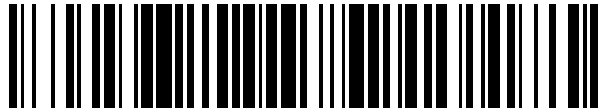


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 113**

51 Int. Cl.:

**B29C 47/68** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2007 E 07819094 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2012 EP 2106335**

54 Título: **Procedimiento para la filtración de materiales de sustrato**

30 Prioridad:

**31.10.2006 DE 102006051305**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.03.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**EBERT, WOLFGANG;  
NIETZWETZKI, BERNHARD;  
MELLIS, RAINER;  
HAESE, WILFRIED;  
RUYTINX, BERT;  
KARBACH, ALEXANDER y  
MEYER, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 399 113 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la filtración de materiales de sustrato

5 Es objeto de la invención un procedimiento para la filtración de materiales de sustrato que son adecuados para la fabricación de cuerpos moldeados por inyección transparentes, especialmente para la fabricación de cuerpos moldeados por inyección que son adecuados para la fabricación de soportes de datos ópticos, especialmente con alta densidad de almacenamiento, así como otras piezas moldeadas de alta calidad óptica. Este procedimiento es adecuado tanto para policarbonatos que se preparan mediante el procedimiento de interfase como también para policarbonatos que se preparan en el procedimiento de transesterificación en masa fundida.

10 En el caso de los cuerpos moldeados por inyección transparentes puede tratarse, por ejemplo, de placas, lentes, medios de almacenamiento óptico transparentes, o también de artículos del sector del acristalamiento de automóviles como, por ejemplo, discos difusores de la luz, en cuyo caso se necesita una alta calidad óptica. Además, este procedimiento es adecuado para materiales de sustrato a partir de los cuales se fabrican láminas de extrusión en las que es importante una superficie con pocos defectos.

15 Los cuerpos moldeados por inyección transparentes son importantes sobre todo en el sector del acristalamiento y de los medios de almacenamiento.

Los materiales de registro de datos óptico se usan últimamente cada vez más como medio de registro y/o de archivo variable para grandes cantidades de datos. Ejemplos de este tipo de memorias ópticas de datos son CD, Super-Audio-CD, CD-R, CD-RW, DVD, DVD-R, DVD+R, DVD-RW, DVD+RW y BD.

20 Para medios de almacenamiento óptico normalmente se usan plásticos termoplásticos transparentes como, por ejemplo, policarbonato y modificaciones químicas de los mismos. Como material de sustrato, especialmente para discos ópticos de una sola escritura y varias lecturas, así como también para discos ópticos de varias escrituras, es sobre todo adecuado el policarbonato aromático, especialmente el policarbonato basado en bisfenol A. El policarbonato también es muy adecuado para la fabricación de piezas moldeadas del sector del acristalamiento de automóviles como, por ejemplo, de discos difusores de la luz. Este plástico termoplástico dispone de una excelente estabilidad mecánica, es menos propenso a cambios dimensionales y destaca por una alta transparencia y resistencia al impacto.

25 Para almacenar mayores cantidades de datos en un soporte de datos, después de CD se desarrollaron formatos como los DVD. Éstos permiten, debido a su elevada capacidad de almacenamiento, por ejemplo, el almacenamiento de películas. Así, los DVD poseen en comparación con los CD una capacidad de grabación de 6-8 veces mayor. Esto se hizo posible mediante hoyos más pequeños, separaciones entre pistas más pequeñas y una disminución de la longitud de onda del láser de aproximadamente 780 nm a aproximadamente 655 nm en el formato de DVD. Además, se elevó la apertura numérica del sistema de lectura óptica.

30 El desarrollo de nuevos formatos como, por ejemplo, los HD-DVD (DVD de alta densidad, de High Density DVD) o los llamados discos Blu ray (BD) trabajan a su vez con longitudes de onda del láser más cortas. En los BD se lee a través de un material de capa de cobertura transparente (por ejemplo, película de PC).

35 De esta manera, los requisitos al material de sustrato atravesado por la radiación o al material de la capa de cobertura atravesado por la radiación son cada vez mayores. Cuanto mayor sea la densidad de almacenamiento del medio respectivo, mayores serán los requisitos cualitativos (por ejemplo, menor contenido de partículas) en el material de sustrato. Defectos en la capa de sustrato atravesada por la radiación o en el material de la capa de cobertura atravesado por la radiación conducen a errores en el proceso de lectura.

40 Entonces, especialmente los defectos que interaccionan con el rayo láser del sistema de lectura, son de especial relevancia en lo referente a un proceso de lectura sin errores. Entre éstos se incluyen, como es sabido, partículas extrañas como, por ejemplo, partículas de polvo o partículas metálicas que pueden absorber y/o dispersar el rayo láser. Mediante la reducción de la longitud de onda del láser de lectura son adicionalmente perjudiciales aquellas partículas cuya absorción o fluorescencia se encuentra dentro de la longitud de onda del láser usado. En los HD-DVD (DVD de alta densidad, de High Density DVD) o disco Blu ray éstas son, por ejemplo, longitudes de onda entre 400 nm - 410 nm.

