importancia para montajes de instalaciones químicas.

Para la realización del procedimiento conforme a un modo de procedimiento preferiblemente continuo los asociados de reacción o bien se funden conjuntamente o bien se disuelve el compuesto dihidroxiarílico sólido en la masa fundida del carbonato de diarilo o bien el carbonato de diarilo sólido en la masa fundida del compuesto dihidroxiarílico o bien ambas materias primas se combinan como masa fundida, preferiblemente directamente desde la preparación. Los tiempos de permanencia de las masas fundidas de las materias primas separadas, en especial el de la masa fundida del compuesto dihidroxiarílico, se ajustan lo más breves posible. La mezcla de masas fundidas puede por el contrario permanecer más tiempo a temperaturas correspondientemente más bajas sin menoscabo de la calidad debido al punto de fusión de la mezcla de materias primas más bajo en comparación con el de las distintas materias primas.

Después de esto el catalizador, preferiblemente disuelto en fenol, se añade a la mezcla y la masa fundida se calienta a la temperatura de reacción. Esta asciende al comienzo del proceso de relevancia industrial para la preparación de policarbonato a partir de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y carbonato de difenilo a 180 a 220°C, preferiblemente a 190 a 210°C, con muy especial preferencia a 190°C. A tiempos de permanencia de 15 a 90 min, preferiblemente de 30 a 60 min, se ajusta el equilibrio de reacción sin retirar el compuesto hidroxiarílico formado. La reacción puede conducirse a presión atmosférica, pero también por motivos técnicos a sobrepresión. La presión preferida en instalaciones industriales asciende a 0,2 a 1,5 MPa absolutos.

La mezcla de masas fundidas se descomprime en una primera cámara de vacío, cuya presión se ajusta a 10 a 40 kPa, preferiblemente a 15 a 30 kPa, y después de esto se calienta directamente en un dispositivo adecuado a la misma presión nuevamente a la temperatura de comienzo. En el proceso de reducción de la presión el compuesto hidroxiarílico formado se evapora con los monómeros todavía presentes. Tras un tiempo de permanencia de 5 a 30 min en un colector de fondo, dado el caso con recirculación por bombeo, a la misma presión y a la misma temperatura la mezcla de reacción se descomprime en una segunda cámara de vacío cuya presión asciende a 5,0 a 20,0 kPa, preferiblemente a 8,0 a 15,0 kPa y se calienta directamente después en un dispositivo adecuado a la misma presión a una temperatura de 190 a 250°C, preferiblemente a 210 a 240°C, con especial preferencia a 210 a 230°C. También aquí el compuesto hidroxiarílico formado se evapora con monómeros todavía presentes. Tras un tiempo de permanencia de 5 a 30 min en un colector de fondo, dado el caso con recirculación por bombeo, a la misma presión y a la misma temperatura la mezcla de reacción se descomprime en una tercera cámara de vacío cuya presión asciende a 3,0 a 15,0 kPa, preferiblemente a 5,0 a 12,0 kPa y se calienta directamente después en un dispositivo adecuado a la misma presión a una temperatura de 220 a 280°C, preferiblemente de 240 a 270°C, con especial preferencia de 240 a 260°C. También aquí el compuesto hidroxiarílico formado se evapora con monómeros todavía presentes. Tras un tiempo de permanencia de 5 a 20 min en un colector de fondo, dado el caso con recirculación por bombeo, a la misma presión y a la misma temperatura la mezcla de reacción se descomprime en otra cámara de vacío cuya presión asciende a 0,5 a 10,0 kPa, preferiblemente a 1,5 a 10,0 kPa, con especial preferencia a 2,0 a 8,0 kPa y se calienta directamente después en un dispositivo adecuado a la misma presión a una temperatura de 250 a 300°C, preferiblemente de 260 a 290°C, con especial preferencia de 260 a 280°C. También aquí el compuesto hidroxiarílico formado se evapora con monómeros todavía presentes.

El número de estas etapas, aquí a modo de ejemplo 4, puede variar entre 2 y 6. Las temperaturas y presiones deben adaptarse correspondientemente al variar el número de etapas para obtener resultados comparables. La viscosidad rel. del carbonato oligómero alcanzada en estas etapas se encuentra entre 1,04 y 1,20, preferiblemente entre 1,05 y 1,15, con especial preferencia entre 1,06 y 1,10.

