

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 986**

51 Int. Cl.:

C08G 64/14 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

C08K 5/50 (2006.01)

C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2011 E 11161029 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014 EP 2374830**

54 Título: **Polycarbonato de masa fundida ramificado con baja proporción de estructuras erróneas**

30 Prioridad:

07.04.2010 EP 10159245

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

16.12.2014

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**KONRAD, STEPHAN;
HEUER, HELMUT-WERNER;
KÖHLER, KARL-HEINZ;
MÜNNICH, CHRISTIAN y
WEHRMANN, ROLF**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 524 986 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 de masa fundida ramificado con baja proporción de estructuras erróneas

5 Son objeto de la invención policarbonatos aromáticos ramificados con relaciones definidas entre sí de ramificaciones de cadenas poliméricas y de estructuras erróneas en la cadena de polímero, así como un procedimiento para la producción de tales policarbonatos aromáticos ramificados. La invención se refiere de forma particular a tales policarbonatos aromáticos ramificados, que contienen debido a su procedimiento de producción por transesterificación de bisfenoles con carbonatos de diarilo en la masa fundida además de las ramificaciones de la cadena de polímero proyectadas, por ejemplo, mediante moléculas de ramificación trifuncionales, también
10 estructuras erróneas en la cadena de polímero como productos secundarios no deseados. Tales estructuras erróneas tienen influencia desventajosa en el comportamiento reológico de los policarbonatos así producidos en su procesamiento en la masa fundida.

15 Las propiedades ventajosas de policarbonatos ramificados pretendidos en comparación con policarbonatos lineales se aprovechan especialmente en el procesamiento termoplástico de estos materiales. El policarbonato (PC) se procesa entre otros según el procedimiento de extrusión y del moldeo por inyección. En la extrusión se encuentran los esfuerzos de cizalla que se presentan en el intervalo de ≤ 1000 [1/s]; aquí se requiere para un buen procesamiento de las masas fundidas de policarbonato para dar artículos extruidos una alta viscosidad de las masas fundidas de polímero. Por tanto en el desarrollo de policarbonatos ramificados, que se usan en particular para aplicaciones de extrusión, hay una necesidad de policarbonatos con una viscosidad de masa fundida suficientemente alta con bajos esfuerzos de cizalla, lo que significa por ejemplo policarbonatos con una viscosidad estructural remarcada.
20

25 Se puede producir policarbonato ramificado mediante distintos procesos. A escala industrial ha adquirido relevancia en primer lugar el policarbonato producido mediante el procedimiento de polimerización en solución (LPC). En el procedimiento LPC se añaden para la ramificación del PC componentes de funcionalidad superior y sobre todo aquí trifuncionales como, por ejemplo, 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano (THPE), isatinbisresol (IBK), ácido trimelítico, entre otros.

30 El segundo procedimiento usado a escala industrial es el procedimiento de policarbonato de masa fundida (SPC). El policarbonato, que se produce según el denominado procedimiento de transesterificación en masa fundida, también denominado procedimiento de masa fundida, a partir de carbonatos orgánicos como, por ejemplo, carbonatos de diarilo, y bisfenoles sin uso de disolventes adicionales en la masa fundida, adquiere relevancia económica creciente y es por tanto un material adecuado para muchos ámbitos de aplicación.

35 La producción de policarbonatos aromáticos según el procedimiento de transesterificación en masa fundida se conoce y se describe, por ejemplo, en "Schnell", Chemistry and Physics of Polycarbonats, Polymer Reviews, vol. 9, Interscience Publishers, Nueva York, Londres, Sydney 1964, en D.C. Prevorsek, B.T. Debona y Y. Kersten, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Moristown, Nueva Jersey 07960, "Synthesis of Poly(ester)carbonate Copolymers" en Journal of Polymer Science, POLYmer Chemistry Edition vol. 19, 75-90 (1980), en D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, N. Nouvertne, BAYER AG, "Polycarbonates" en Enciclopedia of Polymere Science and Engineering, vol. 11, segunda edición, 1988, páginas 648-718 y finalmente en Des. U. Grigo, K. Kircher y P.R. Müller "Polycarbonate" en Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, tomo 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, editorial Carl Hanser Munich, Viena 1992, páginas 117-299.

40 Se sabe que los policarbonatos producidos según el procedimiento SPC presentan estructuras erróneas en la cadena polimérica. El tipo y cantidad de estas estructuras erróneas depende de distintos parámetros de procedimiento como, por ejemplo, la temperatura, el tiempo de residencia y sobre todo del tipo y cantidad del catalizador usado. Se sabe además que los compuestos de metales alcalinos y alcalinotérreos favorecen la formación de estructuras erróneas (véanse, por ejemplo, los documentos EP 1369446 B1 y EP 1500671 A1).