45 Láminas de extrusión de alta calidad para las que también son adecuados estos materiales de sustrato se usan sobre todo en el sector de la electrónica, para pantallas decorativas y funcionales en el sector de los electrodomésticos, como láminas de cubrición, por ejemplo, para artículos deportivos, para tarjetas de ID y envases de blíster. Otros campos de aplicación se encuentran en el sector de la construcción de automóviles como, por ejemplo, piezas de carrocería o espejos retrovisores exteriores, o en el sector de la telecomunicación como, por ejemplo, carcasas para móviles y teclados para móviles. Las láminas destacan por alta transparencia, resistencia al

impacto y termoestabilidad dimensional. Otra característica de calidad crítica es la calidad superficial de la lámina. Especialmente en tapas de carcasas y pantallas de alta calidad se producen fácilmente imperfecciones en la superficie, lo que conduce a elevadas tasas de rechazo.

5 La filtración de masa fundida de polímeros es en principio conocida y se describe, por ejemplo, en los documentos EP-A 0806281 y EP-A 0220324. La filtración de masa fundida de policarbonato también se ha descrito en especial, por ejemplo, en el documento EP-A 1199325. La filtración de la masa fundida de polímeros altamente viscosa es crítica, ya que frecuentemente se necesitan altas presiones, el cizallamiento en el filtro puede conducir a un calentamiento por cizallamiento esencial, lo que puede tener como consecuencia una descomposición térmica del policarbonato. Dependiendo del tiempo de permanencia en el filtro y la temperatura de la masa fundida de polímero, como consecuencia de la interacción con la gran superficie metálica también puede producirse el daño del policarbonato. Dependiendo de la presión y el caudal existe el riesgo de que partículas fluorescentes sean forzadas por el medio de filtración o regeneradas por los factores anteriormente mencionados.

15 Por tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la filtración de masas fundidas de polímero, especialmente masas fundidas de policarbonato, que hace posible separar partículas fluorescentes de policarbonato y, por tanto, obtener un material de sustrato con bajo contenido de partículas fluorescentes.

En el documento JP 04-342760 (1992) se describe una filtración de masa fundida para policarbonato altamente viscoso. La filtración de masa fundida descrita en su interior se realiza con medios de filtro con un tamaño de poro de 20  $\mu\text{m}$ . El medio de filtro no se especifica más. No se menciona la retención de partículas fluorescentes.

20 En el documento EP-A 1156071 se describe una pasivación de medios de filtro con ácidos débiles como, por ejemplo, fenol. De esta manera se consigue mejorar el índice de amarilleamiento del material filtrado. No se describen partículas fluorescentes. Este procedimiento y la filtración con filtros pretratados de este tipo no son adecuados para la reducción de partículas fluorescentes.

25 En el documento JP 2001310935 se describe una filtración de masa fundida para eliminar impurezas en policarbonato. No se describe la separación de partículas fluorescentes. La temperatura de la masa fundida que atraviesa el filtro asciende a 280 a 340  $^{\circ}\text{C}$ . La filtración de masa fundida se realiza con filtros de un tamaño de poro de 0,5 a 50  $\mu\text{m}$ . El medio de filtro no se especifica exactamente. Así, por ejemplo, no se describe el espesor del medio de filtro. No obstante, el contenido de partículas también depende del contenido de bisfenol libre. A diferencia de esto, en el procedimiento según la invención aquí descrito el contenido de bisfenol es de menor importancia. No se describe un pretratamiento de medios de filtro.

30 En el documento EP-A 1199325 se describe una filtración de masa fundida. La filtración de masa fundida se realiza mediante medios de filtro con un tamaño de poro de  $\leq 40 \mu\text{m}$ . Sin embargo, no se menciona nada sobre el espesor de la capa de filtro, que es un parámetro decisivo para retener las partículas aquí descritas. No se informa de ningún procedimiento que retenga partículas fluorescentes con determinadas propiedades viscosas. No se tratan previamente los medios de filtro.

35 En el documento JP 2003048975 se describe la preparación de policarbonato en el proceso de transesterificación en masa fundida. En este proceso, las materias primas fundidas se someten a una filtración a través de un filtro pasivado. No se detalla la formación y separación de partículas fluorescentes. El procedimiento según la invención se aparta del procedimiento descrito en el documento JP 2003048975, ya que en la publicación japonesa se filtran las materias primas y no la masa fundida de polímero.

40 Ninguna de las publicaciones anteriormente mencionadas describe la filtración según la invención o menciona el contenido de partículas fluorescentes en el policarbonato. Los procedimientos anteriormente mencionados no conducen a una reducción efectiva de partículas fluorescentes en el policarbonato.

