

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 437 106**

51 Int. Cl.:

C08G 64/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.01.2010 E 10701535 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 2391666**

54 Título: **Policarbonato aromático reticulable**

30 Prioridad:

28.01.2009 SE 0900080
26.02.2009 WO PCT/SE2009/000107

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.01.2014

73 Titular/es:

NEXAM CHEMICAL AB (100.0%)
Medicon Village, Scheelevägen 2
223 81 Lund, SE

72 Inventor/es:

ROSENBERG, JAN-ERIK;
RÖME, DANIEL;
MORIN, PER;
TOOBY, RICHARD;
PERSSON, DAVID y
LAGER, ERIK

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 437 106 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

Policarbonato aromático reticulable

5 Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere a un policarbonato aromático reticulable que comprende al menos tres triples enlaces carbono-carbono, dicho policarbonato aromático reticulable se puede obtener por incorporación, dentro del policarbonato aromático, de al menos un compuesto acetilénico, que comprende al menos un grupo hidroxilo y al menos un triple enlace carbono-carbono, como grupo finalizador, como grupo colgante y/o como grupo en el interior de la cadena polimérica. En aspectos adicionales, la presente invención se refiere a una composición que comprende dicho policarbonato aromático reticulable y a un artículo moldeado obtenido a partir de dicho policarbonato aromático reticulable o de dicha composición.

15 Antecedente de la invención

[0002] Los policarbonatos son un grupo particular de polímeros termoplásticos, que se pueden moldear y termoconformar. Los policarbonatos se usan ampliamente en la moderna industria química. Sus interesantes características, que incluyen la resistencia al impacto y las propiedades ópticas, los colocan entre los plásticos básicos y plásticos de diseño más frecuentemente utilizados.

[0003] Los policarbonatos aromáticos son polímeros amorfos que tienen típicamente una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 150 °C. Como son amorfos, se necesitan pesos moleculares relativamente elevados (es decir $M_w > 50\,000$) para proporcionar al polímero suficiente estabilidad mecánica. Sin embargo, el elevado peso molecular contribuye a la elevada viscosidad de los policarbonatos aromáticos en forma fundida. En consecuencia, se necesitan temperaturas de procesamiento relativamente elevadas, tales como entre 270 y 300 °C, para disminuir la viscosidad del polímero con el fin de facilitar el procesamiento, tal como mediante el moldeo por inyección. Además, el polímero puede estar sometido a degradación térmica por encima de 300 °C.

[0004] De acuerdo con ello, sería muy deseable un policarbonato que se pueda procesar a temperaturas inferiores pero que tenga las mismas propiedades mecánicas que los policarbonatos de altos pesos moleculares.

[0005] La mayoría de los policarbonatos aromáticos están basados en bisfenoles como fuente de dióxido de carbono, tales como fosgeno o un carbonato de alquilo y/o arilo. Muchos bisfenoles, tales como el bisfenol A, bisfenol C, bisfenol F, bisfenol S, bisfenol Z, tetrametil bisfenol A, tetrabromo bisfenol A, espirobiindano bisfenol y bis(4-hidroxifenil)-1,1-dicloroetileno, se han investigado en la producción de policarbonatos aromáticos.

[0006] El copolímero de tetrabromo bisfenol A y bisfenol A fue uno de los primeros copolímeros de éxito comercial.

[0007] Bajos niveles de comonomeros halogenados, tales como los bromados, tienden a aumentar la resistencia a los incendios a la vez que tienen poca incidencia sobre otras propiedades. Los policarbonatos aromáticos bis(4-hidroxifenil)-1,1-dicloroetileno, se han investigado como polímeros resistentes a incendios que retienen buenas propiedades de impacto.

[0008] Se puede conseguir una reducción en la birrefringencia mediante el uso de grupos laterales voluminosos polarizables o eliminados en su totalidad mediante el uso de estructuras tales como espirobiindano bisfenol.

[0009] Los productos importantes incluyen también los policarbonatos aromáticos en mezclas con otros materiales, tales como resinas ramificadas, composiciones retardantes de la propagación de incendios, espumas y otros materiales. Se ha demostrado que las mezclas de policarbonato aromático con estirenos de acrilonitrilo butadieno (ABS) y con poli (tereftalato de butileno) (PBT) han crecido significativamente desde la mitad de la década de los 80 del siglo pasado. Las mezclas que comprenden policarbonatos aromáticos se utilizan típicamente para personalizar el comportamiento y el precio para mercados específicos.

[0010] Los policarbonatos aromáticos, adicionalmente, contienen a menudo pequeñas cantidades de monómeros difuncionales, trifuncionales o polifuncionales, tales como fenoles, hidroquinonas, cresoles, resorcinoles y/o catecoles e hidroxicompuestos aromáticos similares, incluyendo especies de los mismos sustituidas con alquilo, alquenilo, cicloalquilo, cicloalquenilo y arilo sustituido.

[0011] Los policarbonatos aromáticos presentan una excelente resistencia a la hidrólisis y excelentes propiedades mecánicas, tales como resistencia a la tracción, resistencia al impacto, a las tensiones flexurales y a la elongación. A pesar de ser polímeros con propiedades excelentes, los policarbonatos aromáticos tienen algunos inconvenientes con respecto a, por ejemplo, sus propiedades de flujo y resistencia a disolventes. Un policarbonato

que no tuviera dichos inconvenientes sería muy deseable.

[0012] Los policarbonatos aromáticos se pueden procesar virtualmente mediante cualquier operación de procesamiento de material termoplástico, de las que la más habitual es el moldeo por inyección.

[0013] La extrusión produce formas de película, láminas, y piezas de diferentes formas. El moldeo de espuma estructural es también una técnica comercial valiosa. El moldeo mediante soplado con inyección de policarbonatos aromáticos produce una variedad de recipientes que van desde botellas para agua y leche hasta tulipas para dispositivos de iluminación exterior. El termoconformado convencional de láminas y películas se aplica a la producción de claraboyas, radomos, paneles, parabrisas curvados, producción de prototipos de piezas para automóviles, motonieves, embarcaciones y similares.

[0014] Los policarbonatos de bisfenol A son maleables y se pueden conformar en frío como los metales, y se pueden laminar en frío, estampar o forjar. Los policarbonatos aromáticos de baja birrefringencia se utilizan frecuentemente en discos compactos y otros sistemas de almacenamiento de datos legibles por láser.

[0015] Existe, a pesar del hecho de que los policarbonatos aromáticos tienen excelentes propiedades físicas y químicas y durante mucho tiempo se han utilizado ampliamente en la fabricación de resinas, películas, fibras, artículos moldeados y similares, demanda de propiedades mejoradas y/o modificadas, tales como una mayor resistencia térmica y química, mejor resistencia a la ondulación a temperatura elevada, menor liberación de monómeros, tales como el bisfenol A, menores temperaturas de funcionamiento y retención de propiedades durante y después de la exposición a por ejemplo condiciones rigurosas de temperatura, atmósfera, mecánicas y de radiación.

[0016] Los intentos por mejorar las propiedades de los policarbonatos incluyen el reticulado mediante el uso de grupos finales reactivos, tales como grupos imido alifáticamente insaturados (documentos US 3.652.715 y US 3.770.697), restos de ariletleno (documento WO 94/19390), y restos de arilciclobuteno (documento WO 95/14742). De acuerdo con el documento WO 94/19390 también se han utilizado epóxidos y acrilatos en un intento de reticular policarbonatos. Dichos procedimientos requieren habitualmente la iniciación del reticulado mediante el uso de radicales o catalizadores.

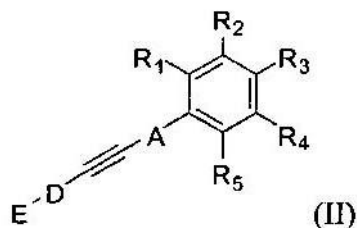
[0017] Marks y col., en Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 38, 2352-2358 (2000) informaron del uso de *m*-etinilfenol y de *para-terc*butilfenol como grupos finales en policarbonatos de bisfenol A. Mediante el uso de más cantidad de *para-terc*butilfenol que de *m*-etinilfenol, se pudo conseguir la ramificación prácticamente sin ninguna formación de gel.

Resumen

[0018] De acuerdo con ello, la presente invención busca preferiblemente mitigar, aliviar, eliminar o rodear una o más de las deficiencias anteriormente identificadas en la técnica y las desventajas individuales o en cualquier combinación y resuelve al menos los problemas anteriormente citados proporcionando un policarbonato aromático reticulable que comprende al menos tres triples enlaces carbono-carbono, en el que dicho policarbonato aromático reticulable se puede obtener mediante copolimerización de al menos un diol aromático, al menos una fuente de dióxido de carbono y al menos dos compuestos acetilénicos diferentes, en el que dichos al menos dos compuestos acetilénicos diferentes comprenden un compuesto acetilénico que comprende un resto representado por -OR27, donde R27 es hidrógeno, C(O)Oalquilo C1-C4, C(O)Ofenilo, C(O)Obencilo, C(O)NHalquilo C1-C4, C(O)NHfenilo, C(O)NHbencilo, o C(O)Cl, y al menos un triple enlace, y un compuesto acetilénico que comprende dos restos representados por -OR27, donde R27 es hidrógeno, C(O)Oalquilo C1-C4, C(O)Ofenilo, C(O)Obencilo, C(O)NHalquilo C1-C4, C(O)NHfenilo, C(O)NHbencilo, o C(O)Cl, y al menos un triple enlace, en el que la relación entre dichos compuestos acetilénicos y dicho diol aromático en dicha copolimerización es inferior a 1:1; y en el que dicho diol aromático es diferente de dichos compuestos acetilénicos,

dicho policarbonato aromático reticulable comprende al menos un triple enlace carbono-carbono como parte de un grupo colgante, o al menos un triple enlace carbono-carbono dentro de la estructura principal del polímero; y al menos un triple enlace carbono-carbono como parte de un grupo finalizador; y

dichos dos compuestos acetilénicos diferentes se han seleccionado de forma respectiva a partir de compuestos de acuerdo con la fórmula II, o VII,

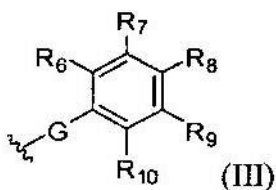


en la que

- 5 R1 y R5 se han seleccionado de forma independiente del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, OC(O)R21, en la que R21 es Oalquilo C1-C4, Ofenilo, Obencilo, NHalquilo C1-C4, NHfenilo, NHbencilo, o cloro, alquilo C1-C4, tal como metilo y terc-butilo, CF3 y un resto de acuerdo con la fórmula (III);
- 10 R2 y R4 se han seleccionado de forma independiente del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, OC(O)R22, en la que R22 es Oalquilo C1-C4, Ofenilo, Obencilo, NHalquilo C1-C4, NHfenilo, NHbencilo, o cloro, y un resto de acuerdo con la fórmula (III);
- "A" es un enlace directo, C(O), SO2 o CH2;
- "D" es un enlace directo, C(O), SO2 o CH2;
- "E" se ha seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C1-C4, tal como metilo, etilo y terc-butilo, y un resto de acuerdo con la fórmula (IV);

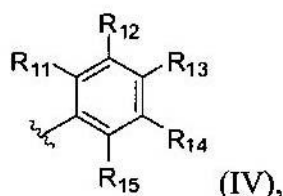
15

La fórmula (III) es un resto como el representado a continuación



- 20 en la que
- R6 y R10 se han seleccionado de forma independiente del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, y OC(O)R23, en la que R23 es Oalquilo C1-C4, Ofenilo, Obencilo, NHalquilo C1-C4, NHfenilo, NHbencilo, o cloro; "G" es un enlace directo, C(O), O, SO2, CH2, C(CH3)2, o C(CF3)2; y
- 25 la línea ondulada indica el punto de unión;

La fórmula (IV) es un resto como el representado a continuación



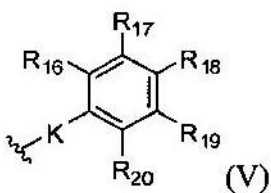
30

en la que

R11 y R15 se han seleccionado de forma independiente del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, OC(O)R24, en la que R24 es Oalquilo C1-C4, Ofenilo, Obencilo, NHalquilo C1-C4, NHfenilo, NHbencilo, o cloro, alquilo C1-C4, tal como metilo y terc-butilo, CF3 y un resto de acuerdo con la fórmula (V);

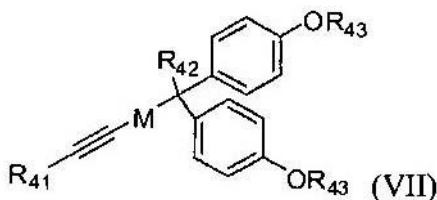
- 35 R12 y R14 se han seleccionado de forma independiente del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, OC(O)R25, en la que R25 es Oalquilo C1-C4, Ofenilo, Obencilo, NHalquilo C1-C4, NHfenilo, NHbencilo, o cloro, y un resto de acuerdo con la fórmula (V); y
- la línea ondulada indica el punto de unión;

La fórmula (V) es un resto como el representado a continuación

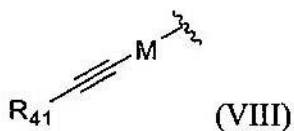


- 5 en la que
 R16 y R20 se han seleccionado de forma independiente del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, y OC(O)R26,
 en la que R26 es Oalquilo C1-C4, Ofenilo, Obencilo, NHalquilo C1-C4, NHfenilo, NHbencilo, o cloro;
 "K" es un enlace directo, C(O), O, SO₂, CH₂, C(CH₃)₂, o C(CF₃)₂; y
 la línea ondulada indica el punto de unión;

10

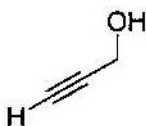


- 15 en la que
 "M" es un enlace directo, CH₂, o fenileno;
 R41 es hidrógeno, alquilo C1-C4 o fenilo;
 R42 es hidrógeno, metilo, CF₃, fenilo o un resto de acuerdo con la fórmula (VIII)

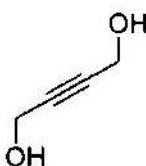


- 20 en la que M y R41 son como se ha descrito anteriormente para la fórmula (VII);
 la línea ondulada indica el punto de unión; y
 R43 es hidrógeno, C(O)Oalquilo C1-C4, C(O)Ofenilo, C(O)Obencilo, C(O)NHalquilo C1-C4, C(O)NHfenilo,
 C(O)NHbencilo, o C(O)Cl, o entre los compuestos de acuerdo con el grupo constituido por

25



y



- 30 **[0019]** Otro aspecto de la invención se refiere a este tipo de policarbonatos aromáticos reticulables que están reticulados.