45 Las estructuras erróneas presentan entre otras estructuras de xantona, que son responsables de la reducción de la viscosidad de la masa fundida con pequeñas gradientes de cizallamiento. Por tanto son particularmente indeseadas en el SPC aquellas estructuras erróneas que poseen estructuras de xantona.

50 Existe por tanto una necesidad de policarbonatos de masa fundida con las propiedades ventajosas de ramificaciones de cadena polimérica pretendidas, que sean producidas por monómeros polifuncionales en la síntesis polimérica, pero sin las modificaciones de propiedades reológicas desventajosas debido a las estructuras erróneas indeseadas en la cadena polimérica.

5 Existe por tanto la necesidad de producir un SPC ramificado de forma intencionada en la síntesis, con ayuda de monómeros polifuncionales, preferiblemente de compuestos fenólicos trifuncionales y de forma particularmente preferida con ayuda de THPE, que presente con bajos esfuerzos de cizalla de por ejemplo ≤ 1000 [1/s] una viscosidad estructural remarcada y que contenga al mismo tiempo cantidades lo más bajas posible de estructuras de xantona en la cadena de polímero. La relación de ramificaciones intencionadas con fenoles trifuncionales a la suma de estructuras de xantona no deseadas en la cadena de polímero debería ser a este respecto claramente superior a 8, preferiblemente superior a 15.

10 Básicamente se conocen policarbonatos de masa fundida ramificados y su producción con uso de compuestos hidroxí aromáticos trifuncionales. De este modo se describe en el documento US 5597887(A) el uso de THPE como ramificador en cantidades muy grandes de 2% en moles y más para la producción de policarbonato de masa fundida, que luego se mezcla en una segunda etapa con PC no ramificado y se equilibra en la masa fundida, para dar un material moldeable por soplado. El derecho de propiedad industrial apenas hace mención a la proporción o a la ausencia de estructuras de xantona en la cadena polimérica.

15 También se describen en los documentos protegidos JP-04-089824, JP-04-175368, JP-06-298925 y EP1472302A1 ramificaciones de SPC con THPE como ramificador, pero no hay aquí mención alguna a la relación de ramificaciones a estructuras de xantona en la cadena de polímero.

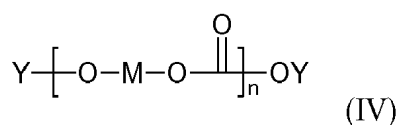
20 Fue por tanto objetivo de la invención encontrar un procedimiento de transesterificación en masa fundida sencillo sin etapas de procedimiento adicionales para la producción de policarbonatos ramificados adecuados, que superase las desventajas de los procedimientos citados anteriormente y se pudiera ajustar eficientemente con la relación anteriormente citada de ramificaciones a estructuras de xantona en la cadena de polímero en SPC.

25 De forma sorprendente se ha encontrado que con el uso de ramificadores especialmente purificados, preferiblemente de compuestos de trihidroxiarilo y de forma particular de 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano (THPE) para la producción de policarbonatos ramificados en el procedimiento de transesterificación en masa fundida se genera un SPC ramificado que contiene claramente menos estructuras de xantona en la cadena de polímero que aquellos policarbonatos de masa fundida en cuya producción en el procedimiento de transesterificación en masa fundida se usó un ramificador comercial no purificado. De este modo se pueden producir policarbonatos de masa fundida con una relación de estructuras de ramificación a estructuras de xantona en la cadena polimérica claramente mayor de 8, preferiblemente mayor de 15. La purificación especial del ramificador se realiza en solución en intercambiadores de cationes.

30 Son objeto de la invención por tanto policarbonatos de masa fundida ramificados con relaciones de estructuras de ramificación a estructuras de xantona en la cadena de polímero de más de 8, preferiblemente de más de 15. Otro objeto de la invención es un procedimiento de policondensación en masa fundida para la preparación de SPC ramificado con relaciones de estructuras de ramificación a estructuras de xantona en la cadena de polímero de más de 8, preferiblemente de más de 15, caracterizado porque el ramificador usado antes del uso en la reacción de policondensación se somete a un procedimiento de purificación, por ejemplo, en intercambiadores de cationes, por destilación, por purificación en un adsorbente o cristalización. Otro objeto de la invención son composiciones de policarbonatos de masa fundida con relaciones de estructuras de ramificación a estructuras de xantona en la cadena de polímero de 8 a 200, preferiblemente de 10 a 100, con especial preferencia de 15 a 80, con aditivos habituales como, por ejemplo, estabilizantes, agentes de desmoldeo, coadyuvantes de fluencia, antioxidantes, colorantes, absorbentes de radiación UV e IR y/o componentes de mezcla, seleccionados del grupo de termoplásticos, de elastómeros, de agentes ignífugos y de cargas y agentes de refuerzo.