45 Se sabe que los materiales de sustrato para memorias ópticas de datos contienen cuerpos extraños. En el documento EP-A 379130 se describe, por ejemplo, que estos cuerpos extraños pueden influir negativamente en la escritura o la lectura de un soporte de datos óptico mediante un rayo láser. Entonces, un material de sustrato posee una buena calidad cuando un determinado contenido de partículas (índice de partículas) descrito en esta patente se encuentra por debajo de un determinado valor. En el caso de los cuerpos extraños puede tratarse de un polvo o de material carbonizado o abrasión de metal. Estos cuerpos extraños que van a diferenciarse claramente del material de sustrato se detectan en un disolvente en el que el propio material de sustrato es soluble. Estos cuerpos extraños que pueden detectarse en este disolvente no son objeto de la presente solicitud. Las partículas extrañas aquí descritas no pueden detectarse en un disolvente en el que el material de sustrato es soluble ya que poseen un índice de refracción similar al de la disolución de policarbonato que va a medirse. Entonces, estas partículas no pueden detectarse, por ejemplo, mediante una prueba de Hiac Royco correspondientes al estado de la técnica

como se describe, por ejemplo, en el documento DE 102 48 951.

En el documento JP-A-02-135222 se describen cuerpos extraños con carácter de tipo gel que presentan un índice de refracción distinto de la matriz. Estas partículas también pueden reducir la calidad de la memoria óptica de datos. Estas partículas pueden reducirse claramente, por ejemplo, mediante la adición de agua en un proceso de extrusión. Estas partículas se diferencian de las partículas aquí descritas, ya que el índice de refracción de las partículas aquí descritas no se desvía esencialmente del de la matriz. Además, las partículas aquí descritas no pueden eliminarse ni reducirse su contenido por la adición de agua en un proceso de extrusión.

El documento JP-A-2003 300226 describe un procedimiento para la fabricación de materiales poliméricos filtrándose una mezcla de un prepolímero de isocianato y una diamina aromática para eliminar partículas.

Se encontró que materiales de sustrato, especialmente materiales de sustrato basados en policarbonato, contienen partículas que muestran la fluorescencia en el transcurso del espectro de absorción crítico anteriormente descrito de un láser azul (400 a 410 nm). Se encontró sorprendentemente que una gran parte de estas partículas fluorescentes presenta un comportamiento reológico distinto al de la propia matriz polimérica (policarbonato). Estos defectos que se encuentran en el material de sustrato pueden conducir a perturbaciones de flujo en la pieza moldeada por inyección acabada como, por ejemplo, un disco óptico. Por tanto, estas partículas se diferencian de la matriz polimérica en su comportamiento reológico.

Las partículas fluorescentes en el gránulo o las perturbaciones de flujo fluorescentes en el cuerpo moldeado por inyección destacan por las siguientes propiedades:

Las mediciones de las propiedades mecánicas de las partículas dan un mayor módulo, así como una mayor dureza, en comparación con el material de matriz (policarbonato). A este respecto, la dureza de las partículas se encuentra en hasta 0,3 GPa superior a la de la matriz. Los valores de dureza se determinaron con un nanoindentador de la empresa Hysitron en una superficie del disco y sobre una sección transversal del disco (partículas frente a matriz). Dependiendo de la posición de las partículas fluorescentes en el cuerpo moldeado por inyección se desencadenan perturbaciones de flujo y, por tanto, defectos en la superficie del cuerpo moldeado por inyección. Esto es especialmente válido por debajo de determinados tiempos de ciclo, sobre todo por debajo de 3,5 y especialmente por debajo de 3 segundos. Estas perturbaciones de flujo, que autofluorescen, no sólo son relevantes para las memorias ópticas de datos, que son irradiadas con un láser azul, sino también para otros cuerpos moldeados por inyección como, por ejemplo, lentes o discos difusores, ya que estas perturbaciones de flujo reducen generalmente la calidad óptica de la superficie. En el caso de memorias ópticas de datos, estas perturbaciones de flujo se detectan por un escáner en el proceso de producción. Los discos deficientes se desechan.

El defecto óptico en un cuerpo moldeado por inyección puede alcanzar, en el caso de un disco, una longitud de varios milímetros. El defecto está orientado en la dirección de flujo, es decir, en discos ópticos para soportes ópticos de datos está orientado radialmente. Dentro de este defecto óptico se encuentra una perturbación de flujo fluorescente. Se encontró que las perturbaciones de flujo fluorescentes, por ejemplo, en discos, presentan una relación longitud/anchura de 2 - 30, de media de 5 - 15. La longitud de las perturbaciones de flujo fluorescentes se encuentra entre 10 y 200  $\mu\text{m}$ . Estos valores dependen mucho de los parámetros de la máquina ajustados en el proceso de moldeo por inyección, sobre todo del tiempo de ciclo.

Además, se encontró que los cuerpos fluorescentes presentan un comportamiento de relajación. Después de que estas perturbaciones de flujo fluorescentes se acondicionaran térmicamente durante 2 minutos a 300 °C, se encuentra una relación longitud/anchura de aproximadamente 1, es decir, la perturbación de flujo fluorescente alargada se relaja dando un cuerpo esférico; es decir, que estos cuerpos fluorescentes son termoplásticamente deformables, pero no poseen solubilidad suficiente en la matriz polimérica.