5 El oligocarbonato así producido, tras un tiempo de permanencia de 5 a 20 min en un colector de fondo, dado el caso con recirculación por bombeo, a la misma presión y a la misma temperatura que en la última etapa de evaporador rápido se transporta a un reactor de discos o cestas y se condensa adicionalmente a 250 a 310°C, preferiblemente a 250 a 290°C, con especial preferencia a 250 a 280°C, a presiones de 0,1 a 1,5 kPa, preferiblemente a 0,2 a 1,0 kPa con tiempos de permanencia de 30 a 90 min, preferiblemente de 30 a 60 min. El producto alcanza una viscosidad rel. de 1,12 a 1,28, preferiblemente a 1,13 a 1,26, con especial preferencia a 1,13 a 1,24.

10 La masa fundida que abandona este reactor se lleva en otro reactor de discos o cestas a la viscosidad final o peso molecular final deseado. Las temperaturas ascienden a 270 a 330°C, preferiblemente a 280 a 320°C, con especial preferencia a 280 a 310°C, la presión a 0,001 a 0,3 kPa, preferiblemente a 0,02 a 0,2 kPa, con tiempos de permanencia de 60 a 180 min, preferiblemente de 75 a 150 min. Las viscosidades rel. se ajustan al nivel necesario para la aplicación prevista y ascienden a 1,18 a 1,40, preferiblemente a 1,18 a 1,36, con especial preferencia a 1,18 a 1,34.

La función de ambos reactores de cestas puede también agruparse en un reactor de cestas.

15 Los vapores de todas las etapas de procedimiento se evacuan directamente, se reúnen y se procesan. Este procesamiento se realiza por regla general por destilación para conseguir elevadas purzas de las sustancias recuperadas. Esto puede realizarse por ejemplo conforme a la solicitud de patente alemana nº 10 100 404. Una recuperación y aislamiento del compuesto monohidroxiarílico disociado en la forma más pura es desde el punto de vista económico y ecológico natural. El compuesto monohidroxiarílico puede utilizarse directamente para la preparación de un compuesto dihidroxiarílico o de un carbonato de diarilo.

20 Los reactores de discos o cestas se caracterizan porque a tiempos de permanencia elevados proporcionan una superficie muy grande constantemente renovada a vacío. Los reactores de discos o cestas están configurados geoméricamente correspondientemente a las viscosidades de la masa fundida de los productos. Son adecuados por ejemplo reactores como los descritos en los documentos DE 44 47 422 C2 y EP A 1 253 163, o reactores de doble cuerpo como los descritos en el documento WO A 99/28 370.

Los oligocarbonatos, también de peso molecular muy bajo, y los policarbonatos acabados se transportan por regla general mediante bombas de engranajes, tornillos sin fin del más distinto tipo constructivo o bombas de desplazamiento positivo de tipo constructivo especial.

30 Son materiales especialmente adecuados para la fabricación de los aparatos, reactores, conducciones, bombas y valvulería aceros inoxidables del tipo Cr Ni (Mo) 18/10 como p.ej. 1.4571 y 1.4541 (Stahlschlüssel 2001, Editorial: Stahlschlüssel Wegst GmbH, Th-Heuss-Strasse 36, D-71672 Marbach) y aleaciones basadas en Ni del tipo C, como p.ej. 2.4605 o 2.4610 (Stahlschlüssel 2001, Editorial: Stahlschlüssel Wegst GmbH, Th-Heuss-Strasse 36, D-71672 Marbach). Los aceros inoxidables se utilizan hasta temperaturas de proceso de aproximadamente 290°C y las aleaciones basadas en Ni a temperaturas de proceso por encima de aproximadamente 290°C.

35 Además, para la modificación de propiedades, el policarbonato obtenido puede proveerse de otros aditivos y sustancias suplementarias habituales (p.ej. coadyuvantes y reforzantes) tras la adición de los inhibidores conforme a la invención. La adición de aditivos y sustancias suplementarias sirve para la prolongación de la vida útil (p.ej. estabilizadores frente a la hidrólisis o la descomposición), la mejora de la estabilidad del color (p.ej. termoestabilizadores y estabilizadores frente a UV), la simplificación del procesamiento (p.ej. desmoldeadores, fluidificantes), la mejora de las propiedades de utilización (p.ej. antiestáticos), la mejora de la ignifuguidad, la influencia de la impresión óptica (p.ej. colorantes orgánicos, pigmentos) o la adaptación de las propiedades del polímero a determinadas cargas (modificadores de la tenacidad al impacto, minerales finamente divididos, sustancias fibrosas, cuarzo en polvo, fibras de vidrio y carbono). Todos pueden combinarse discrecionalmente para ajustar y conseguir las propiedades deseadas. Tales sustancias suplementarias y aditivos se describen p.ej. en "Plastics Additives", R. Gächter y H. Müller, Hanser Publishers 1983.