35 El policarbonato que se usa de acuerdo con la invención se prepara mediante la reacción de transesterificación en masa fundida de bisfenoles y ésteres de diarilo de ácido carbónico adecuados en presencia de un catalizador adecuado así como ramificadores. El policarbonato se puede producir también mediante condensación de oligómeros de carbonato, que contienen grupos terminales hidroxí y/o carbonato, y ésteres de diarilo de ácido carbónico y bisfenoles. El policarbonato que se usa de acuerdo con la invención se puede producir también según un procedimiento de dos etapas mediante preparación de oligómeros de carbonato en la reacción de transesterificación en masa fundida anteriormente citada y mediante policondensación subsiguiente de estos oligómeros de carbonato en fase sólida de partículas finas a temperaturas elevadas a vacío o con conducción de gases inertes calientes.

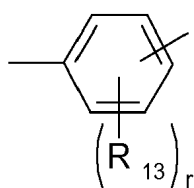
40 Se describen oligómeros de carbonato preferidos con la fórmula (IV) con pesos moleculares de 153 a 15000 [g/mol],



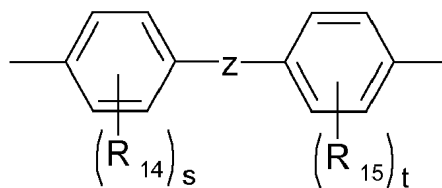
en la que los corchetes designan n unidades estructurales de repetición,

M representa Ar o un compuesto D multifuncional,

pudiendo ser Ar un compuesto que se representa con la fórmula (VIII) o (IX), preferiblemente (IX)



(VIII)



(IX)

5

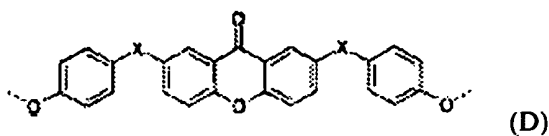
en las que

Z es alquiledeno C₁ a C₈ o cicloalquilideno C₅ a C₁₂, S, SO₂ o un enlace simple,

R₁₃, R₁₄, R₁₅ es independientemente uno de otro un resto alquilo C₁ - C₁₈ sustituido o no sustituido, preferiblemente un fenilo sustituido o no sustituido, metilo, propilo, etilo, butilo, Cl o Br y

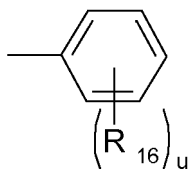
10 r, s, t representan independientemente unos de otros 0, 1 ó 2,

n es un número natural, siendo el compuesto D un compuesto de fórmula



(D)

15 y se presenta en cantidades de 5 a 450 ppm referidas al polímero tras saponificación total del policarbonato (contenidos determinados mediante HPLC tras hidrólisis alcalina), siendo Y = H o un compuesto de fórmula (X)



(X)

en la que

R₁₆ puede ser igual o distinto H, alquilo C₁ a C₂₀, C₆H₅ o C(CH₃)₂C₆H₅, y

20 u puede ser 0, 1, 2 ó 3,

en la que

X representa un enlace simple, alquileno C₁ a C₆, alquilideno C₂ a C₅ o cicloalquilideno C₅ a C₆, que puede estar sustituido con alquilo C₁ a C₆, preferiblemente metilo o etilo.

El compuesto D se trata de un derivado de xantona.

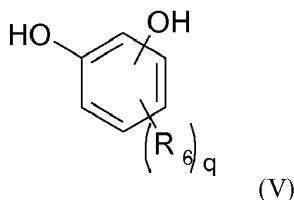
Ésteres de diario de ácido carbónico adecuados en relación con la invención son ésteres de di-arilo C₆ a di-arilo C₁₄, preferiblemente los diésteres de fenol o de fenoles sustituidos con alquilo o arilo, es decir, carbonato de difenilo, carbonato de dicresilo y carbonato de di-4-terc-butilfenilo. Lo más preferido es carbonato de difenilo.

- 5 A los esterres de di-arilo C₆ a C₁₄ adecuados pertenecen también ésteres de diario asimétricos, que contienen dos sustituyentes de arilo distintos. Se prefieren carbonato de fenilcresilo y carbonato de 4-terc-butilfenilfenilo.

A los ésteres de diario adecuados pertenecen también mezclas de más de un éster de di-arilo C₆ - C₁₄. Son mezclas preferidas mezclas de carbonato de difenilo, carbonato de dicresilo y carbonato de di-4-terc-butilfenilo.

