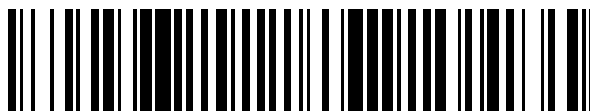


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 338**

51 Int. Cl.:

C08G 64/12 (2006.01)

C08G 64/14 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2009 E 09777529 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2013 EP 2313456**

54 Título: **Policarbonatos modificados con propiedades superficiales mejoradas**

30 Prioridad:

05.08.2008 DE 102008036406

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

09.04.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MEYER, ALEXANDER;
HEUER, HELMUT-WERNER;
OSER, RAFAEL y
WEHRMANN, ROLF**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 400 338 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 modificados con propiedades superficiales mejoradas

5 La presente invención se refiere al uso de compuestos arilmono- o arildihidroxicos que contienen imida como interruptores de cadena o unidades estructurales monoméricas para la preparación de policarbonatos, así como a policarbonatos que contienen estructuras derivadas de compuestos arildihidroxicos que contienen imida, a procedimientos para la preparación de policarbonatos, a cuerpos moldeados y extruidos que pueden obtenerse a partir de estos policarbonatos, así como a procedimientos para la fabricación de cuerpos moldeados y extruidos.

10 Los policarbonatos se usan, debido a su alta termoestabilidad dimensional, en otros, en sectores en los que debe contarse con una elevada carga de temperatura. Con copolicarbonatos especiales (como, por ejemplo, en un copolicarbonato basado en bisfenol A y bisfenol TMC (1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano)) se consigue elevar adicionalmente la termoestabilidad dimensional. Por tanto, estos policarbonatos también son adecuados para la fabricación de lentes, reflectores, cubiertas y carcasas para lámparas, etc.

15 Además de una buena procesabilidad y buenas propiedades mecánicas, estos materiales también deben cumplir otros requisitos como una buena calidad superficial en la pieza moldeada por inyección resultante, así como una buena adhesión a metal.

Dependiendo de los bisfenoles usados y del ajuste adecuado del peso molecular de los homo- y copolicarbonatos, la termoestabilidad dimensional y las propiedades mecánicas pueden variare en un amplio intervalo. Sin embargo, la adhesión a metal de estos policarbonatos no es frecuentemente óptima. Precisamente en el sector de los reflectores es indispensable una buena adhesión a metal.

20 Para la preparación de policarbonatos convencionales como interruptores de cadena se usan frecuentemente compuestos monofuncionales basados en fenol como, por ejemplo, fenol, 4-alkilfenoles como, por ejemplo, p-terc-butilfenol y 4-cumilfenol (Kunststoff-Handbuch 3; L. Bottenbruch, Hanser, Munich 1992, pág. 127; documento EP-A 0 353 594).

25 Los policarbonatos que contienen poliéterimida se describen en el documento US-A 4.393.190. Estos policarbonatos modificados presentan una resistencia a productos químicos mejorada, no se mencionan las propiedades referentes a la adhesión a metal. Los policarbonatos o copolicarbonatos aquí descritos presentan además otra composición, en comparación con los copolicarbonatos según la invención.

30 En el documento WO 00/37442 A1 se describen policarbonatos con unidades de imida. Aquí tampoco se menciona una adhesión a metal mejorada. Los policarbonatos o copolicarbonatos aquí descritos presentan además otra composición.

Los policarbonatos con funcionalidad nitro muestran según el documento JP-A 07179594 propiedades de adhesión a metal mejoradas. Estos polímeros no son objeto de esta solicitud.

35 Los policarbonatos con unidades de imida se describen, por ejemplo, en el documento US 6.214.505. Sin embargo, a diferencia de éstos, los policarbonatos según la invención presentan otra estructura. En documento US 6.214.505 no se ocupa de las propiedades superficiales.

En el documento DE 3834660 A1 se describe la síntesis de éterimidias. Éstas también están construidas estructuralmente distintas de los policarbonatos según la invención aquí descritos. No se describen propiedades superficiales.

40 Un pretratamiento con plasma puede modificar, en ciertas circunstancias, las propiedades superficiales de polímeros. Estos procedimientos se describen, por ejemplo, en Friedrich y col. en Metallized plastics 5&6: Fundamental and applied aspects y H. Grünwald y col. en Surface and Coatings Technology 111 (1999) 287-296. Sin embargo, un tratamiento superficial de plásticos significa un elevado gasto técnico adicional y dado el caso puede conducir al daño de la superficie del plástico.

45 La aplicación de metales sobre el polímero puede producirse por distintos procedimientos como, por ejemplo, por deposición de vapor o pulverización catódica. Los procedimientos se describen más detalladamente, por ejemplo, en "Vakuumbeschichtung tomo 1 a 5", H. Frey, VDI-Verlag Düsseldorf 1995 o "Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie" parte 1, R.A. Haefer, Springer Verlag 1987.

50 Por tanto, a partir del estado de la técnica se planteó el objetivo de modificar policarbonatos de tal forma que presentaran propiedades superficiales mejoradas, sobre todo en lo referente a la adhesión de metales, sin que fuera obligatoriamente necesario un pretratamiento superficial correspondiente.

Además, se desea que los policarbonatos modificados no conduzcan a una descomposición significativa bajo carga térmica como, por ejemplo, en el proceso de extrusión o en el moldeo por inyección, pero también en el proceso de preparación, por ejemplo, según el procedimiento de transesterificación en masa fundida, ya que estos policarbonatos o copolicarbonatos se usan especialmente a altas temperaturas ambientales, por ejemplo, en reflectores.

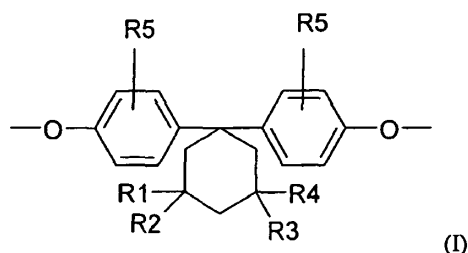
Se ha encontrado ahora que homo- y copolicarbonatos u homo- y co-oligocarbonatos (a continuación se incluyen bajo la denominación "policarbonato o policarbonatos") que están modificados con grupos que contienen imida presentan una adhesión mejorada a metales.

Además, era objetivo poner a disposición estos grupos terminales o unidades estructurales monoméricas que contienen imida que pueden incorporarse en policarbonatos y conducir a materiales con propiedades superficiales mejoradas, especialmente una adhesión a metal mejorada. Para la incorporación de los grupos terminales o monómeros que contienen imida correspondientes en el policarbonato es necesario que éstos lleven grupos OH fenólicos.

Por tanto, esta invención se refiere a policarbonatos que están modificados con grupos que contienen imida, por ejemplo, como grupo terminal o unidad estructural monomérica.