Las perturbaciones de flujo fluorescentes muestran un determinado comportamiento de hinchamiento. Si esta perturbación de flujo se mezcla durante 5 minutos con diclorometano, entonces se obtiene un aumento de la superficie del área fluorescente. A partir de esto se determinó el aumento de volumen del defecto - resulta un aumento del factor 1,1 a 3,5 (el volumen esférico del defecto se determinó a partir del radio del círculo de la misma superficie). De media se obtiene un aumento de aproximadamente el factor 2. La propia matriz polimérica se disuelve completamente en diclorometano en el caso del policarbonato, mientras que el cuerpo fluorescente queda sin disolver.

Se encontró además que las partículas fluorescentes adoptan determinados valores tricromáticos. Para esto, las partículas se irradiaron con luz de una lámpara de vapor de mercurio a través de un filtro escalonado con paso a partir de 470 nm. El color de la partícula se determinó con una cámara en color digital Axiocam HRc de la empresa Zeiss incorporada en un microscopio Axioplan 2 de la empresa Zeiss según el modelo de color HSI (Matiz, Saturación, Intensidad, de Hue, Saturation, Intensity). El procedimiento se describe, por ejemplo, en "Digitale

Bildverarbeitung mit dem PC", Hans-Jürgen Schlicht, Addison-Wesley, 1993. Si el color de las partículas fluorescentes se mide con un ajuste dado de la iluminación, entonces tiene lugar un valor de matriz de media de aproximadamente 80°, una saturación de color de media de 150 dígitos y una intensidad de color de media de 190 dígitos. El color de la matriz se encuentra en el caso del policarbonato (disco compacto, de Compact Disk) en un valor de matiz de aproximadamente 75°, una saturación de color de media de 133 dígitos y una intensidad de color de media de 36 dígitos. Para la indicación del sitio de color correcto de las partículas y de la matriz deben considerarse combinados los valores para el matiz ("Hue"), saturación e intensidad. De esta manera sólo se cuentan partículas con un color característico, es decir, no se consideran otras partículas como, por ejemplo, polvo.

Cuanto mayor sea el número de partículas fluorescentes de un tamaño determinado en el gránulo de polímero, mayor será la probabilidad de obtener perturbaciones de flujo en el cuerpo moldeado por inyección acabado. De esta forma se eleva la tasa de rechazo del producto respectivo. Se encontró sorprendentemente que no todas las partículas fluorescentes conducen a perturbaciones de flujo, sino sólo las partículas de un determinado tamaño. A partir de discos ópticos se prepararon partículas fluorescentes que se encontraron por debajo de las perturbaciones de flujo y se relajaron en la masa fundida como se ha descrito anteriormente. Solamente se determinaron partículas esféricas con un diámetro de  $\geq 10 \mu\text{m}$ .

Por tanto, a partir del estado de la técnica existió el objetivo de separar las partículas fluorescentes perjudiciales anteriormente descritas y, por tanto, proporcionar un material de sustrato de alta pureza, preferiblemente de policarbonato, que fuera adecuado para la fabricación de soportes de datos, especialmente aquellos soportes de datos que se leen con luz de láser azul, así como para la fabricación de cuerpos moldeados por inyección ópticos de alta calidad, así como masas moldeadas por extrusión de alta calidad.

El objetivo se alcanzó por el hecho de que se proporcionara un procedimiento de filtración de masa fundida especial para separar las partículas fluorescentes. Por tanto, esto es especialmente sorprendente ya que las partículas con las propiedades viscosas arriba representadas sólo pueden separarse difícilmente porque pueden deformarse debido a sus propiedades. Mediante una filtración en lecho profundo especial se consiguió fabricar un material de sustrato que es adecuado para la fabricación de soportes de datos, especialmente aquellos soportes de datos que se leen con luz de láser azul, así como para la fabricación de cuerpos moldeados por inyección ópticos de alta calidad.

Es objeto de la invención un procedimiento para la filtración de policarbonato, caracterizado porque la masa fundida de policarbonato con un peso molecular en promedio (promedio en peso) de 14.000 - 30.000 g/mol, preferiblemente 15.000 - 29.000 g/mol y especialmente preferiblemente de 16.000 a 22.000 g/mol (determinado por cromatografía de permeación en gel), se filtra a través de al menos un material no tejido metálico constituido por más de una capa de alambres metálicos delgados, tratándose previamente térmicamente el material no tejido metálico en una atmósfera oxidante. A este respecto, los alambres están apilados en capas y dado el caso pueden estabilizarse mediante alambres de soporte más gruesos. El material no tejido metálico está constituido por alambres de, por ejemplo, acero V4A, por ejemplo, con el número de material 1.4571. Los alambres de soporte pueden estar constituidos, por ejemplo, por V4A 1.4571 o V2A 1.4541 o acero con el número de material 1.4310. El material no tejido posee un espesor de 5 mm a 0,1 mm, preferiblemente 1 mm a 0,2 mm. El material no tejido está construido de forma alterna por capas de diferente densidad (es decir, capas con diferente tamaño de poro). A este respecto, la capa más densa se encuentra preferiblemente en el centro del material no tejido metálico. La capa más densa tiene preferiblemente 0,05 a 0,2 mm de espesor. Además, la capa más densa está constituida preferiblemente por alambres delgados con un diámetro de 1 - 20  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 2 - 10  $\mu\text{m}$ , especialmente preferiblemente 2 - 7  $\mu\text{m}$ . La capa menos densa tiene preferiblemente 0,05 a 0,3 mm de espesor. Los alambres de esta capa tienen un diámetro de 1 - 20  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 2 - 10  $\mu\text{m}$ , especialmente preferiblemente 2 - 7  $\mu\text{m}$ . El tamaño de poro en la capa menos densa asciende preferiblemente a 20 - 60  $\mu\text{m}$ , el tamaño en la capa más densa a preferiblemente a 1 - 10  $\mu\text{m}$ . Estos alambres pueden ser lisos o estar superficialmente estructurados, lo que puede alcanzarse mediante procedimientos de tratamiento especiales como mediante tratamiento con ácido como, por ejemplo, ácido nítrico o ácido cítrico o mediante electropulido. Se prefieren 2 a 10, con especial preferencia 2 a 8 y especialmente 2 a 6 capas. A este respecto, al material no tejido metálico pueden seguirle sobre el anverso y el reverso otras rejillas de soporte, chapas perforadas, metal desplegado o materiales similares para soportar el material no tejido.