- 10 Referido a 1 mol de difenol se pueden usar los ésteres de diario de ácido carboxílico en cantidades de 1,00 a 1,30 mol, con especial preferencia en cantidades de 1,02 a 1,20 mol y lo más preferiblemente en cantidades de 1,05 a 1,15 mol.

Compuestos de dihidroxiarilo adecuados en relación con la invención son aquellos que corresponden a la fórmula (V):

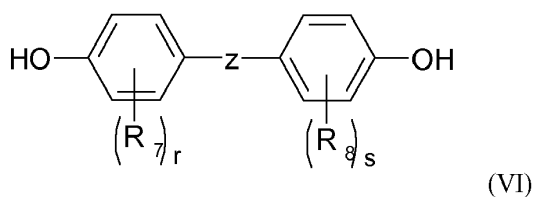


- 15 en la que

R₆ es un fenilo sustituido o no sustituido, metilo, propilo, etilo, butilo, Cl o Br y q representa 0, 1 ó 2.

Compuestos de dihidroxibenceno preferidos son 1,3-dihidroxibenceno, 1,4-dihidroxibenceno y 1,2-dihidroxibenceno.

Compuestos de dihidroxidiarilo adecuados en relación con la invención son aquellos que corresponden a la fórmula (VI)



- 20

en la que

Z representa alquilideno C₁ a C₈ o cicloalquilideno C₅ a C₁₂, S, SO₂ o un enlace simple,

R₇, R₈ es independientemente uno de otro un fenilo sustituido o no sustituido, metilo, propilo, etilo, butilo, Cl o Br y

- 25 r, s representa independientemente uno de otro 0, 1 ó 2.

- 30 Son difenilos preferidos 4,4'-dihidroxi-difenilo, sulfuro de 4,4'-dihidroxi-difenilo, 1,1-bis(4-hidroxi-fenil)ciclo-hexano, 1,2-bis(4-hidroxi-fenil)benceno, 1,3-bis(4-hidroxi-fenil)benceno, 1,4-bis(4-hidroxi-fenil)benceno, bis(4-hidroxi-fenil)metano, 2,2-bis(4-hidroxi-fenil)propano, 2,4-bis(4-hidroxi-fenil)-2-metilbutano, 2,2-bis(3-metil-4-hidroxi-fenil)-propano, 2,2-bis(3-cloro-4-hidroxi-fenil)propano, bis(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)metano, 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)propano, bis(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)sulfona, bis(4-hidroxi-fenil)sulfona, 1,2-bis[2-(4-hidroxi-fenil)isopropil]benceno, 1,3-bis[2-(4-hidroxi-fenil)isopropil]benceno, 1,4-bis[2-(4-hidroxi-fenil)isopropil]benceno, 1,1-bis(4-hidroxi-fenil)-1-feniletano, 2,4-bis(4-hidroxi-fenil)-2-metilbutano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxi-fenil)-propano, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxi-fenil)propano, 1,1-bis(4-hidroxi-fenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

Los difenoles más preferidos son 1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-feniletano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 4,4'-dihidroxidifenilo, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano y 1,3-bis[2-(4-hidroxifenil)iso-propil]benceno.

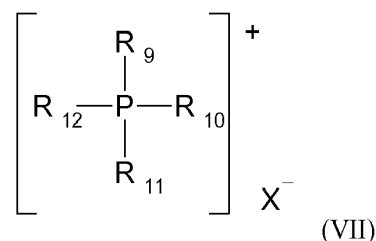
5 A los difenoles adecuados pertenecen también mezclas de más de un difenol; a este respecto se generó un copolicarbonato. Los asociados de mezcla más preferidos son 1,3-bis[2-(4-hidroxifenil)isopropil]benceno, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 4,4'-dihidroxidifenilo y 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano.

10 Adicionalmente se incorporan además de los difenoles agentes de ramificación adecuados de 0,1 a 3% en moles, preferiblemente de 0,15 a 2% en moles en relación al difenol o a la suma de difenoles, como por ejemplo, compuestos que contienen tres o más grupos OH funcionales o grupos ácido. Con la ramificación se aumenta el comportamiento de flujo no newtoniano y se refuerza la fluidificación por cizalla. A los agentes de ramificación adecuados pertenecen floroglucina, 3,3-bis(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol, 4,6-dimetil-2,4,6-tris(4-hidroxifenil)hepteno-2,4, 6-dimetil-2,4,6-tris(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tris-(4-hidroxifenil)benceno, 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano (THPE), tris(4-hidroxifenil)fenilmetano, 2,2-bis[4,4-bis(4-hidroxifenil)ciclohexil]propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenilisopropil)fenol, 2,6-bis(2-hidroxi-5'-metilbencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, ortotereftalato de hexaquis(4-(4-hidroxifenilisopropil)fenilo), tetraquis(4-hidroxifenil)metano, tetraquis(4-(4-hidroxifenilisopropil)fenoxi)metano, 1,4-bis((4',4''-dihidroxitriifenil)metil)benceno e isatinbisresol, pentaeritritol, ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido trimesínico, ácido cianúrico.