Por tanto, son objeto de la presente invención policarbonatos que contienen estructuras basadas en fenoles o bisfenoles que contienen imida (a continuación también denominadas difenoles), el uso de aquellos policarbonatos y copolicarbonatos para la preparación de piezas moldeadas y el uso de fenoles que contienen imida como interruptores de cadena o bisfenoles en la preparación de polímeros, especialmente de policarbonatos y copolicarbonatos.

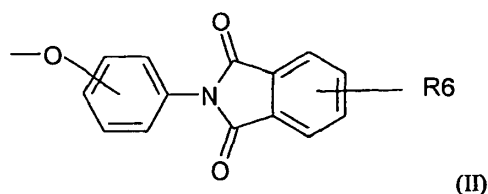
Son objeto de la invención policarbonatos que contiene como unidad estructural de difenol un compuesto de estructura: (I)



en la que

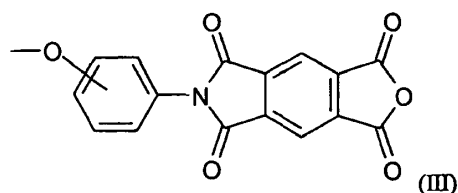
R1 a R3 representan metilo y R4 a R5 representan H,

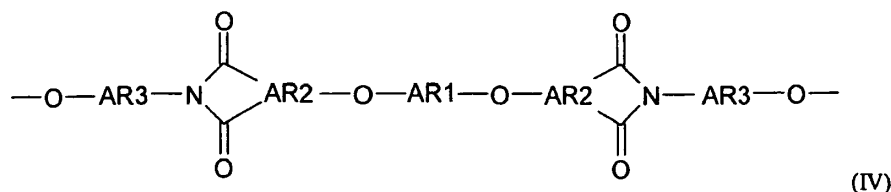
así como al menos una de las siguientes estructuras (II), (III), (IV) y (V)



en la que R6 representa H o alquilo C₁-C₁₂, preferiblemente representa H,

y





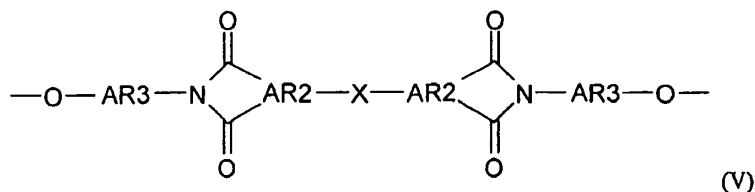
en las que

AR1 está derivado de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC),

5 AR2 representa un resto arilo trivalente dado el caso sustituido, preferiblemente representa un resto fenilo o naftilo trivalente que puede estar sustituido con alquilo C₁-C₁₀ y/o halógeno, preferiblemente metilo, etilo y/o halógeno, y

AR3 representa un resto arilo divalente dado el caso sustituido, preferiblemente representa un resto fenilo divalente que puede estar sustituido con alquilo C₁-C₁₀, con hidroxilo una o varias veces, preferiblemente alquilo C₁-C₁₀ sustituido 1 a 5 veces, y/o halógeno, o AR3 representa alquilo, preferiblemente con 1 - 8 átomos de C, con especial preferencia con 1 - 4 átomos de C, muy especialmente representa etilo,

10 y



en la que AR2 y AR3 tienen los significados anteriormente mencionados y

X representa O, S o un enlace sencillo, preferiblemente representa oxígeno.

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

20 Sustituyentes de fenilo especialmente preferidos de AR3 en la fórmula IV y V son metilo, etilo, propilo, butilo, así como hidroximetilo, hidroxietilo, hidroxipropilo o hidroxibutilo.

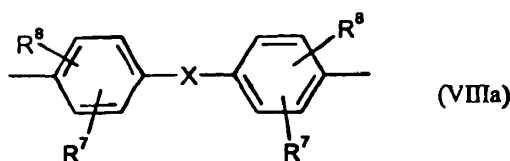
Como otras unidades estructurales de difenol son adecuados difenoles de fórmula (VIII). Además de los difenoles anteriormente mencionados de fórmula (I) o estructuras derivadas de los mismos, para la preparación de policarbonatos según la invención pueden usarse otros difenoles de fórmula (VIII)

25 HO-Z-OH (VIII)

en la que

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

30 Preferiblemente, Z representa en la fórmula (VIII) un resto de fórmula (VIIIa)



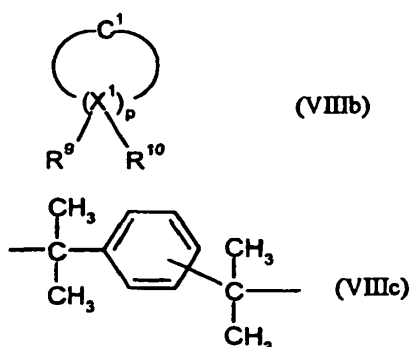
en la que

R⁷ y R⁸ representan, independientemente entre sí, H, alquilo C₁-C₁₈, alcoxi C₁-C₁₈, halógeno como Cl o Br o representa respectivamente aril- o aralquilo dado el caso sustituidos, preferiblemente representa H o alquilo C₁-C₁₂, con especial preferencia representa H o alquilo C₁-C₈, y de manera muy especialmente preferida representa H o metilo, y

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

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

o representa un resto de fórmula (VIIIb) o (VIIIc)



en las que

15 R⁹ y R¹⁰ significan para cada X¹ individualmente elegible, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C₁-C₆, preferiblemente hidrógeno, metilo o etilo.

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

25 Para la preparación de policarbonatos, difenoles adecuados de fórmula (VIII) son preferiblemente hidroquinona, resorcinol, dihidroxidifenilo, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis(hidroxi-fenil)-cicloalcanos, sulfuros de bis-(hidroxifenilo), éteres bis-(hidroxifenílicos), bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas, sulfóxidos de bis-(hidroxifenilo), α,α'-bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos, así como sus compuestos alquilados, alquilados en el núcleo y halogenados en el núcleo.

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

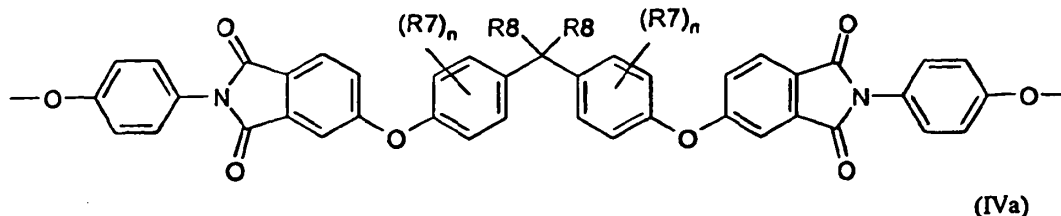
Difenoles muy especialmente preferidos son 4,4'-dihidroxidifenilo, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-feniletano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC).

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

40 Los difenoles de fórmula (VIII) pueden usarse tanto solos como también en mezcla entre sí.

Además de los compuestos de estructura (I), los policarbonatos según la invención contienen especialmente bisfenol A como otra unidad estructural de difenol según la fórmula (VIII).