[0020] Otro aspecto de la invención se refiere a una composición que comprende policarbonato aromático reticulable.

5 **[0021]** Otro aspecto de la invención se refiere a un artículo que se puede obtener conformando un policarbonato aromático reticulable, o una composición que comprende al menos un policarbonato aromático reticulable.

10 **[0022]** Rasgos ventajosos de la invención se han definido en las reivindicaciones dependientes y con respecto a las realizaciones dadas a conocer en el presente documento.

Descripción de las realizaciones

15 **[0023]** Acetilénico, anteriormente y a partir de ahora en el presente documento, se refiere a cualquier compuesto químico, incluyendo monómeros, oligómeros y polímeros, y/o cualquier grupo químico, dicho compuesto o grupo tiene al menos un triple enlace carbono-carbono.

20 **[0024]** Se ha descubierto inesperadamente que los policarbonatos aromáticos reticulables se pueden obtener por incorporación de compuestos acetilénicos que comprenden triples enlaces carbono-carbono en los policarbonatos aromáticos. Dicho policarbonato aromático reticulable novedoso; tal como se da a conocer en el presente documento, tiene al menos tres triples enlaces carbono-carbono como parte de grupos finalizadores, grupos colgantes y/o la estructura principal del polímero.

25 **[0025]** Los triples enlaces carbono-carbono permiten reticular, tal como un reticulado acetilénico, los policarbonatos aromáticos reticulables, como mecanismo de reticulado alternativo y/o adicional, implicando de esta forma que se pueden conseguir propiedades mejoradas y/o alteradas, tal como un cambio en el valor del módulo E, un cambio en la resistencia al impacto y una mejor resistencia contra la degradación termoxidativa, térmica, oxidativa y/o mecánica. Además, se puede aumentar la resistencia a disolventes. Además, la liberación de monómeros sin reaccionar presentes dentro de la composición polimérica se puede minimizar a medida que el reticulado disminuya las tasas de difusión dentro del polímero.

30 **[0026]** Se ha descubierto que los restos acetilénicos son compatibles con los procedimientos de procesamiento termoplástico habituales y que no afectan las propiedades ópticas de los policarbonatos aromáticos en gran medida. De esta manera, los policarbonatos aromáticos reticulables se pueden procesar mediante los procedimientos de procesamiento termoplástico habituales, antes de iniciarse la reticulación.

35 **[0027]** Además, la reticulación implica que se pueden usar policarbonatos de pesos moleculares inferiores. En comparación con los policarbonatos conocidos en la técnica con pesos moleculares elevados, se puede utilizar una temperatura de procesamiento inferior, lo que implica por tanto un procesamiento más sencillo o una procesabilidad mejor.

40 **[0028]** Una realización de la presente invención, por tanto, se refiere a un policarbonato aromático reticulable, que se puede obtener mediante copolimerización de al menos un diol aromático, comprendiendo dicho monómero dos restos fenólicos, al menos una fuente de dióxido de carbono, tal como dióxido de carbono, fosgeno, urea, alquilurea, arilalquilurea, alquilcarbonato, alquencilcarbonato y/o arilcarbonato, y al menos un compuesto acetilénico, que comprende al menos un resto representado por -OR₂₇, donde R₂₇ es hidrógeno, C(O)Oalquilo C1-C4, C(O)Ofenilo, C(O)Obencilo, C(O)NHalquilo C1-C4, C(O)NHfenilo, C(O)NHbencilo, o C(O)Cl, y al menos un triple enlace. El policarbonato aromático reticulable comprende preferiblemente al menos tres triples enlaces carbono-carbono. La relación entre dicho compuesto acetilénico y dicho diol aromático en dicha copolimerización es preferiblemente inferior a 1:1; tal como inferior a 1:2, 1:3, 1:4 o 1:5. Además, el diol aromático es preferiblemente diferente de dichos compuestos acetilénicos.

45 **[0029]** Para obtener un reticulado suficiente y modificar de esta forma las propiedades del policarbonato reticulado, es importante que el policarbonato comprende preferiblemente al menos tres triples enlaces carbono-carbono. Las propiedades de los policarbonatos que solo tienen grupos finales reactivos, es decir, los policarbonatos que comprenden uno o posiblemente dos grupos reactivos, solamente se verán afectados en una extensión muy limitada tras la reticulación. De acuerdo con ello, dichos policarbonatos frecuentemente se denominan policarbonatos ramificados en lugar de policarbonatos reticulados.

50 **[0030]** Los policarbonatos aromáticos reticulables comprenden al menos tres triples enlaces carbono-carbono, tal como se da a conocer en el presente documento, comprenderán al menos un triple enlace carbono-carbono como parte de un grupo colgante o como parte de la estructura polimérica principal. De esta forma, la cadena de polímero se puede reticular en al menos tres puntos de los que al menos uno está presente dentro de la cadena de polímero. En comparación con policarbonatos que solo tienen grupos finales reactivos, se puede obtener de esta forma una red mucho más reticulada. Para proporcionar al polímero aromático reticulado las propiedades mejoradas

dadas a conocer en el presente documento se ha descubierto que para tener determinado grado de reticulación es una ventaja disponer de al menos tres triples enlaces carbono-carbono en cada policarbonato aromático reticulable.

5 **[0031]** Para mantener las propiedades beneficiosas de los policarbonatos aromáticos, la relación entre el compuesto acetilénico y el diol aromático deberá ser preferiblemente inferior a 1:1; tal como inferior a 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, o 1:10 en la copolimerización. Análogamente, el diol aromático preferiblemente debe ser diferente del compuesto acetilénico, ya que los triples enlaces pueden afectar en cierto grado a las propiedades del policarbonato aromático.

10 **[0032]** Tal como se ha descrito anteriormente, se ha descubierto que cierto grado de reticulación es ventajoso con respecto a las propiedades a obtener después de la reticulación. De acuerdo con ello, se prefiere que la relación entre el compuesto acetilénico y el diol aromático sea superior a 1:100, tal como superior a 1:50, 1:25, 1:15 o 1:10, en la copolimerización.

15 **[0033]** De acuerdo con una realización, el policarbonato aromático reticulable comprende al menos uno, tal como al menos tres, triple(s) enlace(s) carbono-carbono como parte de un(os) grupo(s) colgante(s). El reticulado de los triples enlaces carbono-carbono que forman parte de los grupos colgantes se inicia a temperaturas más bajas en comparación a los triples enlaces carbono-carbono que forman parte de la estructura principal del polímero. Como los policarbonatos aromáticos pueden estar sometidos a degradación térmica a temperaturas más altas, se prefiere la reticulación por debajo de 300 °C.

20 **[0034]** De acuerdo con una realización, el policarbonato aromático reticulable comprende al menos uno, tal como al menos tres, triple(s) enlace(s) carbono-carbono dentro de la estructura principal del polímero.

25 **[0035]** De acuerdo con una realización, el policarbonato aromático reticulable, además del al menos un triple enlace carbono-carbono dentro de la estructura principal del polímero y/o al menos un triple enlace carbono-carbono como parte de un grupo colgante, puede comprender al menos un triple enlace carbono-carbono como parte de un grupo finalizador. Un polímero aromático reticulable que tiene triples enlaces carbono-carbono dentro de o a lo largo de la cadena de polímero así como en el extremo o extremos de la cadena de polímero puede estar reticulado más densamente. Además, el reticulado se puede conseguir a una temperatura más baja.

30 **[0036]** De acuerdo con una realización, un grupo finalizador se refiere a parte de un resto con el que finaliza una cadena de polímero. Un compuesto finalizador acetilénico es un compuesto monofuncional que actúa como finalizador durante la polimerización.

35 **[0037]** De acuerdo con una realización, grupo colgante se refiere a una parte de un resto presente dentro de la cadena de polímero como monómero, en el que el resto comprende una parte colgante, que no forma parte de la estructura principal del polímero. La poli-4-etinil-fenilalanina es un ejemplo de un polímero que tiene un grupo colgante que comprende un triple enlace carbono-carbono. Un resto que tiene un grupo colgante se origina a partir de un compuesto bifuncional que actúa como un propagador de la cadena durante la polimerización.

40 **[0038]** De acuerdo con una realización, dentro de la cadena de polímero, o de la estructura principal del polímero, se refiere a una cadena de polímero, en la que el grupo al que se hace referencia, como un triple enlace, forma parte de la estructura principal del polímero. Como ejemplo, una cadena de polímero que comprende un resto 4,4'-etin-1,2-il-(1,1'-bifenilo), tendría el triple enlace dentro de la cadena de polímero.

45 **[0039]** Tener el grupo reticulante como grupo finalizador en un extremo afectará a la estabilidad inherente de la cadena de polímero, ya que la cadena de polímero lineal no está interrumpida por ningún grupo distinto de los restos monoméricos. Sin embargo, cada cadena de polímero puede comprender solamente dos sitios de reticulación, salvo que la cadena esté ramificada.

50 **[0040]** Por el contrario, mediante el uso de una cadena de polímero que tiene el grupo reticulante como parte del grupo pendiente, la cadena de polímero puede comprender más de dos sitios de reticulación sin que la cadena esté ramificada. Además, se pueden reticular otras regiones además de los extremos de la cadena de polímero. De esta forma se puede conseguir un grado de reticulación más alto.

55 **[0041]** Al colocar los sitios reticulables en la cadena principal, la temperatura de endurecimiento aumenta comparada con los grupos reticulantes colgantes o situados en el extremo. Al combinar sitios reticulables en la cadena principal, con los grupos reticulantes colgantes o situados en el extremo, el aumento de la temperatura de endurecimiento puede ser inferior.

60 **[0042]** Cuando se usa en el presente documento "resto acetilénico" o "resto que comprende al menos un triple enlace carbono-carbono", se pretende indicar un compuesto que comprende al menos un triple enlace carbono-carbono, que por reacción se han incorporado a un policarbonato aromático. De igual forma, se pretende que compuesto acetilénico significa un compuesto que comprende al menos un triple enlace carbono-carbono.

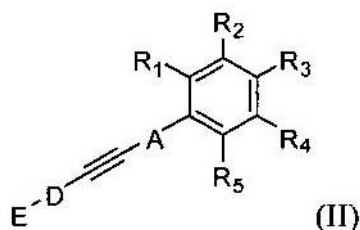
65

[0043] En una realización, "poli" cuando se utiliza para describir un polímero, tal como un policarbonato aromático reticulable, se pretende que signifique que el polímero comprende más de 10 unidades repetidas, tal como más de 15 o 20 unidades repetidas. El número de unidades repetidas en un polímero afecta las propiedades de fusión de los polímeros, y puede proporcionar al polímero fundido propiedades de pseudoplasticidad ante la aplicación de fuerzas de cizalla. De esta manera, disponiendo de un polímero con más de 10 unidades repetidas, tal como más de 15 o 20 unidades repetidas, un polímero adecuado para moldeo, tal como mediante el moldeo por inyección, se puede obtener.

[0044] En una realización, en la que al menos un resto que comprende al menos un triple enlace carbono-carbono está presente dentro de la cadena de polímero, poli se usa para describir el policarbonato aromático, se refiere al número total de unidades repetidas en dicho polímero, ya se vea interrumpida o no por la presencia de un resto que comprende al menos un triple enlace carbono-carbono dentro de la cadena de polímero.

[0045] El policarbonato aromático reticulable de la presente invención se puede procesar mediante operaciones de procesamiento termoplástico usadas con los policarbonatos aromáticos convencionales. La incorporación de uno más triples enlaces carbono-carbono permite el reticulado acetilénico que implica de este modo por ejemplo propiedades mejoradas y/o cambiadas, tal como un cambio en el valor del módulo E, un cambio en la resistencia al impacto, resistencia mejorada a los disolventes y/o resistencia mejorada contra la degradación termoxidativa, térmica, oxidativa y/o mecánica.