20 Agentes de ramificación preferidos son compuestos de tris-hidroxiarilo, agente de ramificación especialmente preferido es THPE.

El agente de ramificación usado de acuerdo con la invención se libera a este respecto mediante procedimiento de purificación adecuado, de forma particular mediante tratamiento con intercambiadores de cationes, de los productos secundarios contenidos, que pueden desencadenar en la policondensación en masa fundida de SPC la formación de estructuras de xantona en la cadena de polímero.

25 Para la preparación de policarbonatos de acuerdo con la invención son catalizadores adecuados, por ejemplo, aquellos de fórmula general (VII)



en la que

30 R_9 , R_{10} , R_{11} y R_{12} pueden designar independientemente unos de otros los alquilenos C_1 a C_{18} , arilos C_6 a C_{10} o cicloalquilos C_5 a C_6 iguales o distintos, y

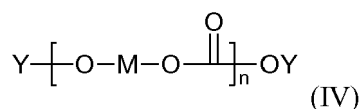
X^- puede representar un anión, en el que el par ácido-base correspondiente $H^+ + X^- \rightarrow HX$ presenta un pK_b de < 11 .

35 Catalizadores preferidos son fluoruro de tetrafenilfosfonio, tetrafenilborato de tetrafenilfosfonio y fenolato de tetrafenilfosfonio. El más preferido es fenolato de tetrafenilfosfonio. Cantidades preferidas en catalizadores de sal de fosfonio son, por ejemplo, de 10^{-2} a 10^{-8} mol por mol de difenol y las cantidades de catalizador más preferidas son de 10^{-4} a 10^{-6} mol por mol de difenol.

40 Los policarbonatos se pueden preparar en etapas, pudiendo llevarse a cabo en etapas a temperaturas en el intervalo de 150 a 400° C, el tiempo de residencia en cada etapa puede ser de 15 minutos a 5 horas, y las presiones en cada etapa pueden ser de 100 kPa a 0,001 kPa (de 1000 a 0,01 mbar). Con especial preferencia aumenta la temperatura de una etapa a otra y la presión baja de una etapa a otra. El punto temporal de adición del agente de ramificación no está limitado, este puede incorporarse antes de cada etapa del procedimiento, al comienzo así como antes de la última etapa.

Los policarbonatos de masa fundida ramificados de acuerdo con la invención se pueden preparar igualmente mediante mezcla y homogenización de policarbonatos ramificados adecuados con policarbonatos sobre todo lineales adecuados en la masa fundida polimérica en relaciones definidas entre sí.

Los policarbonatos de masa fundida usados preferidos se caracterizan por la fórmula general (IV)



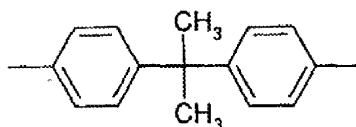
5

en la que Y = H o es un resto arilo no sustituido o sustituido y n y M comprenden los tamaños correspondientes, que ya se aclaran en esta solicitud.

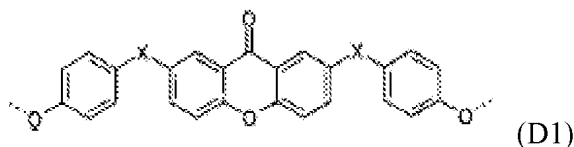
El policarbonato usado de acuerdo con la invención puede presentar una media del peso molecular determinado por cromatografía de exclusión molecular de 5.000 a 80.000, preferiblemente de 10.000 a 70.000 y de una forma lo más preferida de 15.000 a 60.000.

10

Preferiblemente Ar presenta el siguiente significado:



Preferiblemente el compuesto D es el compuesto D1:



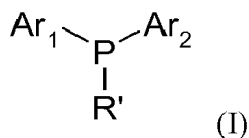
(D1)

15 con X = resto isopropilideno.

Los policarbonatos de masa fundida descritos previamente se citan solo a título de ejemplo. Las proporciones del componente D1 se encuentran en total en cantidades de 5 a 450 mg/kg en el policarbonato fundido.