Se prefiere especialmente la siguiente estructura de fórmula (IVa):



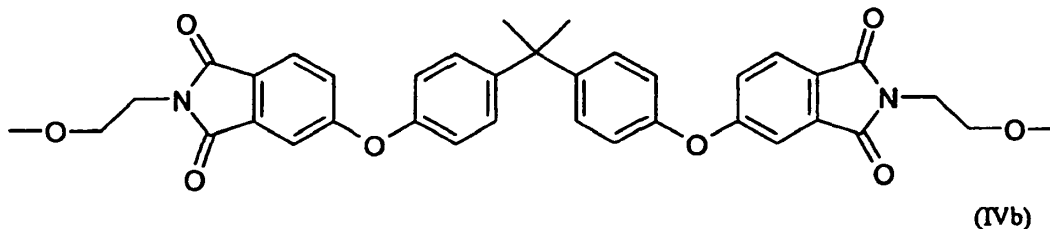
5 en la que

R7 representa, independientemente entre sí, alquilo C₁-C₆ y/o halógeno, preferiblemente representa metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, cloro y/o bromo,

n representa 0, 1, 2, 3 ó 4, preferiblemente representa 0,1 ó 2, y

10 R8 representa, independientemente entre sí, alquilo C₁-C₁₀, preferiblemente representa alquilo C₁-C₆, especialmente representa metilo o etilo; ambos restos R8 también pueden formar juntos un resto alquilo cíclico dado el caso sustituido y forman preferiblemente un resto ciclohexilo o trimetilciclohexilo.

También se prefiere especialmente la siguiente estructura de fórmula (IVb):



15 Las estructuras anteriormente mencionadas están incorporadas en la cadena polimérica mediante unidades de carbonato.

Se prefieren especialmente 2 grupos de policarbonatos según la invención que, además de la unidad estructural de difenol de fórmula (I), contienen, por una parte, estructuras de fórmula (II) y/o (III), con especial preferencia de fórmula (II), por otra parte, aquellas que, adicionalmente además de los difenoles de fórmula (I), contienen estructuras de fórmula (IV) y/o (V).

20 Sin embargo, las definiciones de restos o explicaciones generales anteriormente citadas o citadas en intervalos preferidos también pueden combinarse discrecionalmente entre sí, es decir, entre los intervalos respectivos e intervalos preferidos. Son válidas correspondiente para los productos finales, así como para los precursores y productos intermedios.

25 La cantidad de interruptor de cadena que va a usarse de fórmulas (II) y/o (III) derivadas de fenoles correspondientes o la cantidad de estructuras de fórmula (II) y/o (III) contenidas en el policarbonato asciende al 0,5 al 8 % en moles, preferiblemente al 2 al 6 % en moles, referido a moles de difenol o difenoles respectivamente usados. Además de los compuestos fenólicos de fórmulas (II) y/o (III) todavía pueden usarse otros fenoles como interruptores de cadena en cantidades de hasta el 90 % en moles, preferiblemente al 75 % en moles, especialmente al 70 % en moles, referido a la cantidad total respectiva de interruptores de cadena para la preparación del policarbonato. Aquellos fenoles son, por ejemplo, fenol, cumilfenol o terc-butilfenol.

30 En caso de que se usen los difenoles derivados de las unidades estructurales monoméricas (IV) y (V), éstos se usan en cantidades del 5 - 50 % en moles, preferiblemente en cantidades del 10 - 30 % en moles, referidas al número total de difenoles usados en moles, o están contenidos en estas cantidades en el policarbonato.

35 La cantidad de difenoles de fórmula (I) puede sustituirse en general con hasta el 95 % en moles, preferiblemente el 90 % en moles, de bisfenoles de fórmula (VIII).

Los compuestos según la invención pueden prepararse fundamentalmente según procedimientos conocidos de la

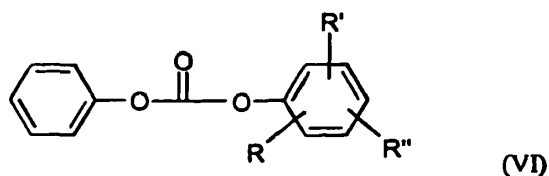
química orgánica. A modo de ejemplo, los monofenoles funcionalizados con imida pueden prepararse a partir de aminofenoles y anhídridos aromáticos. Esto se describe, por ejemplo, en el documento EP- A 132547.

Según el documento DE-A 2 119 799, la preparación de policarbonatos se realiza con participación de grupos terminales fenólicos, según el procedimiento de interfase, como también el procedimiento en fase homogénea.

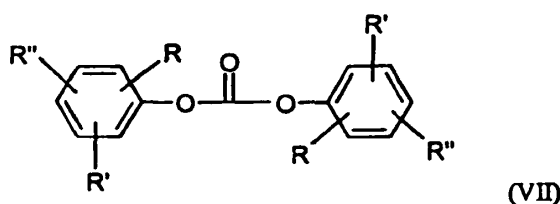
- 5 Para la preparación de policarbonatos según el procedimiento de interfase se remite a modo de ejemplo a H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, vol. 9, Interscience Publishers, Nueva York 1964, pág. 33 y siguientes y a Polymer Reviews, vol. 10, "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods", Paul W. Morgan, Interscience Publishers, Nueva York 1965, Cap. VIII, pág. 325.

- 10 Además, la preparación de los policarbonatos según la invención también es posible a partir de carbonatos de diarilo y difenoles según el procedimiento de policarbonato conocido en 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 fenólico), 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, 91 602, 97 970, 79 075, 14 68 87, 15 61 03, 23 49 13 y 24 03 01, así como en los documentos DE-A 14 95 626 y 22 32 977.

Carbonatos de diarilo son aquellos diésteres de ácido carbónico de fórmula (VI)



y fórmula (VII)