[0046] De acuerdo con una realización, el compuesto acetilénico se puede seleccionar entre compuestos de acuerdo con la fórmula II, VI o VII.



en la que

R1 y R5 se han seleccionado de forma independiente del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, OC(O)R21, en la que R21 es Oalquilo C1-C4, Ofenilo, Obencilo, NHalquilo C1-C4, NHfenilo, NHbencilo, o cloro, alquilo C1-C4, tal como metilo y terc-butilo, CF3 y un resto de acuerdo con la fórmula (III);

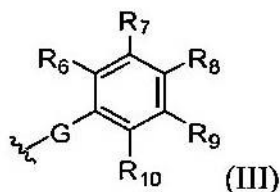
R2 y R4 se han seleccionado de forma independiente del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, OC(O)R22, en la que R22 es Oalquilo C1-C4, Ofenilo, Obencilo, NHalquilo C1-C4, NHfenilo, NHbencilo, o cloro, y un resto de acuerdo con la fórmula (III);

"A" es un enlace directo, C(O), SO2 o CH2;

"D" es un enlace directo, C(O), SO2 o CH2;

"E" se ha seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C1-C4, tal como metilo, etilo y terc-butilo, y un resto de acuerdo con la fórmula (IV);

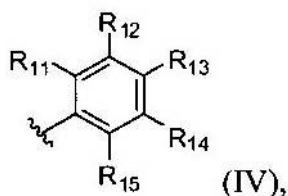
La fórmula (III) es un resto como el representado a continuación



en la que

R6 y R10 se han seleccionado de forma independiente del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, y OC(O)R23, en la que R23 es Oalquilo C1-C4, Ofenilo, Obencilo, NHalquilo C1-C4, NHfenilo, NHbencilo, o cloro; "G" es un enlace directo, C(O), O, SO2, CH2, C(CH3)2, o C(CF3)2; y la línea ondulada indica el punto de unión;

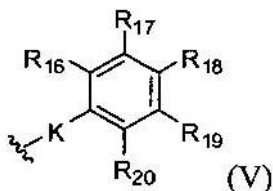
La fórmula (IV) es un resto como el representado a continuación



5 en la que

R11 y R15 se han seleccionado de forma independiente del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, OC(O)R24, en la que R24 es Oalquilo C1-C4, Ofenilo, Obencilo, NHalquilo C1-C4, NHfenilo, NHbencilo, o cloro, alquilo C1-C4, tal como metilo y terc-butilo, CF3 y un resto de acuerdo con la fórmula (V);

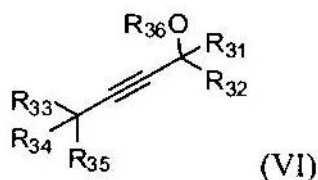
10 R12 y R14 se han seleccionado de forma independiente del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, OC(O)R25, en la que R25 es Oalquilo C1-C4, Ofenilo, Obencilo, NHalquilo C1-C4, NHfenilo, NHbencilo, o cloro, y un resto de acuerdo con la fórmula (V); y la línea ondulada indica el punto de unión;
La fórmula (V) es un resto como el representado a continuación



15 en la que

R16 y R20 se han seleccionado de forma independiente del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, y OC(O)R26, en la que R26 es Oalquilo C1-C4, Ofenilo, Obencilo, NHalquilo C1-C4, NHfenilo, NHbencilo, o cloro;

20 "K" es un enlace directo, C(O), O, SO2, CH2, C(CH3)2, o C(CF3)2; y la línea ondulada indica el punto de unión;

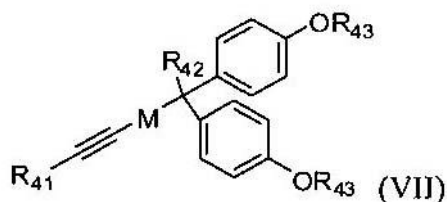


en la que

25 R31 y R34 se han seleccionado de forma independiente del grupo que consiste en hidrógeno, fenilo, alquilo C1-C4, tal como metilo, o

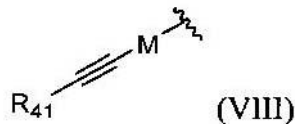
R31 y R32, y/o R33 y R34, están unidos entre sí para formar un cicloalquilo C5-6;

30 R35 es hidroxilo, OC(O)Oalquilo C1-C4, OC(O)Ofenilo, OC(O)Obencilo, OC(O)NHalquilo C1-C4, OC(O)NHfenilo, OC(O)NHbencilo, OC(O)C1, fenilo, o alquilo C1-C4, tal como metilo;



en la que

"M" es un enlace directo, CH₂, o fenileno;
 R₄₁ es hidrógeno, alquilo C1-C4 o fenilo; y
 R₄₂ es hidrógeno, metilo, CF₃, fenilo o un resto de acuerdo con la fórmula (VIII)



5

en la que M y R₄₁ son como se ha descrito anteriormente para la fórmula (VII);
 la línea ondulada indica el punto de unión; y

10 R₄₃ es hidrógeno, C(O)Oalquilo C1-C4, C(O)Ofenilo, C(O)Obencilo, C(O)NHalquilo C1-C4, C(O)NHfenilo, C(O)NHBencilo, o C(O)Cl;

15 **[0047]** El compuesto acetilénico puede comprender dos grupos representados por -OR₂₇, donde R₂₇ es hidrógeno, C(O)Oalquilo C1-C4, C(O)Ofenilo, C(O)Obencilo, C(O)NHalquilo C1-C4, C(O)NHfenilo, C(O)NHBencilo, o C(O)Cl. Los compuestos acetilénicos que tienen dos grupos de este estilo pueden actuar propagando la cadena, mientras que los compuestos que solamente tienen uno de este tipo de grupos pueden actuar finalizando la cadena. Preferentemente, R₂₇ es hidrógeno.

20 **[0048]** De acuerdo con una realización, se prefiere que R₁ y R₅ de la fórmula (II) se hayan seleccionado de forma independiente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C1-C4, tal como metilo y terc-butilo, CF₃ y un resto de acuerdo con la fórmula (III), en la que R₆ a R₁₀ son preferiblemente hidrógeno. Un grupo diferente de hidrógeno como R₁ y/o R₅ supondrá un impedimento estérico para la reacción de endurecimiento del triple enlace. De esta manera, la temperatura de endurecimiento puede aumentar si R₁ y/o R₅ son diferentes de hidrógeno, especialmente si "A" es un enlace directo. De igual forma, se prefiere si R₁₁ y R₁₅, si está presente, se han seleccionado de forma independiente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C1-C4, tal como metilo y terc-butilo, CF₃ y un resto de acuerdo con la fórmula (V), en la que R₁₆ a R₂₀ son preferiblemente hidrógeno. Del mismo modo que para R₁ y R₅, la temperatura de endurecimiento puede aumentar si R₁₁ y/o R₁₅ son diferentes de hidrógeno, especialmente si "D" es un enlace directo.

30 **[0049]** De acuerdo con una realización, se prefiere si R₁ y R₅ de la fórmula (II) anterior son hidrógeno. Adicionalmente, se prefiere si R₆, R₁₀, R₁₁, R₁₅, R₁₆ y R₂₀, si está presente, sean también hidrógeno. Un grupo diferente de hidrógeno como R₁ y/o R₅ supondrá un impedimento estérico para la reacción de endurecimiento del triple enlace. De esta manera, la temperatura de endurecimiento puede aumentar si R₁ y/o R₅ son hidrógeno, especialmente si "A" es un enlace directo. De igual forma, R₆, R₁₀, R₁₁, R₁₅, R₁₆ y R₂₀, si está presente, supondrá un impedimento estérico para el endurecimiento del triple enlace. De esta manera, la temperatura de endurecimiento puede disminuir si R₆, R₁₀, R₁₁, R₁₅, R₁₆ y/o R₂₀ son hidrógeno.

35 **[0050]** De acuerdo con una realización, "E" se ha seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, y un resto de acuerdo con la fórmula (IV).

40 **[0051]** Se puede obtener un policarbonato aromático reticulable que tenga triples enlaces formando parte de grupos colgantes mediante el uso de compuestos acetilénicos de acuerdo con la fórmula (II) en la que R₂ y R₄ son restos de acuerdo con la fórmula (III), en la que uno de R₇ a R₉ tanto en R₂ como en R₄ son hidroxilo, OC(O)Oalquilo C1-C4, OC(O)Ofenilo, OC(O)Obencilo, OC(O)NHalquilo C1-C4, OC(O)NHfenilo, OC(O)NHBencilo, o OC(O)Cl, tal como hidroxilo, siendo hidrógeno los otros dos.

45 **[0052]** Se puede obtener un policarbonato aromático reticulable que tenga triples enlaces formando parte de la estructura principal del polímero mediante el uso de compuestos acetilénicos de acuerdo con la fórmula (II) en la que "E" y "D" se han seleccionado de forma tal que dicho compuesto acetilénico es simétrico con respecto al triple enlace.

50 **[0053]** Se puede obtener un policarbonato aromático reticulable que tenga triples enlaces formando parte de un grupo finalizador en un extremo mediante el uso de compuestos acetilénicos de acuerdo con la fórmula (II) que tengan solo un resto representado mediante -OR₂₇, donde R₂₇ es hidrógeno, C(O)Oalquilo C1-C4, C(O)Ofenilo, C(O)Obencilo, C(O)NHalquilo C1-C4, C(O)NHfenilo, C(O)NHBencilo, o C(O)Cl, en la que R₁ y R₅ son hidrógeno, uno de R₂ a R₄ es hidroxilo, OC(O)Oalquilo C1-C4, OC(O)Ofenilo, OC(O)Obencilo, OC(O)NHalquilo C1-C4, OC(O)NHfenilo, OC(O)NHBencilo, OC(O)Cl, tal como hidroxilo, o un resto de acuerdo con la fórmula (III), en la que R₆ y R₁₀ son hidrógeno, uno de R₇ a R₉ es hidroxilo, o C(O)R₂₃, en la que R₂₃ es Oalquilo C1-C4, Ofenilo, Obencilo, NHalquilo C1-C4, NHfenilo, NHBencilo, o cloro, y los otros dos de R₇ a R₉ siendo hidrógeno, y los otros dos de R₂ a R₄ siendo hidrógeno,

55

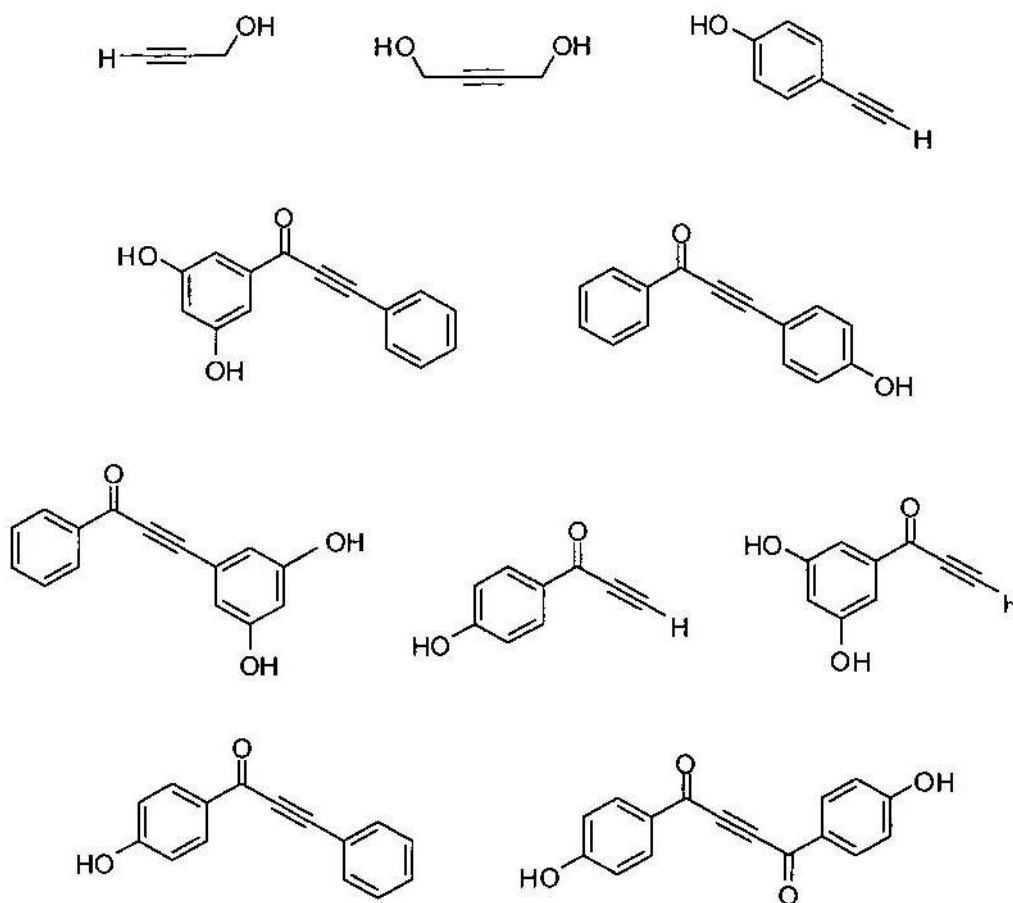
[0054] De acuerdo con una realización, el compuesto acetilénico se puede seleccionar entre compuestos de acuerdo con la fórmula II.