Estos aditivos y sustancias suplementarias pueden añadirse por separado o en mezclas discrecionales o varias mezclas distintas a la masa fundida del polímero y o bien directamente en el aislamiento del polímero o bien también tras la fusión del granulado en una llamada etapa de combinación ("compounding").

50 A este respecto los aditivos y sustancias suplementarias o sus mezclas pueden añadirse a la masa fundida del polímero como sólido, o sea como polvo, o como masa fundida. Otro tipo de dosificación es el uso de mezclas madres o de mezclas de mezclas madres de los aditivos o mezclas de aditivos.

La adición de estas sustancias se realiza preferiblemente en equipos habituales al policarbonato acabado, sin embargo, según los requisitos, también puede realizarse en otra etapa en el procedimiento de preparación del policarbonato.

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

Como termoestabilizador son adecuados preferiblemente fosfito de tris-(2,4-di-terc-butilfenilo) (Irgafos 168), bisfosfonito de tetraquis(2,4-di-terc-butilfenilo)[1,1-bifenil]-4,4'-diilo, fosfato de triisooctilo, propionato de octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo) (Irganox 1076), difosfito de bis(2,4-dicumifenil)pentaeritritol (Doverphos S-9928), difosfito de (2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritol (ADK STAB PEP-36) o trifenilfosfina). Se utilizan solos o en mezcla (p.ej. Irganox B900 o Doverphos S-9928 con Irganox B900 o Irganox 1076).

Como agentes de desmoldeo son adecuados preferiblemente tetraestearato de pentaeritrita, monoestearato de glicerina, estearato de estearilo o estearato de propanodiol. Se utilizan solos o en mezcla.

Como agentes fotoprotectores son adecuados preferiblemente benzotriazoles, triazinas, benzofenonas, cianoacrilatos, ésteres de ácido cinámico u oxalanilidas. Se utilizan solos o en mezcla.

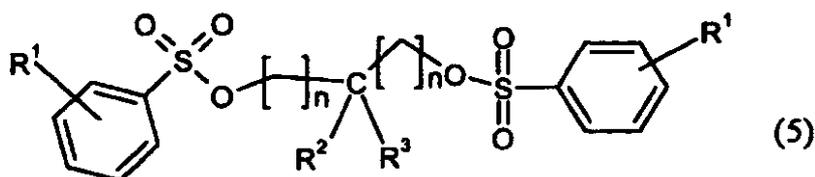
Además pueden añadirse inhibidores (inactivadores) para la desactivación de restos de catalizador de la masa fundida polimérica en forma pura, disueltos en un disolvente inerte o como mezcla madre. Como inhibidores son adecuados componentes ácidos como ácidos de Lewis o Brönsted o ésteres de ácidos fuertes. El valor del pKa del inhibidor no debería ser mayor de 5, preferiblemente menor de 3. El componente ácido o su éster se añaden para desactivar la mezcla de reacción, es decir para en el caso ideal extinguirla completamente. El componente ácido se añade en concentraciones de < 20 ppm, preferiblemente < 10 ppm, con especial preferencia < 5 ppm y con muy especial preferencia ≤ 2,5 ppm. Tras alcanzar el peso molecular deseado la cantidad de P detectable se encuentra en el orden de 1 ppm. Las cantidades molares de inhibidor a utilizar conforme a la invención se encuentran sin embargo por debajo de las cantidades residuales molares de catalizador aceptables por el valor de P.

Son ejemplos de componentes ácidos adecuados: ácido orto-fosfórico, ácido fosforoso, ácido pirofosfórico, ácido hipofosfórico, ácidos polifosfóricos, ácido bencenofosfónico, hidrogenofosfato sódico, ácido bórico, ácidos arilborónicos, ácido clorhídrico (cloruro de hidrógeno), ácido sulfúrico, ácido ascórbico, ácido oxálico, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido fórmico, ácido acético, ácido adípico, ácido cítrico, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido dodecilbencenosulfónico y todos los demás ácidos bencenosulfónicos fenil-substituidos, ácido nítrico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido esteárico y otros ácidos grasos, cloruros de ácido como éster fenílico del ácido clorofórmico, cloruro del ácido esteárico, acetoxi-BP-A, cloruro de benzoílo, así como ésteres, hemiésteres y ésteres puenteados de los ácidos anteriormente indicados, 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 de ácidos arilborónicos y otros componentes generadores de ácidos bajo la influencia del agua, como fosfato de tri-iso-octilo, Ultrinox® 640 y BDP (oligómero de difosfato de bisfenol).