La filtración se realiza en general a presión, preferiblemente a presiones de 5 a 35 bar (0,5 a 3,5 MPa), especialmente a 10 a 30 bar (1,0 a 3,0 MPa).

El material no tejido de filtro se trata previamente térmicamente en una atmósfera oxidante. Todas las otras superficies metálicas del filtro pueden tratarse previamente térmicamente. Este pretratamiento térmico puede realizarse en atmósfera de gas protector como nitrógeno o argón o en atmósfera oxidante como aire, preferiblemente en atmósfera oxidante.

El pretratamiento térmico se realiza en general a temperaturas de 200 a 1200 °C, dependiendo del tipo de

acondicionamiento térmico o de la temperatura de acondicionamiento térmico correspondiente. La duración del pretratamiento térmico asciende en general a 1 minuto a 48 horas, preferiblemente a 2 minutos a 30 horas y especialmente a 10 minutos a 24 horas y depende del tipo de acondicionamiento térmico.

5 A este respecto, el pretratamiento térmico puede realizarse mediante recocido de la superficie metálica en una llama, mediante acondicionamiento térmico en un horno de mufla o en lecho fluidizado o mediante acondicionamiento térmico en un horno con circulación de aire.

10 En el recocido de las superficies metálicas en una llama de gas, las temperaturas se encuentran normalmente entre 600 y 1500 °C, preferiblemente entre 800 y 1200 °C, en el acondicionamiento térmico en el horno de mufla entre 300 y 1000 °C, preferiblemente entre 600 y 900 °C, y en el acondicionamiento térmico en el horno con circulación de aire en 200 a 500 °C, preferiblemente en 300 a 400 °C.

15 La duración del pretratamiento térmico a temperaturas por encima de 600 °C asciende en general a de 1 minuto a 1 hora, en el intervalo de temperatura de 300 a 700 °C generalmente a de 30 minutos a 48 horas, preferiblemente de 30 minutos a 30 horas, especialmente de 2 a 25 horas a temperaturas de 300 a 500 °C, en general de 1 a 48 horas, preferiblemente de 2 a 30 horas, especialmente de 4 a 25 horas. La aplicación de llama de las piezas metálicas tratadas mediante recocido puede realizarse en un lecho de arena o fluidizado.

Las superficies metálicas del material no tejido de filtro se acondicionan térmicamente con especial preferencia a 200 a 500 °C, preferiblemente a 250 a 450 °C, especialmente a 300 a 400 °C durante hasta 35 horas, preferiblemente 4 a 30 horas, especialmente 8 a 26 horas. Se prefiere especialmente una temperatura de 350 °C durante 24 horas.

20 Con este procedimiento de filtración se consigue reducir claramente en el policarbonato el número de partículas fluorescentes con un diámetro de partícula del tamaño 5 - 250 µm. Especialmente se reducen claramente partículas que tienen un diámetro de partícula superior a 50 µm.

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

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

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

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

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

Estos y otros difenoles adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos US-A-PS 2 999 835, 3 148 172, 2 991 273, 3 271 367, 4 982 014 y 2 999 846, en las publicaciones para información de solicitud de patente alemana 1 570 703, 2 063 050, 2 036 052, 2 211 956 y 3 832 396, la memoria de patente francesa 1 561 518, en la

monografía "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, Nueva York 1964, pág. 28 y siguientes; pág. 102 y siguientes", y en "D.G. Legrand, J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker Nueva York 2000, pág. 72 y siguientes".

5 En el caso de los homopolicarbonatos sólo se usa un difenol, en el caso de los copolicarbonatos se usan varios difenoles, pudiendo estar evidentemente los bisfenoles usados, como también todos los otros productos químicos y coadyuvantes añadidos a la síntesis, contaminados con las impurezas procedentes de su propia síntesis, manipulación y almacenamiento, aunque se desea trabajar con materias primas lo más limpias posibles.