5 **[0055]** De acuerdo con una realización, el compuesto acetilénico se puede seleccionar entre compuestos de acuerdo con la fórmula VI. En este tipo de compuestos, R31 a 35 se pueden seleccionar de forma que dicho compuesto acetilénico es simétrico con respecto al triple enlace.

10 **[0056]** De acuerdo con una realización, la copolimerización se ha utilizado para obtener el policarbonato aromático reticulable puede comprender al menos dos compuestos acetilénicos diferentes. Los dos compuestos acetilénicos pueden ser compuestos de acuerdo con la fórmula II, VI y/o VII. Se puede obtener un policarbonato aromático reticulable mediante el uso de dos compuestos acetilénicos diferentes que pueden comprender triples enlaces que forman parte de grupos colgantes así como también de grupos finalizadores situados en un extremo. Además, se puede obtener un policarbonato aromático reticulable mediante el uso de dos compuestos acetilénicos diferentes que pueden comprender triples enlaces que forman parte de la estructura principal del polímero así como también de grupos finalizadores situados en un extremo. Dichas combinaciones se pueden usar para afectar la temperatura a la que los triples enlaces se vuelven a reticular y también afectan las propiedades obtenidas mediante la reticulación. En una realización, en el que al menos dos compuestos acetilénicos diferentes se utilizan en la copolimerización, los compuestos pueden comprender un compuesto acetilénico que comprende un resto representado por -OR27, donde R27 es hidrógeno, C(O)Oalquilo C1-C4, C(O)Ofenilo, C(O)Obencilo, C(O)NHalquilo C1-C4, C(O)NHfenilo, C(O)NHbencilo, o C(O)Cl, y al menos un triple enlace, y un compuesto acetilénico que comprende dos restos representados por -OR27, donde R27 es hidrógeno, C(O)Oalquilo C1-C4, C(O)Ofenilo, C(O)Obencilo, C(O)NHalquilo C1-C4, C(O)NHfenilo, C(O)NHbencilo, o C(O)Cl, y al menos un triple enlace.

25 **[0057]** De acuerdo con una realización, "A", "D", "E", "G", y "K", si está presente, se han seleccionado independientemente del grupo que consiste en un enlace directo C(O).

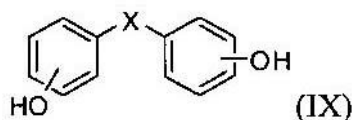
[0058] De acuerdo con una realización, el compuesto acetilénico se selecciona del grupo que consiste en:



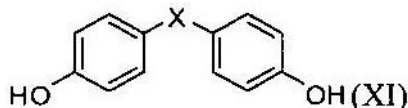
30 **[0059]** De acuerdo con una realización, el compuesto acetilénico se selecciona del grupo que consiste en

etinilfenol, metiletinilo, fenol, feniletinil fenol, naftiletinil fenol, etinil cresol, metiletinil cresol, feniletinil cresol, naftiletinil cresol, etinil hidroquinona, metiletinil hidroquinona, feniletinil hidroquinona, naftiletinil hidroquinona, etinil catecol, metiletinil catecol, feniletinil catecol, naftiletinil catecol, etinil resorcinol, metiletinil resorcinol, feniletinil resorcinol, naftiletinil resorcinol, etinil bisfenol A, metiletinil bisfenol A, feniletinil bisfenol A, naftiletinil bisfenol A, etinil bisfenol C, metiletinil bisfenol C, feniletinil bisfenol C, naftiletinil bisfenol C, etinil bisfenol F, metiletinil bisfenol F, feniletinil bisfenol F, naftiletinil bisfenol F, etinil bisfenol S, metiletinil bisfenol S, feniletinil bisfenol S, naftiletinil bisfenol S, etinil bisfenol Z, metiletinil bisfenol Z, feniletinil bisfenol Z y naftiletinil bisfenol Z así como derivados de alquilo lineal o ramificado, halo, haloalquilo y/o alquilahalo de dicho compuesto acetilénico.

- 10 **[0060]** De acuerdo con una realización, el diol aromático se puede seleccionar entre compuestos de acuerdo con la fórmula (IX)



- 15 en la que X es un enlace directo, $C(CH_3)_2$, CH_2 , $C(CF_3)_2$, $C(O)$, O o SO_2 . Preferentemente, el diol aromático es un diol de acuerdo con la fórmula (XI)



- 20 en la que X es un enlace directo, $C(CH_3)_2$, CH_2 , $C(CF_3)_2$, $C(O)$, O o SO_2 . Preferiblemente, X en la fórmula (XI) es $C(CH_3)_2$, CH_2 , o $C(CF_3)_2$.

- [0061]** De acuerdo con una realización, el diol aromático se ha seleccionado del grupo que consiste en 2,2-Bis(4-hidroxi-fenil)propano, 1,1-Bis(4-hidroxi-fenil)-1-feniletano, 2,2-Bis(4-hidroxi-fenil)hexafluoropropano, 2,2-Bis(4-hidroxi-fenil)butano, Bis-(4-hidroxi-fenil)difenilmetano, 2,2-Bis(3-metil-4-hidroxi-fenil)propano, 2,2-Bis(4-hidroxi-fenil)-1,1-dicloroetileno, 1,1-Bis(4-hidroxi-fenil)etano, Bis(4-hidroxi-difenil)metano, 2,2-Bis(4-hidroxi-3-isopropil-fenil)propano, 1,3-Bis(2-(4-hidroxi-fenil)-2-propil)benceno, 1,4-Bis(2-(4-hidroxi-fenil)-2-propil)benceno, 5,5'-(1-Metiletilideno)-bis[1,1'-(bisfenil)-2-ol]propano, 1-Bis(4-hidroxi-fenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, 1,1-Di(4-hidroxi-fenil)-ciclohexano, y espirobiindano bisfenol. Preferiblemente, el diol aromático se ha seleccionado del grupo que consiste en 2,2-Bis(4-hidroxi-fenil)propano (bisfenol A), 2,2-Bis(3-metil-4-hidroxi-fenil)propano (bisfenol C), Bis(4-hidroxi-difenil)metano (bisfenol F), 1,1-Di(4-hidroxi-fenil)-ciclohexano (bisfenol Z), espirobiindano bisfenol y 2,2-bis(4-hidroxi-fenil)-1,1-dicloroetileno.

- [0062]** De acuerdo con una realización, el diol aromático se ha seleccionado del grupo que consiste en bisfenol A, un bisfenol C, un bisfenol F, un bisfenol S, un bisfenol Z, un espirobiindano bisfenol y/o un bis(4-hidroxi-fenil)-1,1-dicloroetileno. De acuerdo con una realización preferida, el diol aromático es bisfenol A.

- [0063]** De acuerdo con una realización, el diol aromático se ha seleccionado del grupo que consiste en 4,4', 3,3', 2,2', 2,3', -2,4' y 3,4'-difenil dioles.

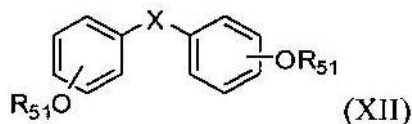
- [0064]** Además del diol aromático, compuestos adicionales, tales como hidroquinona, resorcinol, catecol, y dihidroxi-bifenilo, tal como 4,4'-bifenilo, pueden estar presentes durante la copolimerización.

- [0065]** La fuente de dióxido de carbono utilizada en la polimerización también se puede denotar como un equivalente de ácido carbónico.

- [0066]** Aunque la fuente de dióxido de carbono puede ser dióxido de carbono, la fuente de dióxido de carbono se ha seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en fosgeno, urea, alquilurea, tal como N-etilurea, N, N'-dimetilurea, y N, N'-dietilurea, arilalquilurea, tal como N-fenil-N'-etilurea, alquilcarbonato, tal como dimetilcarbonato, y dietilcarbonato, alquenilcarbonato, tal como bis-alilcarbonato, y arilcarbonato, tal como difenilcarbonato, Más preferiblemente, la fuente de dióxido de carbono se ha seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en fosgeno, urea, dimetilcarbonato, y dietilcarbonato.

- [0067]** Además, la fuente de dióxido de carbono puede ser dioles aromáticos activados de acuerdo con la fórmula (IX) u (XI), tal como se ha divulgado anteriormente, donde los grupos hidroxilo se han convertido en sus equivalentes de restos de ácido carbónico, tales como $-OC(O)Cl$, $-OC(O)OMe$, $OC(O)OEt$, $-OC(O)NH_2$. Tal como es bien conocido en la técnica, puede ser ventajoso utiliza un diol activado como fuente de dióxido de carbono.

[0068] De acuerdo con ello, una realización se refiere a un policarbonato aromático reticulable que se puede obtener mediante el uso de una fuente de dióxido de carbono de acuerdo con la fórmula XII,



5

en la que X es un enlace directo, C(CH₃)₂, CH₂, C(CF₃)₂, C(O), O o SO₂; y R₅₁ es C(O)Cl, C(O)NH₂, C(O)Ometilo, C(O)Oetilo,

[0069] Los policarbonatos aromáticos son completamente amorfos y tienen una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 150 °C. Por encima de 150 °C se ablandan de manera gradual, pero lentamente, y no fluyen libremente hasta que la temperatura supera los 300 °C.

[0070] Además, Los policarbonatos aromáticos pueden estar sometidos a degradación térmica por encima de 300 °C. En consecuencia, el moldeo por inyección es más difícil que para otros materiales termoplásticos habituales.

[0071] Las calidades de pesos moleculares inferiores de los policarbonatos aromáticos, que tienen un peso molecular promedio en peso (M_w) de menos de 30.000 y que son menos viscosos tras el calentamiento que las calidades superiores, son más fáciles de moldear que las calidades superiores que tienen un M_w superior a 50.000. Sin embargo, puesto que las propiedades están vinculadas a la longitud de la cadena, las propiedades, tales como la ductilidad, de las calidades de pesos moleculares inferiores son menores. Las calidades más tenaces tienen las masas moleculares más altas, pero también son difíciles de procesar.

[0072] El reticulado del policarbonato aromático reticulable dado a conocer en el presente documento puede compensar la pérdida de resistencia de las longitudes de cadena más cortas. De este modo, una realización de la presente invención se refiere al policarbonato aromático reticulable, tal como se da a conocer en el presente documento, que tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de 30.000 o menos, tal como 20.000, 15000 o 12500 o menos, tal como se determina mediante cromatografía de exclusión de tamaños calibrada por comparación con policarbonatos de bisfenol A monodispersos usando detector o detectores, tales como un detector de índice refracción y/o un detector evaporativos de dispersión de luz. Dicho policarbonato aromático reticulable de calidad de bajo peso molecular se puede procesar a una temperatura más baja. Tras la reticulación, las propiedades mecánicas del policarbonato aromático reticulable son superiores o al menos comparables a las de los policarbonatos aromáticos de peso molecular alto.

[0073] Uno de los objetos de la presente invención es modificar las propiedades mecánicas de los policarbonatos aromáticos y de las composiciones que comprenden los mismos. Entre estas modificaciones en las propiedades se pueden mencionar una temperatura de ablandado más elevada, mayor módulo E, resistencia a disolventes y capacidad mejorada para contrarrestar la tensión de ondulación.

[0074] De acuerdo con ello, una realización se refiere a un policarbonato aromático reticulable, reticulado, tal como el que se da a conocer en el presente documento. La reticulación afectará a las propiedades del polímero, tal como su estabilidad térmica, la temperatura de transición vítrea, propiedades mecánicas, tal como el comportamiento de ondulación, ductilidad, módulo E y elongación a la rotura. Además, se cree que la reticulación potencia la resistencia a UV y la resistencia a los disolventes. Además, las fugas de dioles aromáticos que no hayan reaccionado presentes dentro de la mezcla de polímero, tales como el bisfenol A, que experimentan los policarbonatos, probablemente se vea significativamente reducida.

[0075] Una realización se refiere a un policarbonato aromático reticulable, reticulado, tal como el que se da a conocer en el presente documento, en el que el reticulado ha aumentado el módulo E en al menos un 10%, tal como al menos un 20 % o incluso un 30 %.

[0076] De acuerdo con una realización, se pretende que reticulado signifique que al menos el 15 % tal como al menos el 50, 70 o al menos el 85 %, de los triples enlaces del policarbonato aromático reticulable se han reticulado, tal como mediante reacciones pericíclicas, de adición o diradicalarias. El grado de reticulación preferido diferirá entre los diferentes polímeros y las diferentes aplicaciones.

[0077] Se entiende que los triples enlaces del policarbonato aromático reticulable de la presente invención pueden formar parte de grupos finalizadores situados en un extremo, de grupos colgantes, o como parte de la estructura polimérica principal. Esto proporcionará, por supuesto, polímeros endurecidos con propiedades diferentes.