Preferiblemente se consideran a este respecto ácido orto-fosfórico, ácido fosforoso, ácido pirofosfórico, ácido hipofosfórico, ácidos polifosfóricos, ácido bencenofosfónico, hidrogenofosfato sódico, ácido bórico, ácidos arilborónicos, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido dodecilbencenosulfónico y todos los demás ácidos bencenosulfónicos fenil-substituidos, cloruros de ácido como éster fenílico del ácido clorofórmico, cloruro del ácido esteárico, acetoxi-BP-A, cloruro de benzoílo, así como ésteres, hemiésteres y ésteres puenteados de los ácidos anteriormente indicados, como por ejemplo ésteres del ácido toluenosulfónico, ésteres del ácido fosfórico, ésteres del ácido fosforoso, ésteres del ácido fosfónico, ésteres del ácido bórico, ésteres de ácidos arilborónicos y otros componentes generadores de ácidos bajo la influencia del agua, como fosfato de tri-iso-octilo, Ultrinox® 640 y BDP.

Son inhibidores adecuados preferidos ésteres puenteados de ácidos orgánicos que contienen azufre seleccionados de al menos un compuesto

a) de la fórmula (5)

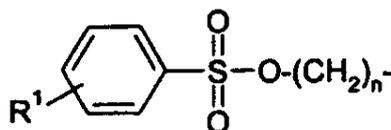


en la que

R<sup>1</sup> representa independientemente hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, con especial preferencia alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> no sustituido, con muy especial preferencia alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, pudiendo estar el alquilo sustituido con halógeno, en especial representa hidrógeno o metilo,

R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> representan independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alquil(C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>)carboxilo, preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alquil(C<sub>6</sub>-C<sub>25</sub>)carboxilo, con especial preferencia alquil(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)carboxilo, en especial representan hidrógeno, alquil(C<sub>17</sub>)carboxilo o alquil(C<sub>15</sub>)carboxilo, o

representan el resto



en el que

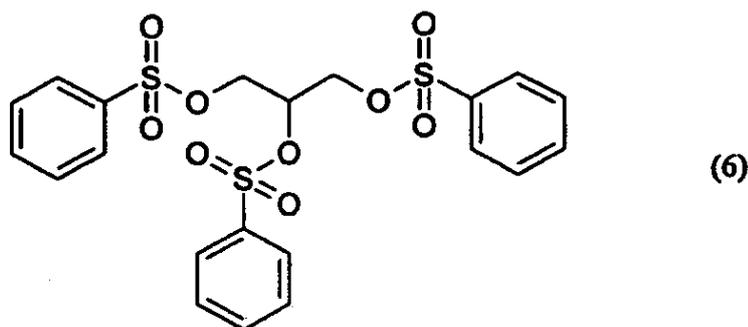
R<sup>1</sup> tiene el significado anteriormente indicado,

n representa un número entero de 0 a 8, en especial 0, 1 ó 2.

Con especial preferencia se consideran ácido orto-fosfórico, ácido pirofosfórico, ácidos polifosfóricos, ácido bencenosulfónico, ácido benzoico, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido dodecibencenosulfónico y todos los demás ácidos bencenosulfónicos fenil-sustituidos, así como ésteres, hemiésteres y ésteres puenteados de los ácidos anteriormente indicados, como por ejemplo ésteres del ácido toluenosulfónico, ésteres del ácido fosfórico, ésteres del ácido fosforoso, ésteres del ácido fosfónico y otros componentes generadores de ácidos bajo la influencia del agua, como fosfato de tri-iso-octilo, Ultrinox<sup>®</sup> 640 y BDP.

Con muy especial preferencia se consideran ácido orto-fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido dodecibencenosulfónico y todos los demás ácidos bencenosulfónicos fenil-sustituidos, así como ésteres, hemiésteres y ésteres puenteados de los ácidos anteriormente indicados, como por ejemplo ésteres del ácido toluenosulfónico y ésteres del ácido fosfórico.