10 Los interruptores de cadena monofuncionales necesarios para la regulación del peso molecular, como fenol o alquifenoles, especialmente fenol, p-terc-butilfenol, iso-octilfenol, cumilfenol, sus ésteres de ácido clorocarbónico o cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos o mezclas de estos interruptores de cadena, se introducen a la reacción o bien con el bisfenolato o los bisfenolatos o bien se añaden a la síntesis en cualquier momento de tiempo discrecional, en tanto que en la mezcla de reacción todavía estén presentes fosgeno o grupos terminales ácido clorocarbónico o en el caso de cloruros de ácido y ésteres de ácido clorocarbónico como interruptores de cadena en tanto que estén a disposición suficientes grupos terminales fenólicos del polímero que se forma. Sin embargo, el 15 o los interruptores de cadena se añaden preferiblemente después de la fosgenación en un sitio o en un momento de tiempo en el que ya no esté presente fosgeno, pero en el que todavía no se haya dosificado el catalizador, o se dosifican antes del catalizador, junto con el catalizador o paralelamente al mismo.

20 Del mismo modo, a la síntesis se añaden ramificadores o mezclas de ramificadores que eventualmente van a usarse, pero normalmente antes de los interruptores de cadena. Normalmente se usan trisfenoles, fenoles cuaternarios o cloruros de ácido de ácidos tri- o tetracarboxílicos, o también mezclas de polifenoles o de cloruros de ácido.

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

4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hept-2-eno,

25 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano,

1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno,

1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano,

tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano,

2,2-bis-(4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil)-propano,

30 2,4-bis-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol,

tetra-(4-hidroxifenil)-metano.

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

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

35 Los catalizadores usados en la síntesis de interfase son aminas terciarias, especialmente trietilamina, tributilamina, triocilamina, N-etilpiperidina, N-metilpiperidina, N-i/n-propilpiperidina; sales de amonio cuaternario como hidróxido / cloruro / bromuro / hidrogenosulfato / tetrafluoroborato de tetrabutilamonio / tributilbencilamonio / tetraetilamonio; así como los compuestos de fosonio correspondientes a los compuestos de amonio. Estos compuestos se han descrito en la bibliografía como catalizadores de interfase típicos, pueden obtenerse comercialmente y son 40 habituales para el experto. Los catalizadores pueden añadirse a la síntesis individualmente, en mezcla o también juntos y sucesivamente, dado el caso también antes de la fosgenación, pero se prefieren dosificaciones después del aporte de fosgeno, a menos que se use un compuesto de onio o mezclas de compuestos de onio como catalizadores, en cuyo caso se prefiere una adición antes de la dosificación de fosgeno. La dosificación del catalizador o de los catalizadores puede realizarse en sustancia, en un disolvente inerte, preferiblemente al de la 45 síntesis de policarbonatos, o también como disolución acuosa, en el caso de las aminas terciarias como sus sales de amonio con ácidos, preferiblemente ácido mineral, especialmente ácido clorhídrico. En el uso de varios catalizadores o de la dosificación de cantidades parciales de la cantidad total de catalizador, naturalmente también pueden realizarse diferentes formas de dosificación en distintos sitios o en distintos momentos. La cantidad total de catalizadores usados se encuentra entre el 0,001 y el 10 % en moles referido a moles de bisfenoles usados,

preferiblemente el 0,01 y el 6 % en moles, con especial preferencia el 0,05 y el 5 % en moles.

Además, la preparación de policarbonatos también es posible a partir de carbonatos de diarilo y difenoles según el procedimiento de policarbonato conocido en la masa fundida, el llamado procedimiento de transesterificación en masa fundida, que se describe, por ejemplo, en los documentos WO-A 01/05866 y WO-A 01/05867. Además, se describen procedimientos de transesterificación (procedimiento de acetato y procedimiento de éster fenílico), por ejemplo, en los documentos US-A 34 94 885, 43 86 186, 46 61 580, 46 80 371 y 46 80 372, en los documentos EP-A 26 120, 26 121, 26 684, 28 030, 39 845, 39 845, 91 602, 97 970, 79 075, 14 68 87, 15 61 03, 23 49 13 y 24 03 01, así como en los documento DE-A 14 95 626 y 22 32 977.

Los siguientes ejemplos explican la invención, pero no son limitantes.

## **Ejemplos**

### Procedimiento para la determinación del contenido de partículas fluorescentes en el policarbonato:

El análisis del contenido de partículas fluorescentes se realiza mediante filtración de la muestra de policarbonato en cuestión (50 g), disuelta en diclorometano (LiChrosolv; Merck: 1.06044 K33506244 430) (700 ml), a través de una membrana de filtro de teflón (empresa Bohlender GmbH, D-97847 Grünsfeld) con 5 µm de diámetro de poro y un espesor de la membrana de filtro de 1 mm. Los discos de filtro se secan a vacío y se protegen del polvo ambiental mediante una cubierta. Después de la filtración, la superficie del filtro se investiga (se escanea) mediante un microscopio de fluorescencia Axioplan 2 de la empresa Zeiss AG, Alemania. Se trabaja con una longitud de onda de excitación de 400 - 440 nm, un tiempo de iluminación de 40 ms por escaneado y un aumento total de 25 veces. Las partículas fluorescentes se detectan y los datos se evalúan mediante un software de procesamiento de imágenes (KS 300 3.0 de la empresa Zeiss AG). Sólo se cuentan partículas con un color característico, es decir, no se consideran otras partículas como, por ejemplo, polvo (determinado según el modelo de color HSI, véase al principio). Los parámetros de color para el reconocimiento de las partículas fluorescentes se ajustan de forma que se parezcan a los parámetros de las partículas encontradas en las perturbaciones de flujo en discos ópticos. La exploración de la superficie del filtro se realiza automáticamente mediante una platina controlada por ordenador (empresa Zeiss AG).