- 20 en las que R, R' y R" pueden representar, independientemente entre sí, H, dado el caso alquilo/cicloalquilo C₁-C₃₄ ramificado, alcarilo C₇-C₃₄ o arilo C₆-C₃₄ o aril C₆-C₃₄-oxi, por ejemplo, carbonato de difenilo, fenilcarbonato de butilfenilo, carbonato de di-butilfenilo, fenilcarbonato de isobutilfenilo, carbonato de di-isobutilfenilo, fenilcarbonato de terc-butilfenilo, carbonato de di-terc-butilfenilo, fenilcarbonato de n-pentilfenilo, carbonato de di-(n-pentilfenilo), fenilcarbonato de n-hexilfenilo, carbonato de di-(n-hexilfenilo), fenilcarbonato de ciclohexilfenilo, carbonato de di-ciclohexilfenilo, fenilcarbonato de fenilfenol, carbonato de di-fenilfenol, fenilcarbonato de isooctilfenilo, carbonato de di-isooctilfenilo, fenilcarbonato de n-nonilfenilo, carbonato de di-(n-nonilfenilo), fenilcarbonato de cumilfenilo, carbonato de di-cumilfenilo, fenilcarbonato de naftilfenilo, carbonato de di-naftilfenilo, fenilcarbonato de di-terc-butilfenilo, carbonato de di-(di-terc-butilfenilo), fenilcarbonato de dicumilfenilo, carbonato de di-(dicumilfenilo), fenilcarbonato de 4-fenoxifenilo, carbonato de di-(4-fenoxifenilo), fenilcarbonato de 3-pentadecilfenilo, carbonato de di-(3-pentadecilfenilo), fenilcarbonato de tritilfenilo, carbonato de di-tritilfenilo, preferiblemente carbonato de difenilo, fenilcarbonato de terc-butilfenilo, carbonato de di-terc-butilfenilo, fenilcarbonato de fenilfenol, carbonato de difenilfenol, fenilcarbonato de cumilfenilo, carbonato de di-cumilfenilo, con especial preferencia carbonato de difenilo.

- 35 Además de los difenoles anteriormente mencionados de fórmula (VIII) también pueden usarse compuestos con tres o más grupos hidroxi fenólicos. De esta manera se obtienen policarbonatos ramificados.

- 40 Algunos de los compuestos que pueden usarse con tres o más de tres grupos hidroxi fenólicos son, por ejemplo, floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hept-2-eno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis-(4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano. Algunos de los otros compuestos trifuncionales son ácido 2,4-dihidroxi benzoico, ácido trimesínico, cloruro cianúrico y 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

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

Los policarbonatos aromáticos de la presente invención poseen pesos moleculares numéricos medios M_n (determinados por cromatografía de exclusión molecular (GPC) y calibrado con policarbonato) de 500 a 500.000, preferiblemente de 500 a 100.000, con especial preferencia de 1.000 a 100.000, de manera muy especialmente preferida de 5.000 a 40.000 y especialmente de manera muy especialmente preferida de 6.000 a 20.000.

En caso de que los policarbonatos según la invención presenten pesos moleculares en el intervalo de los oligómeros (a continuación se denominan oligocarbonatos), estos oligocarbonatos presentan pesos moleculares promedio (M_n , numérico medio) de 500 a 5.000, preferiblemente de 700 a 4.000 (determinados por cromatografía de exclusión molecular (GPC) y calibrado con policarbonato).

Además, son objeto de la invención composiciones termoplásticas que contienen oligocarbonatos según la invención, preferiblemente en una cantidad de > 0 hasta el 20 % en peso, preferiblemente hasta el 10, especialmente del 1 al 10, de manera muy especialmente preferida del 2 al 10 % en peso. Las composiciones según la invención contienen preferiblemente oligocarbonatos y policarbonatos A que se sintetizan a partir de uno o varios difenoles, constituidos por compuestos de fórmula (VIII), especialmente bisfenol A, bisfenol TMC o mezclas de los mismos.

Los policarbonatos (A) presentan preferiblemente pesos moleculares promedio M_w (promedio en peso) de 15.000 a 80.000 g/mol, con especial preferencia de 18.000 a 60.000 g/mol, especialmente de 22.000 a 40.000 g/mol (determinados por cromatografía de exclusión molecular (GPC) y calibrado con policarbonato).

En el caso del procedimiento de policondensación en interfase, los interruptores de cadena de fórmula (II) y/o (III) pueden añadirse al compuesto hidroxílico correspondiente antes, durante o después de la fosgenación en disolución. Disolventes adecuados para la disolución de los interruptores de cadena de fórmula II o III son, por ejemplo, cloruro de metileno, clorobenceno, THF o acetonitrilo, así como mezclas de estos disolventes.

En caso del procedimiento de transesterificación en masa fundida, según el procedimiento según la invención existe la posibilidad de añadir los interruptores de cadena de fórmula (II) y/o (III) (respectivamente como compuesto hidroxílico correspondiente) en cualquier momento de tiempo de la reacción; a este respecto, la adición puede dividirse en varias porciones.

Los difenoles para la preparación de los policarbonatos según la invención también pueden ser polímeros o condensados con grupos terminales fenólicos, de manera que según la invención también están incluidos policarbonatos o copolicarbonatos con estructuras de bloques.

Los policarbonatos según la invención pueden tratarse de manera conocida y procesarse en cuerpos moldeados discrecionales, por ejemplo, mediante extrusión o moldeo por inyección.

A los policarbonatos según la invención todavía pueden añadirse de manera conocida otros policarbonatos aromáticos y/u otros poliéstercarbonatos aromáticos y/u otros poliésteres aromáticos.

A los policarbonatos según la invención todavía pueden añadirse los aditivos habituales para estos termoplásticos como cargas, estabilizadores de UV, estabilizadores de IR, termoestabilizadores, antiestáticos y pigmentos en las cantidades habituales; dado el caso todavía pueden mejorarse el comportamiento de desmoldeo, el comportamiento de flujo y/o la resistencia a la llama mediante la adición de agentes de desmoldeo externos, agentes de fluidez y/o agentes ignífugos (por ejemplo, fosfitos y fosfatos de alquilo y arilo, alquil y arilfosfanos, ésteres de ácido carboxílico de bajo peso molecular, compuestos de halógeno, sales, creta, polvo de cuarzo, fibras de vidrio y de carbono, pigmentos y su combinación. Aquellos compuestos se describen, por ejemplo, en el documento WO 99/55772, pág. 15 - 25, y en "Plastics Additives", R. Gächter y H. Müller, Hanser Publishers 1983).

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

Antioxidantes o termoestabilizadores adecuados son, por ejemplo:

Monofenoles alquilados, alquiltiometilfenoles, hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, tocoferoles, éteres tiofenílicos hidroxilados, alquildenbifenoles, compuestos de O-, N- y S-bencilo, malonatos hidroxibencilados, compuestos de hidroxibencilo aromáticos, compuestos de triazina, acilaminofenoles, ésteres de ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico, ésteres de ácido β -(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico, ésteres de ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico, ésteres de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilacético, amidas de ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico, tiosinergistas adecuados, antioxidantes secundarios, fosfitos y fosfonitos,

benzofuranonas e indolinonas.

Se prefieren fosfitos, fosfonatos y fosfanos orgánicos, principalmente aquellos en los que los restos orgánicos están constituidos completa o parcialmente por restos aromáticos dado el caso sustituidos.

5 Como agentes complejantes para metales pesados y para la neutralización de trazas de álcali son adecuados ácidos o/m-fosfóricos, fosfatos o fosfitos completa o parcialmente esterificados.