Para la mejora adicional del comportamiento de flujo u otras mejoras en propiedades como la estabilidad frente a la luz UV y la estabilidad en el almacenamiento térmico se pueden incorporar en el SPC ramificado de acuerdo con la invención aditivos, por ejemplo, compuestos de fósforo orgánicos, agentes de desmoldeo, absorbedores de radiación UV, antioxidantes aromáticos como fenoles estéricamente impedidos. Compuestos de fósforo orgánicos adecuados de acuerdo con la invención son, por ejemplo, fosfinas, óxidos de fosfina, fosfinitos, fosfonitos, fosfitos, difosfinas, difosfinitos, difosfonitos, fosfinatos, fosfonatos, fosfatos, difosfonatos y compuestos de difosfato así como los derivados oligoméricos de compuestos de fósforo citados previamente.

25 Fosfinas usadas de forma opcional de acuerdo con la invención son compuestos de fórmula (I):



R' puede ser también 4-fenil-fenilo o α -naftilo, si ambos Ar en la fórmula (I) son respectivamente igualmente 4-fenil-fenilo o α -naftilo. A este respecto los restos 4-fenil-fenilo y α -naftilo pueden estar sustituidos.

Son restos Ar preferidos en (1) fenilo, 4-fenil-fenilo y naftilo.

5 Sustituyentes adecuados de los restos arilo Ar en (1) son F, CH₃, Cl, Br, I, OCH₃, CN, OH, alquilcarboxi, fenilo, cicloalquilo, alquilo.

Sustituyentes adecuados para los átomos de H de restos (Ia) a (Ic) son F, CH₃, alquilo, cicloalquilo, Cl, arilo.

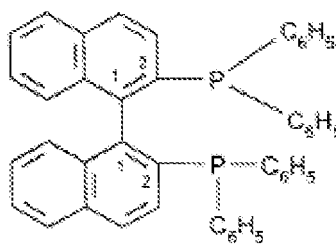
Preferiblemente los números "n" y "m" son 1, 2, 3 ó 4.

10 Arilo representa respectivamente independientemente un resto aromático con 4 a 24 átomos de carbono en el esqueleto, en el que ninguno, uno, dos o tres átomos de carbono del esqueleto por ciclo (anillo aromático de átomos de C), en toda la molécula sin embargo al menos un átomo de carbono del esqueleto, pueden estar reemplazados por heteroátomos, seleccionados del grupo de nitrógeno, azufre u oxígeno. Sin embargo preferiblemente arilo significa un resto aromático carboxílico con 6 a 24 átomos de carbono en el esqueleto. Es igualmente válido para la parte aromática de un resto arilalquilo así como para componentes de arilo de grupos complejos (como, por ejemplo, restos aril-carbonilo o aril-sulfonilo).

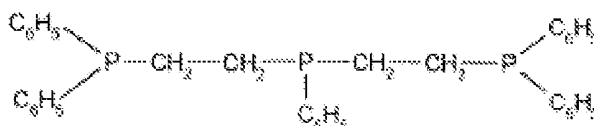
15 Ejemplos de arilo C₆-C₂₄ son fenilo, o-, p-, m-tolilo, naftilo, fenantrenilo, antraceno o fluorenilo, ejemplos de arilo C₄-C₂₄ heteroaromático en los que ninguno, uno, dos o tres átomos de carbono del esqueleto por ciclo, en toda la molécula sin embargo al menos un átomo de carbono del esqueleto, pueden estar reemplazados por heteroátomos seleccionados del grupo de nitrógeno, azufre u oxígeno, son por ejemplo piridilo, N-óxido de piridilo, pirimidilo, piridazinilo, pirazinilo, tienilo, furilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, tiazolilo, oxazolilo o isoxazolilo, indolizínilo, indolilo, benzo[b]tienilo, benzo[b]furilo, indazolilo, quinolilo, isoquinolilo, naftiridinilo, quinazolinilo, benzofuranilo o dibenzofuranilo.

20 Fosfinas adecuadas de acuerdo con la invención son, por ejemplo, trifenilfosfina, tritolilfosfina, tri-p-terc-butilfenilfosfina o sus óxidos. Se prefiere usar como fosfina trifenilfosfina.

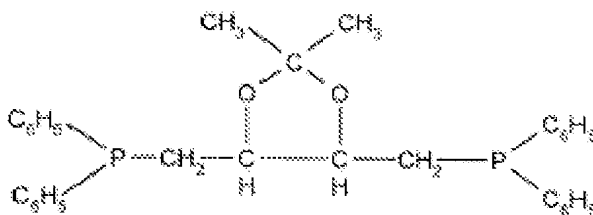
25 Ejemplos de diarilfosfinas usadas de acuerdo con la invención son 1,2-bis-(dipentafluorofenil-fosfino)-etano, bis-(difenil-fosfino)-acetileno, 1,2-bis-(difenil-fosfino)-benceno,



[2,2'-Bis-(difenilfosfino)-1,1'-binaftil], 2,3-bis-(difenilfosfino)-butano, 1,4-bis-(difenilfosfino)-butano, 1,2-bis-(difenilfosfino)-etano, cis-1,2-bis-(difenilfosfino)-etileno.