Es muy especialmente preferido el siguiente inhibidor de la fórmula (6):



La dosificación de los componentes ácidos puede realizarse en forma sólida, líquida o gaseosa. En un modo de procedimiento preferido el componente ácido se añade continuamente mezclando homogéneamente en el proceso de preparación a la corriente de producto a liberar de los monómeros directamente tras alcanzar el peso molecular final pretendido, para inmediatamente después empezar con la evaporación de los monómeros residuales. En un modo de procedimiento especialmente preferido se lleva a cabo la adición de aditivos para la mejora de determinadas propiedades del producto tras la adición de ácido y la reducción de monómeros residuales y no se junta con el paso de la reducción de monómeros residuales ya que frecuentemente se utilizan aditivos que en vacío, que es indispensable para la reducción de los monómeros residuales, son volátiles y entonces pueden ajustarse mal a las concentraciones necesarias en el polímero.

Preferiblemente los componentes ácidos se añaden en forma líquida. Como las cantidades a dosificar son muy pequeñas, preferiblemente se utilizan disoluciones de los componentes ácidos.

Son disolventes adecuados aquellos que no perturban el proceso, son químicamente inertes y se evaporan rápidamente.

5 Como disolvente se consideran todos los disolventes orgánicos con un punto de ebullición a presión normal de 30 a 300°C, preferiblemente de 30 a 250°C y con especial preferencia de 30 a 200°C, así como también agua – para ello también cuenta el agua de cristalización. Preferiblemente se seleccionan aquellos compuestos que están presentes en los respectivos procesos. Los restos que eventualmente permanezcan no reducen, según el perfil de requisitos del producto a fabricar, la calidad.

10 Son disolventes además de agua alcanos, cicloalcanos y compuestos aromáticos, que también pueden estar substituidos. Los substituyentes pueden ser alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos en distinta combinación así como halógenos o un grupo hidroxilo. También pueden ser elementos de puente entre restos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos heteroátomos, como por ejemplo oxígeno, 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, acetato de etilo, carbonato de etileno y carbonato de propileno.

15 Son adecuados preferiblemente para el proceso del policarbonato agua, fenol, carbonato de propileno, carbonato de etileno y tolueno.

Son adecuados con especial preferencia agua, fenol y carbonato de propileno.

Para el mezclado eficaz del inhibidor son adecuados mezcladores estáticos u otros mezcladores que conduzcan a un mezclado homogéneo, como por ejemplo extrusores.

20 Son también objeto de la presente solicitud productos de extrusión y cuerpos de moldeo, en especial aquellos para el uso en el campo de la transparencia, que se puedan obtener a partir de las composiciones conforme a la invención.

25 Pueden ser campos de aplicación: lunas de seguridad, viseras de cascos, láminas, cuerpos soplados como entre otros botellas de agua, placas translúcidas, como placas macizas o en especial placas de cámara hueca, por ejemplo para cubrir edificios como estaciones de ferrocarril, invernaderos e instalaciones de alumbrado, carcasas de semáforos o señales de tráfico, espumas con superficie abierta o cerrada, dado el caso imprimible, hilos y alambres (véase también el documento DE-A 11 37 167), aplicaciones luminotécnicas, dado el caso con uso de fibras de vidrio para aplicaciones en el sector translúcido, ajustes translúcidos con un contenido de sulfato de bario y/o dióxido de titanio y/o óxido de circonio o cauchos de acrilato poliméricos orgánicos (documentos EP-A 0 634 445, EP-A 0 269 324) para la fabricación de piezas de moldeo translúcidas y difusivas de la luz, piezas de fundición inyectada de precisión, como monturas, por ejemplo portales; aquí se utilizan dado el caso policarbonatos con fibras de vidrio y dado el caso un contenido adicional de 1 - 10% en peso de disulfuro de molibdeno (referido a la masa de moldeo total), piezas de aparatos ópticos, en especial lentes para cámaras de fotos y filmación (documento DE-A 27 01 173), portadores de transmisión de luz, en especial cables conductores de luz (documento EP-A 0 089 801) y regletas de alumbrado, materiales aislantes eléctricos para conductores eléctricos y para carcasas de enchufes y conectores de enchufe así como condensadores, carcasas de teléfonos móviles, dispositivos de interfaces de red, carcasas para discos duros y sistemas de almacenamiento de datos, materiales soporte para fotoconductores orgánicos, lámparas, lámparas de proyección, cristales difusores de la luz o lentes internas, aplicaciones médicas, como oxigenadores, dializadores, aplicaciones alimentarias, como botellas, vajilla y moldes para chocolate, aplicaciones en el sector del automóvil, como acristalamientos o en forma de mezclas con ABS como parachoques, artículos deportivos, como bastones de eslalon, hebillas de botas de esquí, artículos domésticos, como fregaderos de cocina, lavabos, carcasas de buzones, carcasas, como armarios eléctricos de distribución, carcasas para aparatos eléctricos como cepillos de dientes, secapelos, cafeteras, máquinas herramientas, como taladradoras, fresadoras, cepilladoras y sierras, ojos de buey de lavadoras, gafas protectoras, gafas de sol, gafas correctoras o sus lentes, cubiertas de lámparas, láminas de envasado, cajas de chips, soportes de chips, cajas para obleas de Si y otras aplicaciones, como puertas de cebadura de establo o jaulas de animales.