60

- 5 [0078] Es posible modificar adicionalmente las propiedades mecánicas mediante el uso de procedimientos conocidos en la técnica junto con el policarbonato aromático reticulable y/o la composición dada a conocer en el presente documento. El objetivo de dichas modificaciones es, de forma típica, reforzar su resistencia, para conseguir mayor densidad, estabilidad dimensional y mayor rigidez, adición de materiales conductivos para evitar cargas estáticas y pigmentación para conseguir propiedades estéticas.
- 10 [0079] Es conocida en la técnica la adición de diferentes tipos de fibras como refuerzos. Las fibras adecuadas para usar junto con el policarbonato aromático reticulable y/o la composición de la presente invención se pueden ilustrar por fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de acero, fibras de aramida, fibras orgánicas naturales, tales como fibras de celulosa, fibras de lino, fibras de algodón y seda. Sin embargo, la mayor parte de fibras orgánicas e inorgánicas que puedan soportar las temperaturas de procedimiento pueden considerarse útiles. Es también posible utilizar fullerenos tanto para refuerzo como para cambiar otras propiedades mecánicas.
- 15 [0080] De forma típica se usan cargas para aumentar la estabilidad dimensional junto con otras propiedades mecánicas, tales como la densidad, rigidez y propiedades acústicas, que se pueden alterar mediante cargas. Las cargas pueden ser orgánicas, como la celulosa, o inorgánicas, tales como minerales tales como por ejemplo mica, cal y talco.
- 20 [0081] Es también posible añadir estabilizantes a dicho policarbonato aromático reticulable y/o a dicha composición, de forma que los compuestos estén estabilizados frente a la exposición a luz ultravioleta, calor u otra exposición que pueda causar, por ejemplo, una rotura de la cadena del polímero. En este contexto, también se puede mencionar la posibilidad de añadir diferentes tipos de agentes retardadores de la propagación de incendios al polímero.
- 25 [0082] Es también posible modificar las propiedades del policarbonato aromático reticulable y/o de la composición que se ha detallado en el presente documento mediante plastificantes, lubricantes o modificadores de impacto dando lugar por ejemplo a un polímero con propiedades elásticas que tenga una estabilidad térmica mejorada. Es también posible utilizar el policarbonato aromático reticulable junto con mezclas de polímero así como copolímeros.
- 30 [0083] Las propiedades eléctricas del policarbonato aromático reticulable y/o de la composición de la presente invención también se pueden modificar. Esto se puede conseguir añadiendo, por ejemplo, un modificador del aislamiento. El modificador más habitual es negro de carbono que se utiliza en cantidades menores para conseguir propiedades antiestáticas. Además del negro de carbono, existen también otras sustancias y compuestos conocidos utilizados para obtener lo anterior o partes de lo anterior. Las fibras metálicas, las fibras de carbono y el polvo metálico son solamente unos pocos ejemplos de este tipo de materiales. Algunos de estos materiales sirven también como agentes de refuerzo y de carga.
- 35 [0084] El policarbonato aromático reticulable y/o la composición que lo comprende también se pueden ampliar para cambiar la densidad y la propiedad de aislamiento térmico por adición de un agente de soplado, expansión o espumación. Esto se puede utilizar, por supuesto, combinado con otros aditivos.
- 40 [0085] En algunas aplicaciones, es también ventajoso modificar las propiedades superficiales del policarbonato aromático reticulable y/o de la composición. Una de estas formas es añadir agentes antibióticos cuyo fin es evidente. Otra forma es añadir los denominados fijadores aumentando la fricción si es necesario y cuando lo sea.
- 45 [0086] Una realización adicional de la presente invención se refiere a una composición que comprende al menos un policarbonato aromático reticulable como el que se ha dado a conocer en el presente documento. La composición puede comprender además al menos un polímero adicional, tal como al menos un policarbonato aromático adicional, y/o al menos una carga, refuerzo, pigmento, plastificante y/u cualquier otro aditivo conocido en la técnica. Las realizaciones preferidas de dicho policarbonato aromático reticulable son tal como se han dado a conocer en el presente documento. El policarbonato aromático reticulable está presente, preferiblemente, en una cantidad correspondiente a entre 0,1 y 99,9% en peso, tal como entre 1 y 40% en peso o entre 1 y 25%, de la composición.
- 50 [0087] Otra realización adicional se refiere a un artículo, tal como un artículo moldeado, tal como un artículo tridimensional, que se puede obtener mediante un conformado, tal como un moldeo de un policarbonato aromático reticulable como el dado a conocer en el presente documento o al menos una composición análoga detallada en el presente documento. Preferiblemente, el policarbonato aromático reticulable en el artículo está endurecido, es decir, el polímero está reticulado.
- 55 [0088] La reticulación del policarbonato aromático reticulable se puede iniciar térmicamente, durante y/o posteriormente a dicho moldeo. El calor que induce la reacción de los triples enlaces se puede proporcionar externamente o generarse *in situ*.
- 60 [0088]
- 65 [0088]

5 [0089] Además, el reticulado se puede potenciar por la presencia de una cantidad eficaz de al menos un compuesto que estimula las reacciones de reticulación de los polímeros acetilénicos, tal como un sulfuro o un derivado de organosulfuro tal como se da a conocer en, por ejemplo, la patente de los Estados Unidos nº 6.344.523 y/o un iniciador radicalario.

10 [0090] Sin embargo, se prefiere que la reticulación se inicie sin tener que proporcionar un compuesto que estimule las reacciones de reticulación del policarbonato aromático reticulable. Dichos compuestos adicionales pueden afectar negativamente a las propiedades del policarbonato aromático reticulable, así como las del polímero endurecido.

15 [0091] De acuerdo con una realización, está previsto que artículo tridimensional signifique un artículo, cuya sección transversal para cualquier eje dado, debido al procedimiento de moldeo utilizado, puede variar. De acuerdo con ello, dicha realización no abarca artículos, tales como fibras, que tengan un diámetro constante.

20 [0092] Los artículos tal como se han dado a conocer en el presente documento se pueden utilizar como parabrisas y otras piezas para automóviles, recipientes para alimentos, en equipos de protección individual, equipos médicos, teléfonos móviles, dispositivos eléctricos y electrónicos, medios de almacenamiento, tales como discos compactos y discos de vídeo en formato digital, y en la industria de la construcción. Dicho uso se elabora adicionalmente a continuación.

25 [0093] El policarbonato aromático reticulable se puede conformar, tal como moldear, en un artículo sin iniciar la reticulación. Adicionalmente, y de manera importante, el policarbonato aromático reticulable se puede procesar por tanto sin iniciar la reticulación.

30 [0094] De acuerdo con ello, se pueden añadir aditivos a una composición que comprende un policarbonato aromático reticulable, tales como cargas, estabilizantes, plastificantes, lubricantes, modificadores de impacto, fotoiniciadores y agentes de soplado, expansión y/o espumación, y mezclarse con un policarbonato aromático reticulable sin iniciar la reticulación.

35 [0095] De acuerdo con una realización, está previsto que moldeo signifique técnicas de moldeo en las que la dimensión a lo largo de cualquier eje dado pueda variar. Esto se puede conseguir mediante el uso de un molde provisto de una cavidad. De acuerdo con ello, dicha realización abarca el moldeo por inyección, el moldeo por soplado en la cavidad de un molde y el moldeo por compresión. Sin embargo, dicha realización no abarca el moldeo por extrusión, ya que la dimensión a lo largo de los ejes longitudinales no se puede variar durante el moldeo por extrusión. La reticulación del policarbonato aromático reticulable se puede llevar a cabo bien directamente en el interior del molde o de forma independiente y posterior al moldeo.

40 [0096] De acuerdo con una realización, la reticulación del policarbonato aromático reticulable detallado en el presente documento y/o de la composición detallada en el presente documento se inicia ventajosamente colocando en el molde, la entrada o la corredera caliente una válvula de estrangulamiento o conjunto de válvula de control que sea origen de calor dentro del polímero debido a la fricción originada en la fase de inyección. E conjunto de válvula puede ser un conjunto real mientras el calor generado se controla por la velocidad de inyección. Existen numeras formas de guiar la velocidad de inyección.

45 [0097] Una forma de guiar la velocidad es mediante un PLC (autómata lógico programable) utilizado para guiar los parámetro de moldeo por inyección de las máquinas más modernas de moldeo por inyección. A continuación, el operario deberá realizar una serie de ensayos en los que, en etapas de poca extensión, pueda aumentar la velocidad de inyección hasta que la temperatura umbral en el conjunto de válvula sea suficiente para iniciar el proceso de endurecimiento. El conjunto de válvula se hace ajustable, ventajosamente, con este mismo fin.

50 [0098] Otra forma es guiar el procedimiento de forma activa mediante el uso de un sensor de temperatura en el molde y/o en el conjunto de válvula. Un sensor de presión dispuesto ventajosamente justo antes del conjunto de válvula, opcionalmente con un segundo sensor de presión dispuesto después del conjunto de válvula, pueden servir para el mismo fin, ya que indica la caída de presión y, de este modo, la fricción generada. Los sensores de temperatura y presión también se pueden usar en combinación. Los datos generados desde este(os) sensor(es) se utilizan a continuación como datos de proceso para guiar el ciclo de moldeo por inyección. A continuación, estos datos se pueden utilizar para guiar la secuencia de inyección mediante guiado directo o mediante el denominado guiado estadístico del proceso. El guiado estadístico del proceso es especialmente ventajoso cuando existe riesgo de una falta de mediciones, retraso en los datos o resonancia de guiado de procesos durante el procedimiento.

55 [0099] Es también posible realizar el diseño de una forma tal que las partes de estrangulamiento del propio molde constituyan una parte del artículo producido. De esta forma será posible:

60 a) fabricar artículos que, debido a su tamaño o por el endurecimiento muy rápido de los polímeros utilizados sean

imposibles de fabricar, y/o,

b) fabricar artículos en las que solo determinadas partes quedan endurecidas, mientras que otras partes tienen propiedades de un polímero no endurecido.

5
[0100] Es adicionalmente posible guiar activamente el tamaño del orificio de la válvula de estrangulamiento para permitir el guiado del perfil de temperatura mediante otros medios que solamente la velocidad de inyección. Esto se puede conseguir, por ejemplo, mediante un actuador hidráulico que ajuste constantemente el tamaño de la abertura pasante de la válvula de estrangulamiento. Este guiado se puede llevar a cabo solamente mediante datos de un PLC o con la ayuda de datos medidos en el molde y/o alrededor de la válvula, como se ha descrito anteriormente.

10
[0101] La válvula de estrangulamiento también puede estar provista de calentamiento y/o enfriamiento guiados, tanto como una sustitución del ajuste mecánico del tamaño del orificio, o como un complemento del mismo. Igualmente, este guiado solamente se puede realizar mediante datos de un PLC o con la ayuda de datos medidos en el molde y/o alrededor de la válvula, como se ha descrito anteriormente.

15
[0102] El molde está provisto ventajosamente de uno o más sensores de temperatura con el fin de detectar el calor exotérmico causado por el proceso de endurecimiento. Es adecuado disponer varios de estos sensores a lo largo de la ruta de flujo del polímero para detectar variaciones en el endurecimiento en diferentes partes del artículo producido. Estas mediciones se utilizan de manera adecuada para el guiado estadístico del proceso.

20
[0103] En el moldeo por extrusión se pueden utilizar principios similares a los anteriormente descritos. Será más sencillo, como sabe la persona experta en la técnica, conseguir un perfil de temperatura favorable para el endurecimiento si el material polimérico se plastifica primero, y a continuación se calienta adicionalmente en el molde de extrusión para iniciar el endurecimiento mientras las últimas partes del molde de extrusión enfrían el artículo lo suficiente para mantener su forma. La naturaleza continua del proceso está bien adecuada para el endurecimiento del policarbonato aromático reticulable y/o de la composición que se ha detallado en el presente documento. Se consigue un calentamiento adicional ventajosamente calentando una parte predeterminada del molde de extrusión mediante una fuente externa de calor. Esto permitirá al operario guiar el proceso de endurecimiento sin tener que basarse completamente en la velocidad de extrusión para la generación de calor.

25
[0104] El policarbonato aromático reticulable dado a conocer en el presente documento y la composición que se ha detallado en el presente documento también están bien adecuados para su uso en un procedimiento de moldeo por compresión. Una cantidad predeterminada de material polimérico se puede precalentar a una temperatura algo inferior a la temperatura de endurecimiento y colocarse en un molde abierto. A continuación, el molde se cierra de forma que el material polimérico se distribuye en el molde tal como en un procedimiento normal de moldeo por compresión. El precalentamiento, la temperatura del molde, la viscosidad del material polimérico y la presión de compresión se adaptan de manera que la fricción y la presión de compresión generen en calor necesario para iniciar el endurecimiento. Alternativamente, la herramienta de moldeo por compresión se calienta a una temperatura que provoca la activación de la reacción de endurecimiento. En un procedimiento de moldeo por compresión, también es ventajoso proporcionar al molde uno o más sensores de temperatura y/o presión con el fin de detectar la reacción exotérmica durante el endurecimiento.