30 [Bis-(2-(difenilfosfino)-etil)-fenilfosfina], bis-(difenilfosfino)-metano, 2,4-bis-(difenilfosfino)-pentano, 1,3-bis-(difenilfosfino)-propano, 1,2-bis-(difenilfosfino)-propano,



[4,5-O-Isopropiliden-2,3-dihidroxi-1,4-bis-(difenilfosfino)-butano], tri-(4-difenil)-fosfina y tris-(α-naftil)-fosfina.

Las diarilfosfinas se pueden preparar según las indicaciones de la bibliografía siguientes:

Issleib y col., Chem. Ber., 92(1959), 3175, 3179 y Hartmann y col., Zeitschr. Anorg. Ch. 287(1956) 261, 264.

- 5 Se pueden usar también mezclas de distintas fosfinas. Las fosfinas usadas se usan en cantidades de 10 a 2000 mg/kg, preferiblemente de 50 a 800 mg/kg, con especial preferencia de 100 a 500 mg/kg, referidas al peso total de la composición.

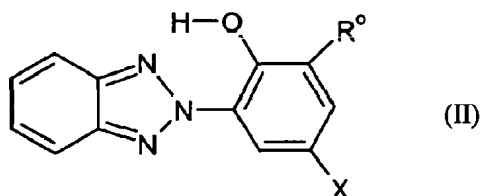
Las masas de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener además de las fosfinas usadas también los óxidos de fosfina correspondientes.

- 10 De acuerdo con la invención se pueden usar opcionalmente básicamente fosfitos o difosfitos aromáticos o alifáticos discretionales. Los fosfitos y difosfitos más preferidos son, por ejemplo, fosfito de trifenilo, fosfito de tris(2-terc-butilfenilo), fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo), fosfito de tris(2,6-di-terc-butilfenilo), fosfito de tris(2,4,6-tri-terc-butilfenilo), fosfito de tris(2,4,6-tri-terc-butilfenilo), fosfito de tris(2,4,6-tri-terc-butilfenil)-(2-butil-2-etil-propan-1,3-diilo), difosfito de bis(2,4-di-cumil-fenil)-pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenil)-pentaeritritol, difosfito de diestearilpentaeritritol, fosfito de tris(p-nonilfenilo), fosfito de difenilisodecilo, fosfito de diisodecilfenilo, fosfito de trisodecilo, fosfito de trilaurilo y fosfito de tris[(3-etiloxetanil-3)metilo].

De acuerdo con la invención se pueden usar de forma opcional fundamentalmente absorbedores de radiación UV B) orgánicos discretionales. Se prefieren los absorbedores seleccionados del grupo que se compone de triazinas, benzotriazoles, benzofenonas, cianoacrilatos y ésteres malónicos.

- 20 Ejemplos de absorbedores de radiación UV son:

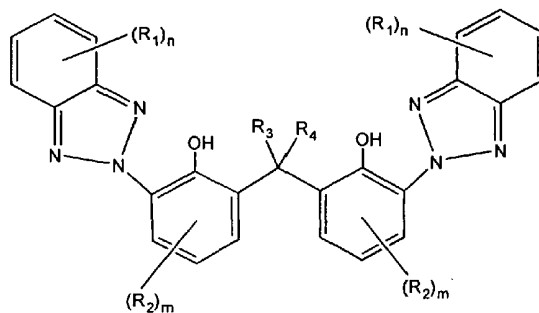
- a) Derivados de benzotriazol según la fórmula (II):



En la fórmula (II) R° y X son iguales o distintos y significan H o alquilo o alquilarilo.

- 25 Se prefieren a este respecto Tinuvin® 329 con X = 1,1,3,3-tetrametilbutilo y R° = H, Tinuvin® 350 con X = terc-butilo y R° = 2-butilo y Tinuvin® 234 con X y R° = 1,1-dimetil-1-fenilo

- b) Derivados de benzotriazol diméricos según la fórmula (IIa):



(IIa)

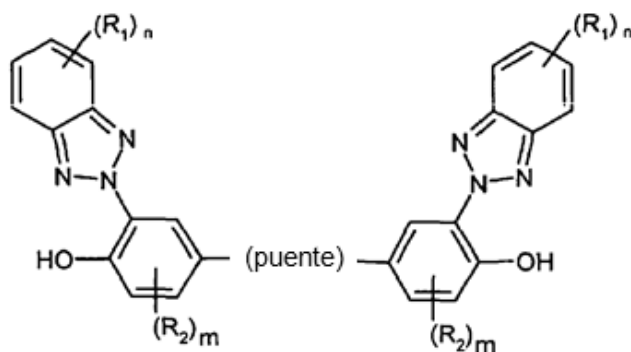
En la fórmula (IIa) R1 y R2 son iguales o distintos y significan H, halógeno, alquilo C1- C10, cicloalquilo C5- C10, aralquilo C7-C13, arilo C6-C14, -OR5 o -(CO)-O-R5 con R5 = H o alquilo C1-C4.