10 Como agentes fotoprotectores (absorbentes de UV) son adecuados 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles, 2-hidroxibenzofenonas, ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y sin sustituir, acrilatos, aminas estéricamente impedidas, oxamidas, así como 2-(hidroxifenil)-1,3,5-triazinas o hidroxialcoxifenil-1,3,5-triazoles sustituidos, se prefieren benzotriazoles sustituidos como, por ejemplo, 2-(2'-hidroxi-5'-metil-fenil)-benzotriazoles, 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-t-butil-fenil)benzotriazoles, 2-(2'-hidroxi-3'-terc-butil-5'-metil-fenil)-5-clorobenzotriazoles, 2-(2'-hidroxi-3',5'-terc-butil-fenil)-5-clorobenzotriazoles, 2-(2'-hidroxi-5'-terc-octilfenil)benzotriazoles, 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terc-amilfenil)benzotriazoles, 2-[2'-hidroxi-3'-(3",4",5",6"-tetrahidroftalimido-etil)-5'-metilfenil]-benzotriazoles y 2,2'-metilbis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-(2H-benzotriazol-2-il)fenol].

15 Pueden usarse polipropilenglicoles solos o en combinación con, por ejemplo, sulfonas o sulfonamidas como estabilizadores contra el daño por rayos gamma.

Estos y otros estabilizadores pueden usarse por separado o en combinaciones y añadirse al polímero en las formas mencionadas.

20 Además, pueden añadirse coadyuvantes de procesamiento como agentes de desmoldeo, principalmente derivados de ácidos grasos de cadena larga. Se prefieren, por ejemplo, tetraestearato de pentaeritritol y monoestearato de glicerina. Se usan solos o en mezcla, preferiblemente en una cantidad del 0,01 al 1 % en peso, referido a la masa de la composición.

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

25 Modificadores de la resistencia al impacto adecuados son caucho de butadieno con estireno-acrilonitrilo o metacrilato de metilo injertado, cauchos de etileno-propileno con anhídrido de ácido maleico injertado, cauchos de acrilato de etilo y butilo con metacrilato de metilo o estireno-acrilonitrilo injertado, redes de siloxano y acrilato interpenetrantes con metacrilato de metilo o estireno-acrilonitrilo injertado.

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

Los policarbonatos según la invención, dado el caso en mezcla con otros termoplásticos y/o aditivos habituales, pueden procesarse para dar cuerpos moldeados/extruidos discrecionales y usarse allí en todos los casos en los que ya se usan policarbonatos y copolicarbonatos conocidos.

35 Debido a su perfil de propiedades, los policarbonatos según la invención son adecuados como materiales de sustrato para placas, placas nervadas, acristalamientos, discos difusores, cubiertas para lámparas o memorias ópticas de datos como CD de audio, CD-R(W), DVD, DVD-R(W), etc., pero también pueden usarse, por ejemplo, como láminas en el sector eléctrico, como piezas moldeadas en la construcción de vehículos y como placas para cubiertas en el sector de la seguridad. Otras aplicaciones posibles de los policarbonatos según la invención son:

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

Fabricación de láminas, especialmente láminas para esquís.

Fabricación de cuerpos soplados (véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. 2 964 794), por ejemplo botellas de agua de 3,8 a 18,9 litros (1 a 5 galones).

45 Fabricación de placas transparentes, especialmente placas de cámara hueca, por ejemplo, para cubrir edificios como estaciones de ferrocarril, invernaderos e instalaciones de alumbrado.

Fabricación de memorias ópticas de datos.

ES 2 400 338 T3

Para la fabricación de carcasas de semáforos o señales de tráfico.

Para la fabricación de plásticos celulares (véase, por ejemplo, el documento DE-B 1 031 507).

Fabricación de hilos y alambres (véanse, por ejemplo, los documentos DE-B 1 137 167 y DE-A 1 785 137).

5 Como plásticos translúcidos con un contenido de fibras de vidrio para fines luminotécnicos (véase, por ejemplo, el documento DE-A 1 554 020).

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

10 Para la fabricación de piezas pequeñas de precisión moldeadas por inyección como, por ejemplo, soportes para lentes. Para ese fin se usan policarbonatos con un contenido de fibras de vidrio que, dado el caso, contienen adicionalmente aproximadamente el 1 - 10 % en peso de MoS₂, referido al peso total.

Para la fabricación de partes de instrumentos ópticos, especialmente lentes para cámaras fotográficas y de vídeo (véase, por ejemplo, el documento DE-A 2 701 173).

15 Como medios de transmisión de la luz, especialmente cable de fibra óptica (véase, por ejemplo, el documento EP-A 0089801).

Como materiales de aislamiento eléctrico para conductores eléctricos y para cajas de enchufe, así como conectores.

Fabricación de carcasas de teléfonos móviles con resistencia mejorada a perfume, loción para después del afeitado y sudor de la piel.

20 Dispositivos de interfaz de red.

Como material de soporte para fotoconductores orgánicos.

Para la fabricación de luces, por ejemplo, bombillas de faros, los denominados "faros" ("head-lamps"), discos difusores de la luz o lentes internas.

Para aplicaciones médicas, por ejemplo, oxigenadores, dializadores.

25 Para aplicaciones en alimentos como, por ejemplo, botellas, vajilla y moldes para chocolate.

Para aplicaciones en el sector del automóvil donde pueda producirse el contacto con combustibles y lubricantes como, por ejemplo, parachoques, dado el caso en forma de mezclas adecuadas con ABS o cauchos adecuados.

Para artículos deportivos como, por ejemplo, estacas de eslalon o hebillas de botas de esquí.

30 Para artículos para el hogar como, por ejemplo, fregaderos de cocina y carcasa para el buzón.

Para carcasas como, por ejemplo, armarios de distribución eléctrica.

Carcasas para cepillos de dientes eléctricos y carcasas para el secador.

Ojos de buey transparentes de lavadoras con resistencia mejorada al agua de lavado.

Gafas de protección, gafas correctoras ópticas.

35 Cubiertas para lámparas para muebles de cocina con resistencia mejorada a vahos de cocina, especialmente vapores de aceite.

Láminas de envasado para fármacos.

Cajas de chips y soportes de chips.

Para otras aplicaciones como, por ejemplo, puertas de establos o jaulas de animales.

40 Los cuerpos moldeados y extruidos que pueden obtenerse a partir de los polímeros según la invención también son

objeto de esta solicitud.

Ejemplos

5 Para investigar las propiedades de metalización se fabricaron placas rectangulares por moldeo por inyección con las dimensiones 155 x 75 x 2,3 mm. La temperatura de la masa ascendió a 300 - 330 °C y la temperatura de la herramienta a 100 °C. El gránulo respectivo se secó antes del procesamiento durante 5 horas en la estufa de secado a vacío a 120 °C.