35
[0105] El policarbonato aromático reticulable dado a conocer en el presente documento y la composición que se ha detallado en el presente documento también se pueden utilizar para producir una película de polímero, tales como películas que tienen un espesor inferior a 500 µm, tal como inferior a 300 µm. Las películas termoplásticas se obtienen de forma típica por extrusión seguida por laminado. El endurecimiento de la película se puede iniciar durante el laminado, tal como mediante el uso de rodillos calentados, radiación térmica suministrada por IR u otra fuente o calentamiento por convección. La película también se puede hornear o endurecerse posteriormente.

40
[0106] La viscosidad del material polimérico durante el procesamiento se puede alterar por medio de modificadores de la reología para obtener los parámetros del proceso deseados.

45
[0107] La temperatura a la que se inicia la reticulación depende de los compuestos acetilénicos y de la relación a la que están presentes dentro del policarbonato aromático reticulable. Como se ha elaborado anteriormente, se prefieren algunos intervalos de temperatura, relacionados con el inicio del endurecimiento. La temperatura a la que se inicia el endurecimiento debería ser lo suficientemente baja para minimizar el desmenuzamiento del material de la cadena de polímero durante el endurecimiento. Sin embargo, deberá ser lo suficientemente elevada para permitir el procesamiento sin iniciar la reticulación.

50
[0108] Una realización se refiere a un policarbonato aromático reticulable que se puede reticular a una temperatura comprendida entre 150 y 360 °C. Como los policarbonatos aromáticos pueden estar sometidos a degradación térmica a temperaturas que superan los 300 °C, se prefiere que el policarbonato aromático reticulable se reticule por debajo de 300 °C.

55
60
65

[0109] Existe también la posibilidad de modificar las temperaturas de endurecimiento usando un catalizador o iniciador como se ha descrito anteriormente. Se ha demostrado que dichos catalizadores disminuyen de forma importante la temperatura de inicio del endurecimiento. Es también posible añadir agentes de acoplamiento.

[0110] Esto es, de acuerdo con una realización, de la invención, preferido para llevar a cabo al menos una parte del endurecimiento tras el proceso de moldeo.

[0111] Esto puede, por ejemplo, llevarse a cabo mediante endurecimiento por haz electrónico (EB) o endurecimiento con ultravioleta (UV). Esto también suscitará la necesidad, por ejemplo, de uno más fotoiniciadores. En la mayoría de aplicaciones, solo se puede conseguir un endurecimiento superficial mediante endurecimiento con UV ya que el polímero termoplástico no es transparente, sin embargo, el endurecimiento mediante EB se podrá utilizar incluso en el caso de polímeros opacos.

[0112] Es también posible continuar a baja temperatura un endurecimiento ya iniciado. Aquí, el artículo producido, tras el procedimiento de moldeo, se coloca en un horno por un periodo de tiempo que de media hora (30 minutos) a varios días, tal como 3 días o más. Este procedimiento se denomina horneado. Para mantener partes importantes del artículo, tal como la parte de aleta de un cárter de aceite, dentro de las tolerancias deseadas, el artículo puede introducirse en una plantilla durante el proceso de endurecimiento.

[0113] El endurecimiento de la superficie puede llevarse a cabo por un tratamiento de corona o calentamiento súbito. Mediante este procedimiento será posible endurecer la superficie de un artículo producido sin ablandar el material polimérico.

[0114] El policarbonato aromático reticulable detallado en el presente documento y la composición, debido a las propiedades mecánicas mejoradas, tal como una estabilidad térmica y un módulo E mejorados, permiten que el policarbonato aromático reticulable y la composición se utilicen a temperaturas más elevadas y condiciones más rigurosas que las que eran posibles con polímeros de la técnica anterior. Por tanto, está bien adecuado para la fabricación de un gran número de artículos.

[0115] Las áreas de aplicación adecuadas y típicas se encontrarán en, pero sin limitación, vehículos de transporte civil y militar, tales como coches, camiones, autobuses, motocicletas, trenes, embarcaciones y aeronaves, así como vehículos para el ocio en los que, por ejemplo, la demanda de una reducción del peso sea una demanda creciente.

[0116] Los componentes de la industria del automóvil, aeronáutica y espacial producidos de forma adecuada a partir del policarbonato aromático reticulable y/o de la composición dados a conocer en el presente documento comprenden, pero no se limitan a, por ejemplo paneles y vidrieras exteriores, tales como los retroiluminados, paneles para puertas, guardabarros, techos panorámicos, módulos para techos, portones traseros, protectores para la cabeza, blindajes y revestimientos antifragmentación. Otros artículos adecuados incluyen componentes exteriores, tales como rejillas de venteo, manillas para puertas, rejillas delanteras, sistemas de espejos, bacas para equipajes, estribos, alerones, solapas de depósitos, alojamientos de ruedas y cubiertas de ruedas, así como piezas de repuesto. Es también posible producir componentes más grandes para camiones, autobuses, embarcaciones y aeronaves. Dicho policarbonato aromático reticulable y/o dicha composición puede adicionalmente usarse en dispositivos de iluminación, tales como lentes, reflectores y carcasas para faros antiniebla; biseles, casquillos, lentes y reflectores para reflectores de cabeza; abrazaderas de soporte para bombillas; reflectores y soportes de bombillas de reflectores; alojamientos, reflectores y lentes de combinaciones traseras. Pueden tener un revestimiento base, preparación para aplicación de pinturas, metalizado de forma directa y/o moldeo con color. El policarbonato aromático reticulable y/o la composición de la presente invención pueden utilizar también otros componentes estructurales así como componentes interiores, tal como plafones compuestos, sistemas de absorción de energía, módulos delanteros, paneles de instrumentos, acabados interiores, suelos de carga, sistemas de absorción de energía para peatones y tolvas de almacenamiento, así como partes adecuadas para motocicletas, tales como piezas no pintadas, depósitos, carenados, chasis, bastidores, portaequipajes y rejillas, así como elementos de seguridad para motociclistas, tal como cascos y todo tipo de protecciones. El policarbonato aromático reticulable y la composición dados a conocer en el presente documento también se pueden utilizar piezas del tren de potencia, tal como la admisión de aire, engranajes para automóviles, revestimientos para cables, abrazaderas, carcasas para dispositivos eléctricos y electrónicos, componentes del sistema de alimentación, poleas, sensores, transmisiones y piezas de transmisión, y cubiertas de válvulas de balancín así como otros componentes del compartimento motor donde el calor vuelve insuficientes los polímeros de la técnica anterior.

[0117] Otras áreas de aplicación adecuadas del policarbonato aromático reticulable y/o la composición de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, artículos utilizados en el ocio doméstico, tales como aparatos y equipos de televisión, proyectores y dispositivos de audio, así como soportes móviles para ocio e información así como dispositivos de comunicación. Otras áreas de aplicación incluyen dispositivos de comunicación tales como antenas, receptores de satélites, artículos y dispositivos para el ocio, actividades deportivas y de ocio en las que, por

ejemplo, la relación entre la resistencia y el peso es importante, tal como componentes ligeros en equipos de deportes extremos incluyendo protección corporal, piezas de bicicletas de montaña, protectores de cabeza y similares. Aplicaciones adecuadas adicionales incluyen artículos tales como cañas de pescar y clubs de golf.

5 **[0118]** Otra industria que demanda una elevada resistencia mecánica, a veces bajo temperaturas elevadas, es la industria del envasado. El policarbonato aromático reticulable y/o la composición de acuerdo con la presente invención puede resolver numerosos problemas vinculados con el almacenamiento de medio a largo plazo bajo, por ejemplo, temperaturas elevadas. Adicionalmente, la tensión de ondulación en polímeros, que actualmente resulta un problema que requiere el sobredimensionamiento de estructuras de soporte fabricadas de materiales poliméricos, pueden eliminarse o reducirse mediante el uso del policarbonato aromático reticulable y/o la composición dados a conocer en el presente documento.

10 **[0119]** Es también ventajoso utilizar el policarbonato aromático reticulable y/o la composición dados a conocer en el presente documento en industria doméstica, edificación y construcción. Dicho policarbonato aromático reticulable y/o dicha composición puede usarse aquí para pilares, vigas, rieles, paneles, marcos y submontajes para ventanas, techados, solados, puertas y marcos de puertas, manillas, pomos, armarios, casquillos, electrodomésticos para la cocina y sistemas de calefacción central y de recuperación de energía, así como para colectores de energía solar y otras piezas de sistemas y equipos de calefacción alimentados por energía eólica y solar. Otras áreas de aplicación pueden encontrarse entre los componentes, equipos e instalaciones eléctricas, tales como disyuntores de circuitos, películas, revestimientos flexibles y rígidos para cables, carcasas y componentes discretos.

20 **[0120]** El policarbonato aromático reticulable y la composición dados a conocer en el presente documento también están bien adecuados para su uso en atención sanitaria, incluyendo hombres y animales, y equipo de laboratorio tal como equipo cardiovascular y de análisis de sangre, oxigenadores, filtros, bombas, máscaras, equipo para tratamiento de trastornos del sueño, dispositivos de administración de fármacos, inhaladores, jeringas, dispositivos de inyección, llaves de paso y válvulas, así como equipo ortopédico, fijaciones óseas externas, articulaciones de prueba, instrumentos mecánicos, instrumentos quirúrgicos, instrumentos electroquirúrgicos, instrumentos endomecánicos y dispositivos de acceso así como subcomponentes y piezas de repuesto de los citados anteriormente.

25 **[0121]** El policarbonato aromático reticulable y/o dicha composición puede usarse aquí adicionalmente en equipo de soporte, diagnóstico y monitorización, tales como instrumentos manuales, equipos para adquisición de imágenes, dispositivos oculares, dispositivos dentales, material de laboratorio y viales así como bandejas de esterilización.

30 **[0122]** Sin más elaboración, se cree que una persona experta en la técnica puede, usando la descripción anterior, utilizar la presente invención en su extensión más completa. Las siguientes realizaciones preferidas específicas deben, por lo tanto, tomarse como meramente ilustrativas y no limitativas de forma alguna, cualquiera que sea, del resto de la divulgación.

35 **[0123]** Aunque la presente invención se ha descrito anteriormente con referencia a realizaciones específicas, no se pretende que esté limitada a la forma específica definida en el presente documento. En su lugar, la invención solamente queda limitada por las reivindicaciones adjuntas y, otras realizaciones además de las especificadas anteriormente son igualmente posibles dentro del alcance de dichas reivindicaciones adjuntas, por ejemplo, diferentes de las descritas anteriormente.

40 **[0124]** En las reivindicaciones, el término "comprende/que comprende" no excluye la presencia de otros elementos o etapas. De manera adicional, aunque se pueden incluir rasgos individuales en diferentes reivindicaciones, estos posiblemente se puedan combinar de manera ventajosa, y la inclusión en diferentes reivindicaciones no implica que una combinación de rasgos no sea factible y/o ventajosa.

45 **[0125]** Además, las referencias singulares no excluyen la pluralidad. Los términos "un" "uno" "primero", "segundo" etc. no impiden la pluralidad.

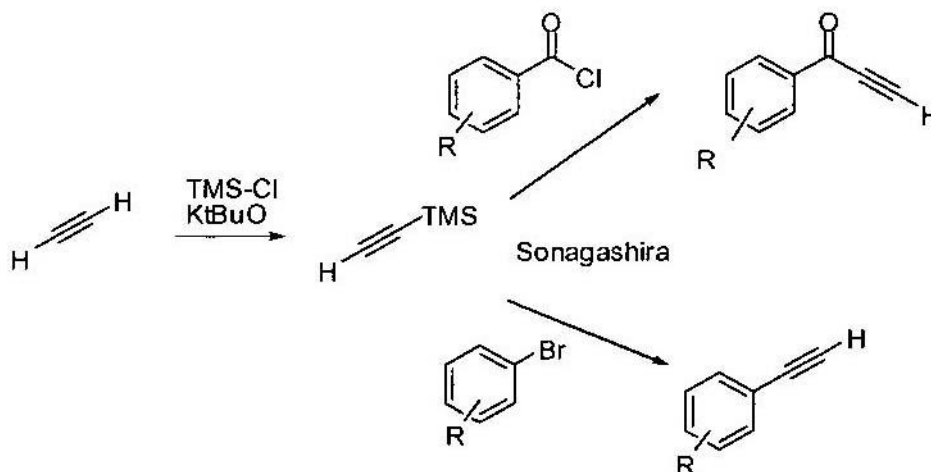
55 **Parte experimental**

[0126] Los siguientes ejemplos son meros ejemplos y en forma alguna deben interpretarse como limitantes del alcance de la invención. En su lugar, la invención solamente queda limitada por las reivindicaciones adjuntas.