A este respecto, en las condiciones anteriormente especificadas (longitud de onda, aumento total, tiempo de iluminación), una región fluorescente coherente sobre el filtro de teflón se detecta automáticamente y se cuenta como 1 "recuento" ("count"). Se cuentan las partículas fluorescentes individuales que se encuentran sobre el filtro de teflón. El número total de partículas fluorescentes se divide entre la masa de las masas fundidas de policarbonato pesadas en el lote respectivo y se obtiene el número de partículas (fluorescentes) referido a 1 gramo de policarbonato (recuentos ("counts")/g).

Como material de ensayo se usó un policarbonato aromático basado en bisfenol A y terc-butilfenol como interruptor de cadena con un índice volumétrico de fusión MVR = 71 cm<sup>3</sup>/10 min (a 300 °C; 1,2 kg).

El gránulo de polímero previamente secado a 120 °C en la estufa de secado a vacío se funde en una prensa extrusora (Brabender 35/17D, Karg Industrietechnik, 82152 Krailling), con procesamiento de datos/evaluación Plasti-Corder PL2000 Vers. 2.6.9 a distintas temperaturas y se procesa con distintos caudales. Por una parte, la masa fundida se filtra según el procedimiento según la invención y, por otra parte, se filtra según procedimientos de filtración convencionales (comparación).

### **Ejemplo 1** (ejemplo comparativo - 0 - muestra - sin filtración)

El policarbonato anteriormente mencionado se funde en una prensa extrusora (véase arriba). El calentamiento de las zonas de calentamiento individuales se ajusta a 305 °C (zona 1), 310 °C (zona 2) y 315 °C (zona 3). Al principio, la prensa extrusora se aclara durante 3 minutos a un caudal de 6 kg/hora. Después se reduce el caudal a 1,2 kg / hora y a este caudal se aclara 15 minutos. La temperatura de la masa fundida de polímero en la placa de boquillas asciende a aproximadamente 295-305 °C. Se extrae una muestra de la masa fundida de polímero.

En el policarbonato así obtenido se determina el número de partículas fluorescentes según el procedimiento anteriormente especificado. El resultado muestra 15,2 recuentos ("counts")/g de partículas fluorescentes y, por tanto, un alto valor de partículas fluorescentes.

### **Ejemplo 2** (ejemplo comparativo, con filtro de 25 µm)

El experimento se realiza como en el Ejemplo 1; sin embargo, antes de la placa de boquillas se usa un filtro de masa fundida. Para esto, un trozo circular con un diámetro de 41,2 mm se recortó de un filtro de acero inoxidable de capa delgada (espesor: de media 30 µm; diámetro de alambre aproximadamente 10 µm), eliminándose el tejido de



5 soporte, es decir, sólo se usó la membrana de filtro. El tamaño de poro del filtro asciende a 25 µm. En la dirección de flujo del polímero se instala primero esta membrana de filtro, luego un tejido de soporte (metal desplegado con una abertura de malla de 0,5 x 1,2 mm<sup>2</sup>), seguido de un anillo de soporte con tejido de alambre con una abertura de malla de 1,2 mm<sup>2</sup> y a continuación una chapa perforada con orificios de 2,2 mm. Finalmente se instala la placa de boquillas y se fija con un racor. El diámetro de la superficie de filtración activa asciende a 30 mm. Con esta construcción se garantiza que el filtro está soportado, es decir, no está dañado y se alcanza una hermetización.

10 El gránulo de polímero se funde bajo las condiciones anteriormente descritas. Después de 35 minutos y después de 60 minutos (calculado según la instalación del filtro) se extraen muestras de masa fundida. La primera muestra después de 35 minutos da un contenido de partículas fluorescentes de 7,8 recuentos ("counts")/g, la segunda muestra después de 60 minutos muestra un valor de 8,3 recuentos ("counts")/g. La presión antes del filtro asciende a aproximadamente 1 bar (0,1 MPa). Este resultado prueba que la incorporación del filtro anteriormente mencionado sólo reduce insignificadamente el contenido de partículas fluorescentes.