Proceso de metalización:

10 Las probetas de ensayo se soplaron con aire ionizado antes de introducirse en la cámara de vacío para liberarlas del polvo. Después, la cámara de vacío se evacuó con las probetas de ensayo a una presión $p \leq 1 \cdot 10^{-5}$ mbar (1 mPa). A continuación se admitió gas Ar hasta una presión de $5 \cdot 10^{-3}$ mbar (0,5 Pa). Mediante pulverización mediante un magnetrón de CC se aplicó una capa de aluminio de 200 nm de espesor sobre las muestras con una densidad de potencia de 2,9 W/cm². Las muestras se encontraban sobre un plato de muestras que giró durante el recubrimiento a 20 rpm. El tiempo de pulverización ascendió a 12,5 min.

Prueba de adhesión a metal:

15 Después de la metalización, las probetas de ensayo se extrajeron de la cámara de vacío y se pegaron en el transcurso de una hora con cinta adhesiva (fabricante: 3M 853, ancho 19 mm). Después de 24 horas, la cinta adhesiva se desprendió con un ángulo de desprendimiento de 180° y una velocidad de desprendimiento de V=100 mm/min con ayuda una máquina de alargamiento a la tracción (Instron 5566).

20 El objetivo era ahora desprender la capa de aluminio del sustrato sin residuos para poder facilitar información cuantitativa sobre la adhesión del aluminio al sustrato. Por tanto, se determinó la fuerza que se necesita para desprender la cinta adhesiva. La fuerza de desprendimiento se dividió entre el ancho de la cinta adhesiva para obtener una fuerza de desprendimiento independiente del ancho de la cinta adhesiva.

Ejemplo 1 (Preparación de un interruptor de cadena según la invención)

N-(4-Hidroxifenil)ftalimida

25 En un matraz redondo se disponen 360 g (2,43 moles) de anhídrido de ácido ftálico en 1,2 l de DMF (dimetilformamida). Lentamente se añaden 264 g (2,42 moles) de aminofenol a esta mezcla. Se agita 8 horas a 140 °C. Durante este tiempo se separa agua por destilación por una cabeza de columna. Se deja enfriar a temperatura ambiente y el sólido precipitado se filtra con succión. El sólido se lava primero con agua, luego con etanol y a continuación se seca a vacío. Se obtienen 445 g de un sólido de color beis.

30 RMN ¹H (400 MHz; DMSO): $\delta = 7,98 - 7,85$ (m, 4 H); 7,20 (d, 2 H), 6,89 (d, 2 H).

Ejemplo 2 Preparación del policarbonato según la invención

35 A una disolución inertizada con nitrógeno de 1096 g (4,8 moles) de bisfenol A, 2235 g (7,2 moles) de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y 2112 g (52,8 moles) de hidróxido sódico en 40 l de agua se añaden 40 l de cloruro de metileno. A un valor de pH de 12,5 - 13,5 y 20 °C se introducen 2374 g (24 moles) de fosgeno. Para no dejar que el valor de pH caiga por debajo de 12,5, durante la fosgenación se añadió disolución de sosa cáustica del 30 %. Después de terminar la fosgenación y de aclarar con nitrógeno se añaden 172 g (0,6 moles) del interruptor de cadena del Ejemplo 1 disuelto en una mezcla de 2 l de cloruro de metileno y 0,3 l de THF (tetrahidrofurano) y se deja 15 minutos con agitación. Se agita durante otros 15 minutos y se añaden 13,6 g (0,12 moles) de N-etilpiperidina y se deja 1 hora con agitación. La fase orgánica se acidifica después de la separación de la fase acuosa con ácido fosfórico y se lava neutramente y libre de sales con agua destilada. Después de cambiar el disolvente por clorobenceno, el producto se extruye a 295 °C y 80 revoluciones/min a 0,1 mbar (10 Pa) mediante una prensa extrusora de evaporación y se granula mediante un granulador. Se obtienen 2870 g de un gránulo transparente. El peso molecular de la resina de policarbonato asciende a $M_n = 6900$ g/mol (numérico medio del peso molecular determinado a temperatura ambiente mediante cromatografía de exclusión molecular calibrada en BPA-policarbonato con detector del índice de refracción).

45 Prueba de adhesión a metal: la fuerza de desprendimiento ascendió a 4,8 mN/mm

Ejemplo 3 (Preparación de un interruptor de cadena según la invención)

N-(3-Hidroxifenil)ftalimida

En un matraz redondo se disponen 452 g (3,0 moles) de anhídrido de ácido ftálico en 1,6 l de DMF (dimetilformamida). Lentamente se añaden 334 g (3,0 moles) de 3-aminofenol a esta mezcla. Se agita 8 horas a 140 °C. Durante este tiempo se separa agua por destilación por una cabeza de columna. Se deja enfriar a temperatura ambiente y el sólido precipitado se filtra con succión. El sólido se lava primero con agua, luego con etanol y a continuación se seca a vacío. Se obtienen 650 g de un sólido beis.

RMN ¹H (400 MHz; DMSO): δ = 7,85-7,95 (m, 4 H); 7,28 (m, 1 H); 6,85 (m, 3 H).

Ejemplo 4 (Preparación de un policarbonato según la invención)

A una disolución inertizada con nitrógeno de 1278,4 g (5,6 moles) de bisfenol A, 2607,7 g (8,4 moles) de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y 2464 g (61,6 moles) de hidróxido sódico en 40 l de agua se añaden 40 l de cloruro de metileno. A un valor de pH de 12,5 - 13,5 y 20 °C se introducen 2769 g (28 moles) de fosgeno. Para no dejar que el valor de pH caiga por debajo de 12,5, durante la fosgenación se añadió disolución de sosa cáustica del 30 %. Después de terminar la fosgenación y de aclarar con nitrógeno se añaden 201 g (0,8 moles) del interruptor de cadena del Ejemplo 3 disuelto en una mezcla de 1,5 l de cloruro de metileno y 0,8 l de THF (tetrahidrofurano) y se deja 15 minutos con agitación. Se agita durante otros 15 minutos y se añaden 15,8 g (0,14 moles) de N-etilpiperidina y se deja 1 hora con agitación. La fase orgánica se acidifica después de la separación de la fase acuosa con ácido fosfórico y se lava neutramente y libre de sales con agua destilada. Después de cambiar el disolvente por clorobenceno, el producto se extruye a 295 °C y 80 revoluciones/min a 0,1 mbar (10 Pa) mediante una prensa extrusora de evaporación y se granula mediante un granulador. Se obtienen 3,30 kg de un gránulo transparente. El peso molecular de la resina de policarbonato asciende a Mn = 7300 g/mol (numérico medio determinado a temperatura ambiente mediante cromatografía de exclusión molecular calibrada en BPA-policarbonato con detector del índice de refracción)

Prueba de adhesión a metal: la fuerza de desprendimiento ascendió a 6,8 mN/mm

Ejemplo 5 (Ejemplo comparativo; policarbonato sin unidades de imida)