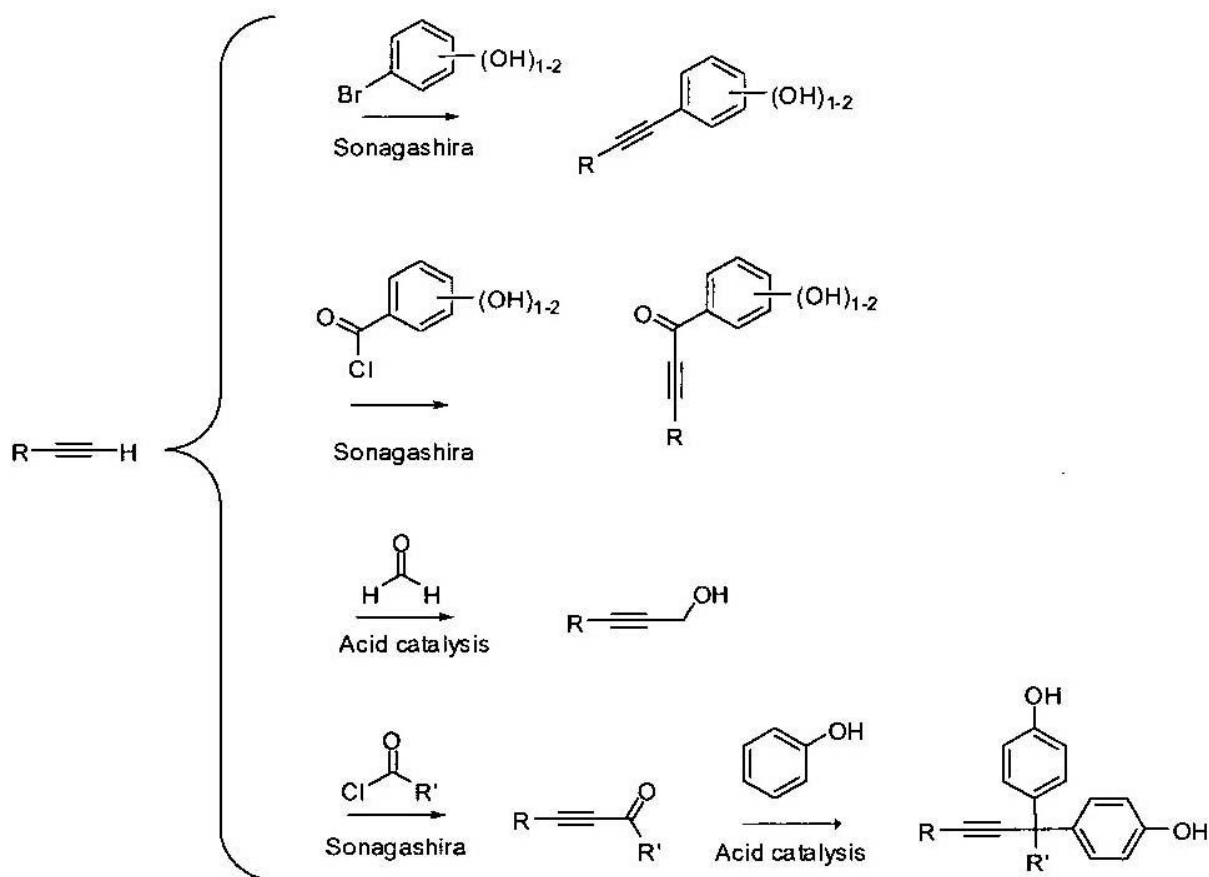
60 Esquemas sintéticos

[0127] Además de los ejemplos específicos proporcionados a continuación, los esquemas 1 y 2 representan gráficamente ejemplos de rutas sintéticas útiles para obtener los compuestos acetilénicos dados a conocer en el presente documento.

65



5 **Esquema 1:** Los derivados de acetileno útiles para obtener compuestos acetilénicos se pueden obtener mediante acoplamiento de Sonogashira de TMS-acetileno con haluros de arilo o cloruros de arilo ácidos catalizados por catalizadores de paladio.



10 **Esquema 2:** Los compuestos acetilénicos se pueden obtener tal como se indica en el Esquema 2. Este esquema es meramente esquemático y no incluye, por ejemplo, los grupos protectores que serían necesarios tal como reconoce rápidamente el experto en la técnica. El acoplamiento de Sonogashira de haluros de arilo o cloruros de arilo ácidos suele estar catalizado de forma típica por catalizadores de paladio.

Ejemplos específicos

[0128] Todos los materiales de partida se obtuvieron de fuentes comerciales, salvo que se indique otra cosa, y se usaron sin purificación adicional salvo que se indique otra cosa.

Ácido dihidroxibenzoico acetilado

[0129] Acido 3,5-dihidroxibenzoico (500 g, 3,24 moles) y anhídrido acético (716,8 g, 7,0 moles) se mezclaron y se calentaron a temperatura de reflujo en un reactor de vidrio de 2 l durante 78 horas. La mezcla de reacción se dejó enfriar lentamente, mientras tanto, se añadió tolueno (500 ml) gota a gota, y la mezcla se dejó reposar durante la noche. El material sólido se eliminó por filtración, se lavó con tolueno (3 x 200) y se secó a 50°C a vacío (50 mbar, 5000 Pa) para dar 389 g de ácido 3,5-dihidroxibenzoico en forma de cristales blancos (rendimiento del 50,4 %).

PEKR ([3-acetoxi-5-(3-fenilprop-2-inoil)fenil] acetilado

[0130] Acido 3,5-diacetoxibenzoico (150 g, 0,63), cloruro de tionilo (415,3 g, 3,15 mol) y dimetilformamida (0,5 ml) se mezclaron y se calentaron a 50 °C en un reactor de vidrio de 2 l bajo nitrógeno durante 160 minutos. El exceso de reactivos se eliminó por destilación a 75 °C y a continuación se añadió tolueno (3 x 250 ml) y se eliminó por destilación en varios ciclos para formar 1,3-diacetoxi-5-cloro-carbonil-fenilo como un material sólido. A este material sólido se añadió a continuación fenilacetileno (64,0 g, 0,63), trietilamina (114 g, 1,1 moles) y tolueno. La mezcla resultante se calentó a 70 °C bajo nitrógeno. Se añadió acetato de paladio (0,28 g, 0,001 moles) y se dejó que la mezcla reaccionara durante 4,5 horas. El precipitado formado durante la reacción se eliminó por filtración y la disolución se filtró a través de un tapón de gel de sílice (0,063-0,200 mm, capa de aproximadamente 1 cm) y se concentró en un evaporador rotatorio para dar 175 g (rendimiento del 98 %) de acetato de [3-acetoxi-5-(3-fenilprop-2-inoil)fenil] como un producto sólido de color marrón.

PEKR (1-(3,5-dihidroxifenil)-3-fenil-prop-2-in-1-ona)

[0131] 100 ml de HCl 3 M (ac) se añadieron a una disolución de acetato de [3-acetoxi-5-(3-fenilprop-2-inoil)fenil] (50 g, 0,155 mol) y 250 ml de acetona. La mezcla se calentó a temperatura de reflujo durante 7 horas, mientras se añadía una disolución de bicarbonato de sodio (26 g en 280 ml de agua) La acetona se destiló a presión reducida, mientras se añadían 200 ml de acetato de etilo. Se separó la fase orgánica, y la fase acuosa se extrajo con 150 ml más de acetato de etilo. Se añadieron 400 ml de heptano a las fases orgánicas combinadas, y la mezcla resultante se hizo pasar a través de un filtro de 160 g de gel de sílice 60 (0,063-0,200 mm). Los disolventes se evaporaron a vacío para dar PEKR (1-(3,5-dihidroxifenil)-3-fenil-prop-2-in-1-ona, 16 g, 0,078 mol). El PEKR obtenido se analizó mediante LC-MS (Columna: C18/3 [µm]/150 mm/ 2,1mm; Fase móvil: H₂O/MeOH 25/75 + 0,1 % AcOH; Caudal: 0,1 ml/min). Se encontró que el factor de retención era 0,33 y se encontró que la masa era 239, correspondiente a M+H, y 267, correspondiente a M+Na.

Referencia - Policarbonato aromático no reticulable

[0132] Bisfenol A (60 g, 0,26 mol), trietilamina (0,26 g, 0,003 mol), agua destilada (300 ml) y diclorometano (350 ml) se mezclaron y enfriaron a 15°C bajo nitrógeno (g). Se añadió hidróxido de sodio (59 g, 50 % de peso de NaOH en agua) gota a gota a la mezcla durante 20 minutos y un minuto después de comenzar la adición de hidróxido de sodio comenzó la adición simultánea de fosgeno (143 g, 20% en tolueno) durante 25 minutos. La mezcla de reacción se calentó a 35 °C durante 20 minutos y a continuación se dejó enfriar a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se lavó con 300 ml de HCl (5 % en peso), se lavó con agua destilada (2 x 300 ml) y se secó a vacío a 100°C durante 48 horas para dar un policarbonato aromático como un producto sólido (32,4 g).

Ejemplo 1 - Policarbonato aromático reticulable (en cadena / extremos protegidos)

[0133] Bisfenol A (7,5 g, 33 mmol), butin-1,4-diol (0,75 g, 9 mmol), alcohol propargílico (0,034 g, 0,6 mmol), trietilamina (10,08 g, 130 mmol) y 275 ml de diclorometano se mezclaron y enfriaron a 12 °C. Se añadió fosgeno (20,62 g, disolución al 20 % en tolueno, 42 mmol) se agregó gota a gota durante 20 min, mientras tanto, la mezcla se calentó a 35°C y se agitó durante 15 h. La mezcla se enfrió a temperatura ambiente, y se añadieron 850 ml de metanol durante 10 min. La suspensión resultante se agitó 10 min y se filtró. El sólido resultante se lavó con 200 ml de metanol, 200 ml de agua y 100 ml de metanol. El producto se secó a vacío a 100°C durante 48 horas, para dar 5,4 g de un policarbonato aromático reticulable de color blanco que tiene triples enlaces formando parte de grupos finalizadores del extremo y también en la cadena principal del polímero.

Ejemplo 2 - Policarbonato aromático reticulable (colgante / extremos protegidos)

[0134] Bisfenol A (60 g, 0,26 mol), trietilamina (0,26 g, 0,003 mol), etinil fenol (0,42 g, 0,004 mol), PEKR (6,26 g, 0,026 mol), agua destilada (300 ml) y diclorometano (350 ml) se mezclaron y enfriaron a 15°C bajo nitrógeno (g). Se añadió hidróxido de sodio (60 g, 50 % de peso de NaOH en agua) gota a gota a la mezcla durante 12 minutos y

un minuto después de comenzar la adición de hidróxido de sodio, comenzó la adición simultánea de fosgeno (149 g, 20% en tolueno) durante 18 minutos. La mezcla de reacción se calentó a 35 °C durante 80 minutos y se dejó enfriar durante la noche. Se añadió metanol (2 l) para formar un precipitado, que se filtró, se lavó con 300 ml de HCl (5 % en peso), con agua (2 x 300 ml) y metanol (200 ml) y se secó a vacío a 100 °C durante 48 horas para dar 50,4 g de un policarbonato aromático reticulable de color blanco que tiene triples enlaces formando parte de grupos colgantes y también en la cadena principal del polímero.

[0135] La temperatura de transición vítrea, la temperatura a la que se inicia la reticulación, y la labilidad térmica del ejemplo de referencia, del ejemplo 1 y del ejemplo 2, respectivamente, se analizaron mediante DSC y TGA.

Mediciones mediante DSC

[0136] Instrumento: TA-Instruments DSC Q2000. Cantidad de muestra: 2-10 mg.

Procedimiento

[0137]

a. Equilibrar a 40°C

b. Rampa de 20°C/min hasta 500°C.

Mediciones mediante TGA

[0138] Instrumento: TA-Instruments TGA Q50. Cantidad de muestra: 5-20 mg.

Procedimiento

[0139] Rampa de 20°C/min hasta 550 °C.

[0140] Los resultados de las medidas se proporcionan en la Tabla 1 siguiente.

	Tabla 1		
	Tg (grados C)	Inicio	TGA (pérdida del 10% en peso)
Referencia	149	0	400
Ej.1	94	282	406
Ej. 2	123	332	393

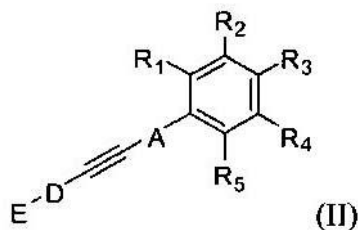
[0141] Como puede verse en la Tabla 1, se encontró que ambos ejemplos 1 y 2 eran reticulables. Además, se pueden reticular a una temperatura que está muy por debajo de la temperatura a la que se produce una degradación térmica perceptible.

Policarbonato aromático reticulable (extremos protegidos)

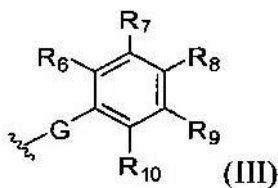
[0142] 98,5 partes en peso de bisfenol A, 101,4 partes en peso de carbonato de difenilo y 11,1 partes en peso de 4-feniletinil fenol se introdujeron en un recipiente de reacción provisto de un agitador mecánico, entrada de nitrógeno y sistema de destilación. La mezcla se calentó a 200 °C y se añadieron como catalizador 0,19 partes en peso de acetyl acetato de lantano(III) a la mezcla de reacción fundida. Se aplicó un vacío de 25-100 mbar (2500-10000 Pa) tras 45 minutos para potenciar la eliminación del fenol formado en la reacción, y la temperatura se aumentó gradualmente durante 2 horas hasta 260°C. La presión se redujo a 4-10 mbar (400-1000 Pa) y la mezcla se mantuvo a 260°C durante 65 minutos más. Finalmente, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente para dar un policarbonato aromático con un peso molecular se más de 9700 g/mol (GPC) y un contenido en monómeros inferior a 1 m/% m (LC).