### Ejemplos

La viscosidad relativa en disolución  $\eta_{rel}$  se determinó en diclorometano a una concentración de 5 g/l a 25°C con un viscosímetro Ubelohde.

50 El contenido de OH fenólico se obtuvo por medición IR. Con este objeto se midió una medición diferencial de una disolución de 2 g de polímero en 50 ml de diclorometano frente a diclorometano puro y se determinó la diferencia de extinción a 3582  $cm^{-1}$ .

El comportamiento de fluencia de las masas fundidas de polímero se determina a distintas temperaturas en un réómetro capilar conforme a la norma ISO 11443. Las muestras de policarbonato se secan a este fin previamente

durante una noche a 130°C.

La resistencia superficial específica se determina en probetas normalizadas conforme a la norma DIN IEC 60093.

Determinación de los oligómeros (incluidos los ciclos):

5 La muestra se disuelve con cloruro de metileno: Mediante adición de acetona se precipita la mayor parte del polímero. Las partes no disueltas se separan por filtración, el filtrado se concentra a sequedad. El residuo seco se disuelve con THF y se determinan los oligómeros por HPLC con detección UV.

**Determinación de las estructuras de defecto (II a V):**

10 La muestra se saponificó con metilato sódico a reflujo. La disolución de saponificación se acidificó y se concentró a sequedad. El residuo seco se disolvió con acetonitrilo y se determinaron los compuestos fenólicos (IIa a Va) por HPLC con detección UV.

El policarbonato PC1 se preparó por un procedimiento en masa fundida de la manera siguiente.

15 De un recipiente se bombearon a través de un intercambiador de calor 8.600 kg/h de una mezcla 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 adición de 0,52 kg del aducto de fenol de fenolato de tetrafenilfosfonio con 65,5% de fenolato de tetrafenilfosfonio/h (0,786 mol/h; esto es 0,0043% en moles) disuelto en 45 kg de fenol/h, se calentó a 190°C y se condujo a través de una columna de permanencia a 1200 kPa y 190°C. El tiempo medio de permanencia ascendió a 50 minutos.

20 La masa fundida se condujo entonces a través de una válvula de alivio de presión a un separador que estaba a 20 kPa. La masa fundida saliente se calentó de nuevo a 190°C en un evaporador de película descendente que estaba igualmente a 20 kPa y se recogió en un recipiente colector. Tras un tiempo de permanencia de 20 minutos, la masa fundida se bombeó a las siguientes tres etapas estructuradas de la misma manera. Las condiciones en la 2ª / 3ª / 4ª etapas son 10,0 / 7,4 / 4,0 kPa; 220° / 225° / 273°C y 20 / 10 / 10 minutos. El oligómero formado tenía una viscosidad rel. de 1,08. Todos los vapores se condujeron a través de regulaciones de presión a una columna que estaba a vacío y se evacuaron como condensados.

25 Después de esto el oligómero se condensó en un reactor de discos subsiguiente a 280°C y 0,3 kPa con un tiempo de permanencia de 45 minutos dando un producto de peso molecular elevado. La viscosidad rel. ascendió a 1,195. Los vapores se condensaron.

30 De la corriente de masa fundida, que se condujo a otro reactor de cestas, se derivó mediante una bomba de engranajes una corriente parcial de 150 kg de masa fundida/h, se mezcló con 150 g de una solución al 5% del inactivador de la fórmula 6 en fenol/h, se condujo a través de un mezclador estático con una relación de longitud a diámetro de 20 y se condujo de nuevo a la corriente de masa fundida principal. Inmediatamente después de confluir el inactivador añadido se distribuyó homogéneamente por toda la corriente de masa fundida mediante otro mezclador estático.