A una disolución inertizada con nitrógeno de 1155 g (5,1 moles) de bisfenol A, 2345 g (7,6 moles) de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y 2220 g (55,5 moles) de hidróxido sódico en 40 l de agua se añaden 40 l de cloruro de metileno. A un valor de pH de 12,5 - 13,5 y 20 °C se introducen 2495 g (25,2 moles) de fosgeno. Para no dejar que el valor de pH caiga por debajo de 12,5, durante la fosgenación se añadió disolución de sosa cáustica del 30 %. Después de terminar la fosgenación y de aclarar con nitrógeno se añaden 60 g (0,6 moles) de fenol disuelto en 1 l de cloruro de metileno y se deja 15 minutos con agitación. Se agita durante otros 15 minutos y se añaden 14,4 g (0,1 moles) de N-etilpiperidina y se deja 1 hora con agitación. La fase orgánica se acidifica después de la separación de la fase acuosa con ácido fosfórico y se lava neutramente y libre de sales con agua destilada. Después de cambiar el disolvente por clorobenceno, el producto se extruye a 330 °C y 80 revoluciones/min a 0,1 mbar (10 Pa) mediante una prensa extrusora de evaporación y se granula mediante un granulador. Se obtienen 2870 g de un gránulo transparente. El peso molecular de la resina de policarbonato asciende a Mn = 7600 g/mol (numérico medio del peso molecular determinado a temperatura ambiente mediante cromatografía de exclusión molecular calibrada en BPA-policarbonato con detector del índice de refracción).

Prueba de adhesión a metal: la fuerza de desprendimiento ascendió a 3,7 mN/mm

Las propiedades de adhesión a metal de los policarbonatos según la invención (Ejemplo 2 y Ejemplo 4) son claramente elevadas en comparación con el policarbonato convencional (Ejemplo comparativo 5) (aproximadamente el 30 o el 80 %), ya que se necesita una mayor fuerza de desprendimiento para eliminar el recubrimiento.

Ejemplo 6 (Preparación de un monómero funcionalizado con imida según la invención)

5,5'-[(1-Metiletiliden)bis(4,1-fenilenoxi)]bis[2-(4-hidroxifenil)-1H-isoindol-1,3(2H)-diona]

En un matraz de tres bocas de 3 l con divisor de reflujo, condensador de reflujo y puente de destilación se disuelven 247,2 g de 4,4'-(4,4'-isopropilidendifenoxi)-bis-(anhídrido de ácido ftálico) (0,47 moles) en 200 ml de DMF. Se añadieron lentamente 105,8 g de 4-aminofenol (0,095 moles). La mezcla se hierve 2 horas a reflujo. A este respecto se separa continuamente agua por destilación. Luego se enfría la mezcla, se diluye con 500 ml de diclorometano y se lava 2 x con agua. Finalmente se lava con disolución saturada de NaCl. La fase orgánica se concentra y el residuo se lleva a ebullición en 300 ml de metanol. El residuo se filtra con succión después de enfriarse y se lava con 200 ml de metanol.

RMN ¹H (400 MHz; DMSO): δ = 9,75 (s, 2H); 8,05 (m, 2 H); 7,30-7,45 (m, 8H); 7,10-7,20 (m, 8H); 6,85 (m, 4H).

Ejemplo 7 (Preparación de un policarbonato según la invención)

A una disolución inertizada con nitrógeno de 1097 g (4,8 moles) de bisfenol A, 1541 g (5,0 moles) de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y 477 g (0,68 moles) del bisfenol funcionalizado con imida del Ejemplo 6, así como 1839 g (46,0 moles) de hidróxido sódico en 40 l de agua, se añaden 40 l de cloruro de metileno. A un valor de pH de 12,5 - 13,5 y 20 °C se introducen 2067 g (20,9 moles) de fosgeno. Para no dejar que el valor de pH caiga por debajo de 12,5, durante la fosgenación se añadió disolución de sosa cáustica del 30 %. Después de terminar la fosgenación y de aclarar con nitrógeno se añaden 59 g (0,6 moles) de fenol disuelto en 1 l de diclorometano y se deja 15 minutos con agitación. Se agita durante otros 15 minutos y se añaden 11,8 g (0,10 moles) de N-etilpiperidina y se deja 1 hora con agitación. La fase orgánica se acidifica después de la separación de la fase acuosa con ácido fosfórico y se lava neutramente y libre de sales con agua destilada. Después de cambiar el disolvente por clorobenceno, el producto se extruye a 305 °C y 136 revoluciones/min a 0,02 mbar (2 Pa) mediante una prensa extrusora de evaporación y se granula mediante un granulador. Se obtiene un gránulo de color ligeramente amarillento transparente. El peso molecular de la resina de policarbonato asciende a $M_n = 12.800$ g/mol (numérico medio determinado a temperatura ambiente mediante cromatografía de exclusión molecular calibrada en BPA-policarbonato con detector del índice de refracción).

Prueba de adhesión a metal: la fuerza de desprendimiento ascendió a 7,2 mN/mm

Ejemplo 8 (Ejemplo comparativo, síntesis de un bisfenol que contienen imida)

1,2,4,5-Diimida de ácido N,N'-bis(p-hidroxifenil)-1,2,4,5-bencenotetracarboxílico

En un matraz redondo de 4 bocas de 2 l con condensador de reflujo y columna de reflujo unidos se disponen bajo argón 112 g (0,5 moles) de dianhídrido de ácido benceno-1,2,4,5-tetracarboxílico en 1,2 l de DMF. Se añaden 122 g (1,1 moles) de 4-aminofenol. La mezcla se hierve durante 6 horas a reflujo.

Cuando ha terminado la reacción exotérmica, la temperatura se eleva cuidadosamente a 80 °C. A este respecto se extrae agua continuamente de la mezcla de reacción.

El producto bruto se separa por filtración y se lava 2 x con respectivamente 500 ml de metanol. El producto se seca a vacío. Se obtienen 179 g de un sólido amarillo.

RMN ^1H (400 MHz; DMSO): $\delta = 8,30$ (s, 2 H) 7,27 (d, 4 H); 6,91 (d, 4 H).

Ejemplo 9 (Ejemplo comparativo, preparación de un policarbonato con unidades de imida)

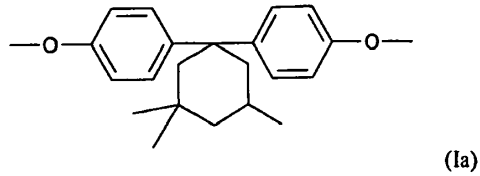
A una disolución inertizada con nitrógeno de 911 g (3,99 moles) de bisfenol A, 1695 g (5,46 moles) de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y 421 g (1,05 moles) del bisfenol funcionalizado con imida del Ejemplo 8, así como 1884 g (46,20 moles) de hidróxido sódico en 40 l de agua, se añaden 40 l de cloruro de metileno. A un valor de pH de 12,5 - 13,5 y 20 °C se introducen 2077 g (21,0 moles) de fosgeno. Para no dejar que el valor de pH caiga por debajo de 12,5, durante la fosgenación se añadió disolución de sosa cáustica del 30 %. Después de terminar la fosgenación y de aclarar con nitrógeno se añaden 31,6 g (0,33 moles) de fenol disuelto en 1 l de diclorometano y se deja 15 minutos con agitación. Se agita durante otros 15 minutos y se añaden 11,9 g (0,11 moles) de N-etilpiperidina y se deja 1 hora con agitación. La fase orgánica se acidifica después de la separación de la fase acuosa con ácido fosfórico y se lava neutramente y libre de sales con agua destilada. Después de cambiar el disolvente por clorobenceno, el producto se extruye a 330 °C y 80 revoluciones/min a 0,1 mbar (10 Pa) mediante una prensa extrusora de evaporación y se granula mediante un granulador. Se obtienen 3305 g de un gránulo transparente. El peso molecular de la resina de policarbonato asciende a $M_n = 13.500$ g/mol (numérico medio determinado a temperatura ambiente mediante cromatografía de exclusión molecular calibrada en BPA-policarbonato con detector del índice de refracción).