REIVINDICACIONES

1. Un policarbonato aromático reticulable que comprende al menos tres triples enlaces carbono-carbono, en el que dicho policarbonato aromático reticulable se puede obtener mediante copolimerización de al menos un diol aromático, al menos una fuente de dióxido de carbono y al menos dos compuestos acetilénicos diferentes, en el que dichos al menos dos compuestos acetilénicos diferentes comprenden un compuesto acetilénico que comprende un resto representado por -OR27, donde R27 es hidrógeno, C(O)Oalquilo C1-C4, C(O)Ofenilo, C(O)Obencilo, C(O)NHalquilo C1-C4, C(O)NHfenilo, C(O)NHbencilo, o C(O)Cl, y al menos un triple enlace, y un compuesto acetilénico que comprende dos restos representados por -OR27, donde R27 es hidrógeno, C(O)Oalquilo C1-C4, C(O)Ofenilo, C(O)Obencilo, C(O)NHalquilo C1-C4, C(O)NHfenilo, C(O)NHbencilo, o C(O)Cl, y al menos un triple enlace, en el que la relación entre dichos compuestos acetilénicos y dicho diol aromático en dicha copolimerización es inferior a 1:1; y en el que dicho diol aromático es diferente de dichos compuestos acetilénicos; dicho policarbonato aromático reticulable comprende al menos un triple enlace carbono-carbono como parte de un grupo colgante, o al menos un triple enlace carbono-carbono dentro de la estructura principal del polímero; y al menos un triple enlace carbono-carbono como parte de un grupo finalizador; y dichos dos compuestos acetilénicos diferentes se han seleccionado respectivamente a partir de compuestos de acuerdo con la fórmula II, o VII,

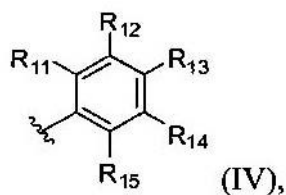


- 20 en la que
 R1 y R5 se han seleccionado de forma independiente del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, OC(O)R21, en la que R21 es Oalquilo C1-C4, Ofenilo, Obencilo, NHalquilo C1-C4, NHfenilo, NHbencilo, o cloro, alquilo C1-C4, tal como metilo y terc-butilo, CF3 y un resto de acuerdo con la fórmula (III);
 25 R2 y R4 se han seleccionado de forma independiente del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, OC(O)R22, en la que R22 es Oalquilo C1-C4, Ofenilo, Obencilo, NHalquilo C1-C4, NHfenilo, NHbencilo, o cloro, y un resto de acuerdo con la fórmula (III);
 "A" es un enlace directo, C(O), SO2 o CH2;
 "D" es un enlace directo, C(O), SO2 o CH2;
 30 "E" se ha seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C1-C4, tal como metilo, etilo y terc-butilo, y un resto de acuerdo con la fórmula (IV);
 La fórmula (III) es un resto como el representado a continuación



- 35 en la que
 R6 y R10 se han seleccionado de forma independiente del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, y OC(O)R23, en la que R23 es Oalquilo C1-C4, Ofenilo, Obencilo, NHalquilo C1-C4, NHfenilo, NHbencilo, o cloro;
 "G" es un enlace directo, C(O), O, SO2, CH2, C(CH3)2, o C(CF3)2; y
 40 la línea ondulada indica el punto de unión;

La fórmula (IV) es un resto como el representado a continuación



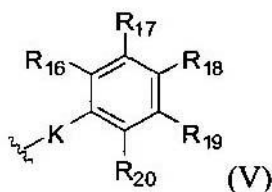
en la que

5 R11 y R15 se han seleccionado de forma independiente del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, OC(O)R24, en la que R24 es Oalquilo C1-C4, Ofenilo, Obencilo, NHalquilo C1-C4, NHfenilo, NHbencilo, o cloro, alquilo C1-C4, tal como metilo y terc-butilo, CF3 y un resto de acuerdo con la fórmula (V);

R12 y R14 se han seleccionado de forma independiente del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, OC(O)R25, en la que R25 es Oalquilo C1-C4, Ofenilo, Obencilo, NHalquilo C1-C4, NHfenilo, NHbencilo, o cloro, y un resto de acuerdo con la fórmula (V); y

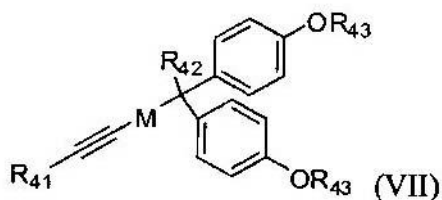
10 la línea ondulada indica el punto de unión;

La fórmula (V) es un resto como el representado a continuación



15 en la que R16 y R20 se han seleccionado de forma independiente del grupo que consiste en hidrógeno, hidroxilo, y OC(O)R26, en la que R26 es Oalquilo C1-C4, Ofenilo, Obencilo, NHalquilo C1-C4, NHfenilo, NHbencilo, o cloro;

20 "K" es un enlace directo, C(O), O, SO2, CH2, C(CH3)2, o C(CF3)2; y la línea ondulada indica el punto de unión;

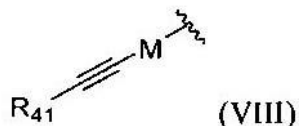


en la que

25 "M" es un enlace directo, CH2, o fenileno;

R41 es hidrógeno, alquilo C1-C4 o fenilo;

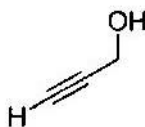
R42 es hidrógeno, metilo, CF3, fenilo o un resto de acuerdo con la fórmula (VIII)



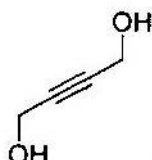
30 en la que M y R41 son como se ha descrito anteriormente para la fórmula (VII); la línea ondulada indica el punto de unión; y

R43 es hidrógeno, C(O)Oalquilo C1-C4, C(O)Ofenilo, C(O)Obencilo, C(O)NHalquilo C1-C4, C(O)NHfenilo, C(O)NHbencilo, o C(O)Cl, o entre los compuestos de acuerdo con el grupo constituido por

35



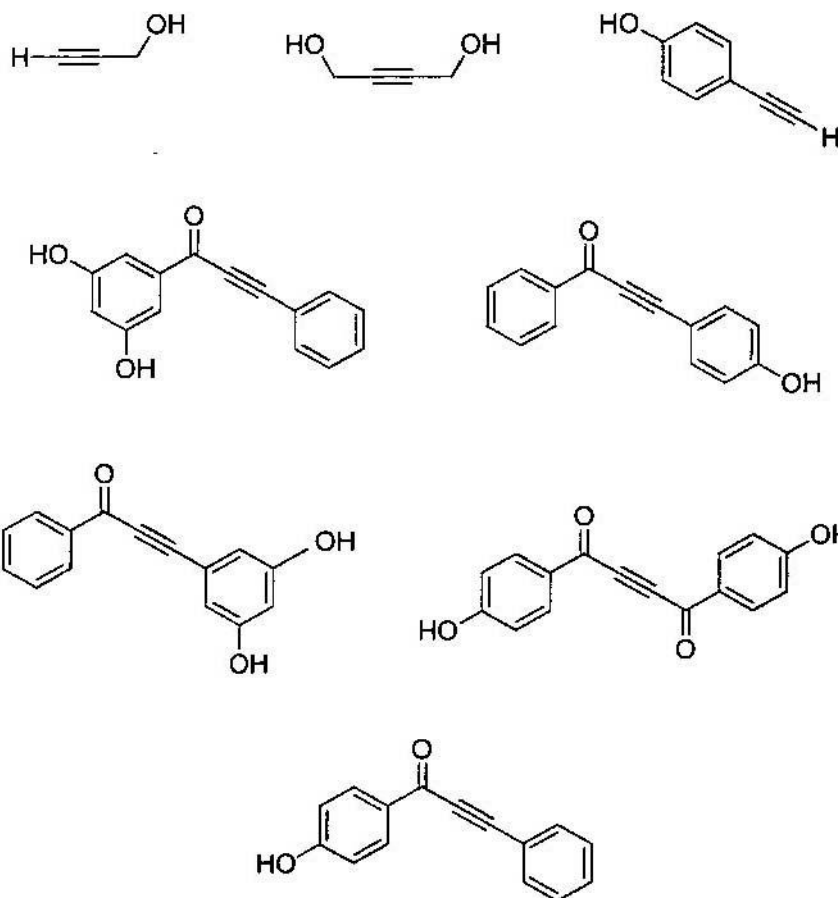
y



5

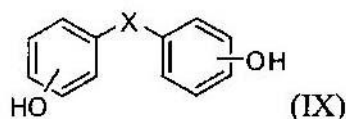
2. El policarbonato aromático reticulable de acuerdo con la reivindicación 1, donde R27 es hidrógeno.
3. El policarbonato aromático reticulable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que "D" es un enlace directo.
4. El policarbonato aromático reticulable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que R1 y R5 son hidrógeno, y R6, R10, R11, R15, R16 y R20, si está presente, son hidrógeno.
5. El policarbonato aromático reticulable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que "E" se ha seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, y un resto de acuerdo con la fórmula (IV).
6. El policarbonato aromático reticulable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que R2 y R4, en uno de dichos al menos dos compuestos acetilénicos diferentes, son restos de acuerdo con la fórmula (III), en la que uno de R7 a R9 tanto en R2 como en R4 son hidroxilo, OC(O)Oalquilo C1-C4, OC(O)Ofenilo, OC(O)Obencilo, OC(O)NHalquilo C1-C4, OC(O)NHfenilo, OC(O)NHbencilo, o OC(O)Cl, siendo hidrógeno los otros dos; y/o "E" y "D" se han seleccionado de forma tal que uno de dichos al menos dos compuestos acetilénicos diferentes es simétrico con respecto al triple enlace.
7. El policarbonato aromático reticulable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde, en uno de dichos al menos dos compuestos acetilénicos diferentes, R1 y R5 son hidrógeno, uno de R2 a R4 es hidroxilo, OC(O)Oalquilo C1-C4, OC(O)Ofenilo, OC(O)Obencilo, OC(O)NHalquilo C1-C4, OC(O)NHfenilo, OC(O)NHbencilo, OC(O)Cl, o un resto de acuerdo con la fórmula (III), en la que R6 y R10 son hidrógeno, uno de R7 a R9 es hidroxilo, u OC(O)R23, en la que R23 es Oalquilo C1-C4, Ofenilo, Obencilo, NHalquilo C1-C4, NHfenilo, NHbencilo, o cloro, y los otros dos de R7 a R9 siendo hidrógeno, y los otros dos de R2 a R4 siendo hidrógeno,
8. El policarbonato aromático reticulable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que "A", "D", "E", "G", y "K", si está presente, se han seleccionado independientemente del grupo que consiste en un enlace directo C(O).
9. El policarbonato aromático reticulable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que los compuestos acetilénicos se han seleccionado del grupo que consiste en:

35



10. El policarbonato aromático reticulable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicho diol aromático es un diol de acuerdo con la fórmula (IX)

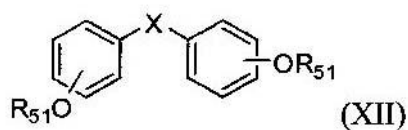
5



En la que X es un enlace directo, C(CH₃)₂, CH₂, C(CF₃)₂, C(O), O o SO₂.

10 11. El policarbonato aromático reticulable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la relación entre dicho compuesto acetilénico y dicho diol aromático en la copolimerización es mayor que 1:50, pero menor de 1:2.

15 12. El policarbonato aromático reticulable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicha fuente de dióxido de carbono es fosgeno, urea, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de difenilo, bis-alilcarbonato, N,N'-dimetilurea, N,N'-dietilurea, N-etilurea, N-fenil-N'-etilurea, o un compuesto de acuerdo con la fórmula XII,



20

en la que x es un enlace directo, C(CH₃)₂, CH₂, C(CF₃)₂, C(O), O o SO₂; y

R51 es C(O)Cl, C(O)NH₂, C(O)OMetilo, o C(O)OEtilo,

- 5 13. El policarbonato aromático reticulable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 que tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de 30 000 o menos.
- 10 14. Una composición, en la que dicha composición comprende entre 0,1 y 99,9% en peso del policarbonato aromático reticulable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, y una carga, un estabilizante, una fibra, un plastificante, un lubricante, un modificador de impacto, un modificador del aislamiento, un agente de soplado, expansión y espumación, un fijador, pigmento, y/o un polímero adicional, tal como un policarbonato aromático.
- 15 15. Un artículo que se puede obtener conformando al menos un policarbonato aromático reticulable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 o al menos una composición de acuerdo con la reivindicación 14, en el que dicho policarbonato aromático reticulable está reticulado.