**Ejemplo 3** (ejemplo comparativo)

15 El experimento se realiza como en el Ejemplo 1; sin embargo, en la placa de boquilla se inserta un filtro de masa fundida. Para esto se usa un material no tejido de acero inoxidable del material con el número de material 1.4571. El material no tejido está constituido por 2 capas. En la dirección de flujo de la masa fundida sigue inicialmente una capa menos densa con un espesor de 0,15 mm. El tamaño de poro de la capa menos densa asciende de media a 30 µm. La capa más densa le sigue a la capa menos densa y tiene un espesor de 0,15 mm. El tamaño de poro de la capa más densa asciende de media a aproximadamente 10 µm. Las fibras metálicas del filtro tienen un diámetro de aproximadamente 5 - 7 µm. El espesor del filtro asciende en total a 0,3 mm. El diámetro del material no tejido de filtro asciende a 28,4 mm. El material no tejido de filtro es la primera capa en la dirección de flujo de la masa fundida de polímero. A continuación se instala un tejido de soporte (metal desplegado con una abertura de malla de 0,5 x 1,2 mm<sup>2</sup>), seguido de un anillo de soporte con tejido de alambre con una abertura de malla de 1,2 mm y finalmente una chapa perforada con orificios de 2,2 mm. Finalmente se instala la placa de boquillas y se fija con un racor. Con esta construcción se garantiza que el filtro está soportado, es decir, no está dañado y se alcanza una hermetización. El diámetro de la superficie de filtración activa asciende a 19 mm. El gránulo de polímero se funde bajo las condiciones anteriormente descritas. Después de 25 minutos (calculado después de la incorporación del filtro de masa fundida) se extrae una muestra de la masa fundida de polímero. La presión antes del material no tejido de filtro asciende a 55 - 60 bar (5,5 - 6,0 MPa).

30 En el policarbonato así obtenido se determina el número de partículas fluorescentes según el procedimiento anteriormente especificado.

La evaluación da 8,7 recuentos ("counts")/g.

Con esto se muestra que en condiciones que se encuentran fuera de las condiciones según la invención sólo es insuficientemente posible una separación efectiva de las partículas fluorescentes.

35 **Ejemplo 4** (ejemplo comparativo)

40 El experimento se realiza como en el Ejemplo 1; sin embargo, en la placa de boquillas se inserta un filtro de masa fundida. El material no tejido de filtro metálico tiene la misma construcción que se ha descrito en el Ejemplo 3. Sin embargo, el diámetro del material no tejido de filtro asciende a 41,2 mm. El diámetro de la superficie de filtración activa asciende a 30 mm. El gránulo de polímero se funde bajo las condiciones anteriormente descritas. Después de 25 minutos (calculado después de la incorporación del filtro de masa fundida) se extrae la primera muestra, después de otros 25 minutos se extrae una segunda muestra. La presión antes del material no tejido de filtro asciende a 20-25 bar (2,0-2,5 MPa).

En el policarbonato así obtenido se determina el número de partículas fluorescentes según el procedimiento anteriormente especificado.

45 La evaluación de la primera muestra da 1,56, la de la segunda muestra 1,18 recuentos ("counts")/g de partículas fluorescentes.

Con esto se muestra que el procedimiento según la invención de filtración de masa fundida conduce a una clara reducción de las partículas fluorescentes en la masa fundida de polímero.

**Ejemplo 5** (según la invención, con filtro pasivado)

50 El experimento se realiza como en el Ejemplo 4; sin embargo, el filtro de masa fundida se acondiciona térmicamente previamente durante 24 horas a 350 °C en un horno con circulación de aire. El filtro se incorpora

como se ha descrito en el Ejemplo 4. El gránulo de polímero se funde bajo las condiciones anteriormente descritas. Después de 3 horas se extrae una muestra.

La evaluación de la muestra da 0,47 ("counts")/g de partículas fluorescentes.

5 La ventaja del procedimiento de filtración según la invención se aprecia claramente mediante el número significativamente reducido de partículas fluorescentes.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Procedimiento para la filtración de masas fundidas de policarbonato, en el que la masa fundida de policarbonato con un peso molecular medio de 14.000 a 30.000 g/mol se filtra a través de por lo menos un material no tejido metálico, caracterizado porque el material no tejido metálico tiene un espesor de 5 mm a 0,1 mm, constituido por 2 o más capas, en el que al menos una capa tiene de 0,05 a 0,2 mm de espesor y presenta un tamaño de poro de 1 a 10  $\mu\text{m}$ , en el que el material no tejido de filtro se trata previamente térmicamente en atmósfera oxidante a temperaturas de 300 a 400  $^{\circ}\text{C}$  durante 4 a 35 horas.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se usan de 2 a 10 capas.
- 10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el espesor del material no tejido metálico asciende a 1 mm a 0,2 mm.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la capa que tiene de 0,05 a 0,2 mm de espesor está constituida por alambres con un diámetro de 1 - 20  $\mu\text{m}$ .
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la capa de menor densidad tiene de 0,05 a 0,3 mm de espesor.
- 15 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el tamaño de poro de la capa de menor densidad asciende a 20 a 60  $\mu\text{m}$ .
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se filtra a presiones de 5 a 35 bar (0,5 a 3,5 MPa) y temperaturas de 220 a 400  $^{\circ}\text{C}$ .
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el tejido de filtro es de acero inoxidable.
- 20 9.- Procedimiento según la reivindicación 1 para la eliminación de partículas fluorescentes en policarbonato.