La masa fundida así tratada se sometió de nuevo a las condiciones del proceso en otro reactor de discos a 290°C, 0,07 kPa y durante un tiempo de permanencia de 120 minutos, se descargó y se granuló.

35 Los vapores se condensaron en la instalación de vacío y detrás.

Los policarbonatos PC2 y PC3 se prepararon análogamente a PC1.

PC4 y PC5 representan ejemplos comparativos en los que los policarbonatos (bisfenol A como difenol) se prepararon por el procedimiento de interfase.

40 En la Tabla 1 siguiente se reproducen los datos de las composiciones de policarbonato preparadas conforme a los experimentos anteriores, incluidas las partes de estructura de defecto y de ciclos.

**Tabla 1**

	PC1	PC2	PC3	PC4 comparativo	PC5 comparativo
$\eta_{rel}$	1,195	1,263	1,285	1,195	1,293
$M_n$ * g/mol	7938	11048	11799	7941	10865
$M_w$ * g/mol	16614	24500	26820	16940	28553

## ES 2 395 802 T3

Estructura de transposición (IIa)	ppm	186	430	304	< 5	< 5
Estructura de transposición (IIIa)	ppm	< 5	20	13	< 5	< 5
Estructura de transposición (IVa)	ppm	< 5	9	< 5	< 5	< 5
Estructura de transposición (Va)	ppm	19	52	43	< 5	< 5
□						
Ciclos sat. (I)	%	0,444	0,540	0,523	1,124	1,304
n = 2	%	0,002	0,002	0,002	0,000	0,001
n = 3	%	0,204	0,224	0,224	0,237	0,227
n = 4	%	0,133	0,158	0,154	0,342	0,381
n = 5	%	0,077	0,098	0,090	0,297	0,361
n = 6	%	0,028	0,059	0,053	0,248	0,335
* determinado mediante GPC, patrón de policarbonato						

Los resultados muestran que el contenido total de ciclos en las composiciones de policarbonato conforme a la invención PC1, PC2, PC3 en comparación con PC4 y PC5 está claramente reducido y aparecen estructuras de transposición.

### 5 Otros ejemplos: PC6 a PC13 (bisfenol A como difenol)

Análogamente a la preparación de PC1 a PC3 o PC4 y PC5 se preparan otros policarbonatos con distinta viscosidad. Los resultados están resumidos en la Tabla 2 siguiente.

10 En la Tabla 2 se aprecia que los PC6, PC8, PC10 y PC12 que contienen estructuras de ciclos y de transposición con viscosidades en disolución comparables incluso a altas velocidades de corte muestran viscosidades en estado fundido respectivamente más bajas, es decir muestran mejor comportamiento de fluencia y con ello mejor comportamiento de procesamiento en fundición inyectada que los productos comparativos sin estas estructuras. Esto es sorprendente ya que las estructuras de transposición con mayor funcionalidad normalmente conducen a ramificación y con ello a mayores viscosidades en estado fundido.

15 Además puede verse que las composiciones de policarbonato conforme a la invención PC6, PC8, PC10 y PC12 presentan resistencias superficiales significativamente mayores y con ello disponen de un mejor comportamiento de aislamiento.