Prueba de adhesión a metal: la fuerza de desprendimiento ascendió a 4,2 mN/mm

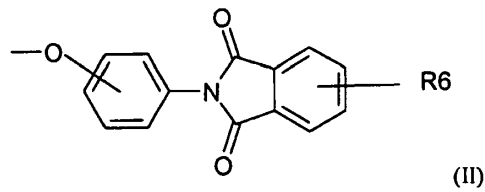
Sorprendentemente, el uso del monómero que contienen imida no según la invención del Ejemplo 8 sólo conduce a un bajo aumento en la adhesión a metal, referido a la cantidad usada de imida. Aunque se usó una mayor cantidad de monómero modificado con imida en comparación con el Ejemplo 2, el aumento en la fuerza de adhesión sólo es pequeño.

REIVINDICACIONES

1.- Policarbonatos que contienen como unidad estructural de difenol un compuesto derivado de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC) de estructura (Ia)

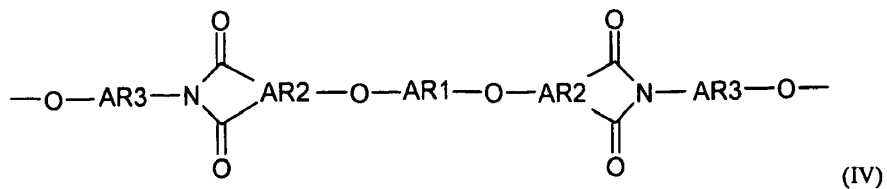
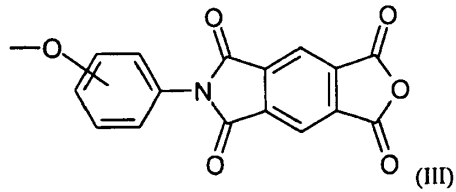


5 así como al menos una de las siguientes estructuras (II), (III), (IV) y (V)



en la que R6 representa H o alquilo C₁-C₁₂,

y



10

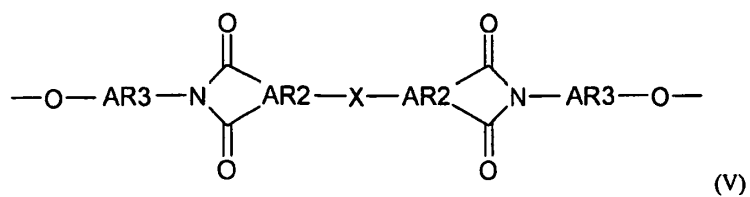
en las que

AR1 está derivado del difenol 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC),

AR2 representa un resto arilo trivalente dado el caso sustituido y

15 AR3 representa un resto arilo divalente dado el caso sustituido, que puede estar sustituido con alquilo C₁-C₁₀, alquilo C₁-C₁₀ sustituido una o varias veces con hidroxilo y/o halógeno,

y



en la que AR2 y AR3 tienen los significados anteriormente mencionados y

X representa O, S o un enlace sencillo.

2.- Policarbonatos según la reivindicación 1, en los que

AR2 representa fenilo o naftilo trivalentes, que puede estar sustituido con alquilo C₁-C₁₀ y/o halógeno,

5 AR3 representa fenilo divalente, que puede estar sustituido con alquilo C₁-C₁₀, con alquilo C₁-C₁₀ sustituido una o varias veces con hidroxil y/o halógeno, o representa alquilo con 1 a 8 átomos de C.

3.- Policarbonatos según la reivindicación 1, en los que

AR2 representa fenilo trivalente, que puede estar sustituido con metilo, etilo y/o halógeno,

10 AR3 representa fenilo divalente, que puede estar sustituido con metilo, etilo, hidroximetilo, hidroxietilo y/o halógeno, o representa etilo,

X representa oxígeno,

R6 representa hidrógeno.

4.- Policarbonatos según la reivindicación 1 que presentan un peso molecular (numérico medio) de 500 a 500.000.

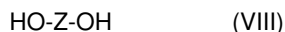
5.- Policarbonatos según la reivindicación 1 que presentan un peso molecular (numérico medio) de 500 a 5.000.

15 6.- Policarbonatos según la reivindicación 1 que presentan un peso molecular (numérico medio) de 1.000 a 5.000.

7.- Policarbonatos según la reivindicación 1 que contienen del 0,5 al 8 % en moles (referido a moles del difenol respectivamente usado) de al menos una estructura de fórmulas (II) y (III) y del 5 - 50 % en moles (referido al número total de moles del difenol usado) de estructura de fórmula (IV).

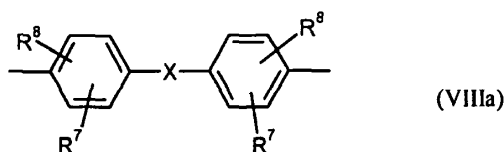
8.- Composiciones que contienen policarbonatos según la reivindicación 1.

20 9.- Composiciones según la reivindicación 8 que contienen policarbonatos según la reivindicación 1 y policarbonatos (A) sintetizados a partir de difenoles constituidos por compuestos de fórmula (VIII)



en la que

Z representa un resto de fórmula (VIIIa)



25

en la que

R⁷ y R⁸ representan, independientemente entre sí, H, alquilo C₁-C₁₈, alcoxi C₁-C₁₈, halógeno o representan respectivamente arilo o aralquilo dado el caso sustituidos,

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

10.- Composición según la reivindicación 9, en la que los difenoles de fórmula (VIII) están seleccionados de bisfenol TMC, bisfenol A o mezclas de los mismos.

11.- Uso de policarbonatos según la reivindicación 1 para la fabricación de piezas moldeadas.

35 12.- Piezas moldeadas que pueden obtenerse a partir de los policarbonatos según la reivindicación 1.

13.- Uso de composiciones según la reivindicación 8 para la fabricación de piezas moldeadas.

14.- Piezas moldeadas que pueden obtenerse a partir de composiciones según la reivindicación 8.