**La Tabla 2 es la siguiente:**

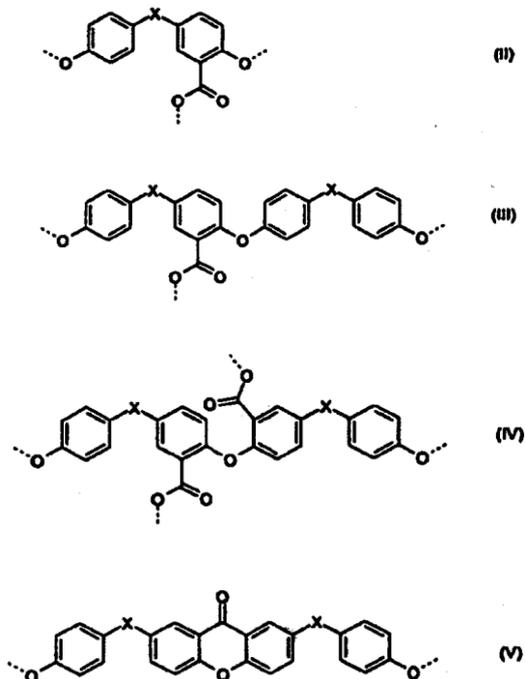
		PC6	PC7 comp.	PC8	PC9 comp.	PC10	PC11 comp.	PC12	PC13 comp.
<b>Ciclos sat.</b>	%	0,610	1,140	0,570	1,180	0,620	1,270	0,630	1,440
n = 2	%	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,003	0,001
n = 3	%	0,240	0,230	0,230	0,250	0,240	0,280	0,250	0,290
n = 4	%	0,170	0,340	0,160	0,360	0,170	0,380	0,180	0,430
n = 5	%	0,100	0,300	0,100	0,310	0,110	0,340	0,110	0,400
n = 6	%	0,094	0,270	0,070	0,270	0,100	0,270	0,095	0,320
<b>Estructuras de transposición</b>									

ES 2 395 802 T3

Ia	ppm	91	< 5	363	< 5	298	< 5	375	< 5
Ila	ppm	13	< 5	56	< 5	35	< 5	50	< 5
IIla	ppm	< 5	< 5	17	< 5	12	< 5	15	< 5
IVa	ppm	14	< 5	255	< 5	103	< 5	170	< 5
eta rel		1,257	1,255	1,282	1,285	1,295	1,293	1,317	1,323
<b>Visc. en estado fundido a 280°C</b>									
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
<b>Visc. en estado fundido a 300°C</b>									
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
<b>Visc. en estado fundido a 320°C</b>									
50	Pas	-	-	-	-	-	-	-	-
100	Pas	-	-	-	223	-	-	304	415
200	Pas	128	132	190	221	262	262	295	395
500	Pas	126	130	178	213	246	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
<b>Resistencia superficial</b>	$\Omega$	2,30E +17	2,20E +17	1,90E +17	1,60E +17	2,30E +17	2,10 +17	2,10 +17	1,70E +17

REIVINDICACIONES

1. Policarbonato con una o varias estructuras de las fórmulas generales (II) a (V)



en las que

5 los anillos de fenilo pueden estar sustituidos independientemente entre sí una o dos veces con sustituyentes seleccionados entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y halógeno, y

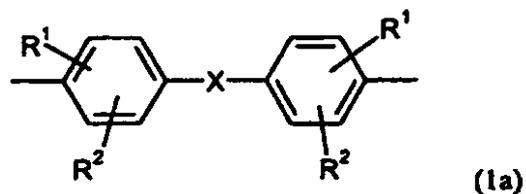
X representa un enlace sencillo, alquileno C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, alquilideno C<sub>2</sub> a C<sub>5</sub> o cicloalquilideno C<sub>5</sub> a C<sub>6</sub>, que puede estar sustituido con alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>,

ascendiendo la cantidad de las unidades estructurales (II) a (V) en suma a 50 a 1210 ppm referida al policarbonato de base,

10 que contiene de 0,3 a 1% en peso referido a toda la composición de oligómeros cíclicos de fórmula general (I)



15 en el que los ciclos contenidos presentan en más de 95% tamaños de anillo de n = 2 - 6 y Z representa un resto de fórmula (1a)



20 en la que

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan independientemente entre sí H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, preferiblemente H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, con especial preferencia hidrógeno o metilo, y

X tiene el significado anteriormente indicado.

2. Policarbonato conforme a la reivindicación 1, en el que la cantidad de las unidades estructurales (II) a (V) asciende en suma a 70 a 750 ppm.
3. Policarbonato conforme a la reivindicación 1, en el que la cantidad de las unidades estructurales (II) a (V) asciende en suma a 100 a 600 ppm.
4. Policarbonato conforme a la reivindicación 1, en el que en las fórmulas (I) a (V) los anillos de fenilo no están substituidos.
5. Policarbonato conforme a la reivindicación 1, en el que X en las fórmulas (II) a (V) representa isopropilideno o un enlace sencillo.
- 10 6. Uso de los policarbonatos conforme a la reivindicación 1 para la preparación de combinaciones y mezclas.
7. Uso de los policarbonatos conforme a la reivindicación 1 para la fabricación de piezas de moldeo y productos extruidos.
8. Piezas de moldeo y productos extruidos que puedan obtenerse a partir de policarbonatos conforme a la reivindicación 1.