5 En la fórmula (IIa) R3 y R4 son iguales o distintos y significan H, alquilo C1-C4, cicloalquilo C5-C6, bencilo o arilo C6-C14.

En la fórmula (IIa) significan m 1, 2 ó 3 y n 1, 2 ,3 ó 4.

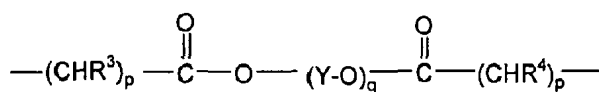
Se prefiere a este respecto Tinuvin® 360 con R1 = R3 = R4 = H; n = 4; R2 = 1,1,3,3-tetrametilbutilo; m=1

10 b1) Derivados de benzotriazol diméricos según la fórmula (IIb):



(IIb)

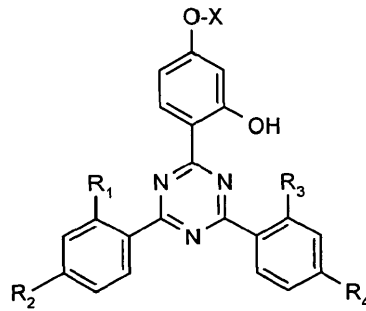
en la que el puente significa



15 R, R, m y n tienen el significado citado para la fórmula (IIb), y en la que p es un número entero de 0 a 3, q es un número entero de 1 a 10, Y es igual a -CH2-CH2-, -(CH2)3-, -(CH2)4-, -(CH2)5-, -(CH2)6-, o CH(CH3)-CH2- y R3 y R4 tienen el significado citado en la fórmula (IIb).

Se prefieren a este respecto Tinuvin® 840 con R1 = H; n = 4; R2 = terc-butilo; m = 1; R2 está dispuesto en la posición orto respecto al grupo OH; R3 = R4 = H; p = 2; Y = -(CH2)5-; q = 1

c) Derivados de triazina según la fórmula (IIc):

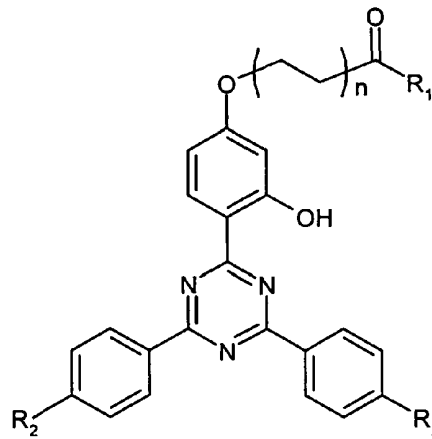


(IIc)

5 en la que R1, R2, R3, R4 son iguales o distintos y son H, alquilo, CN o halógeno y X es iguala alquilo.

Se prefiere a este respecto Tinuvin® 1577 con R1 = R2 = R3 = R4 = H; X = hexilo así como Cyasorb® UV-1 164 con R1 = R2 = R3 = R4 = metilo; X octilo

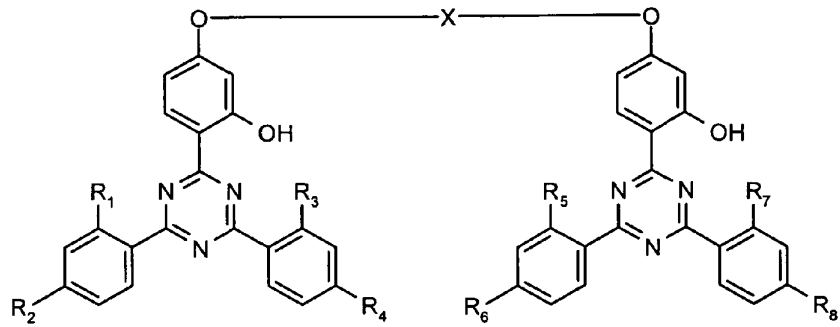
d) Derivados de triazina de la fórmula (II d) siguiente:



(II d)

10 en la que R1 significa alquilo C1 a alquilo C17, R2 significa H o alquilo C1 a alquilo C4 y n es igual a 0 a 20.

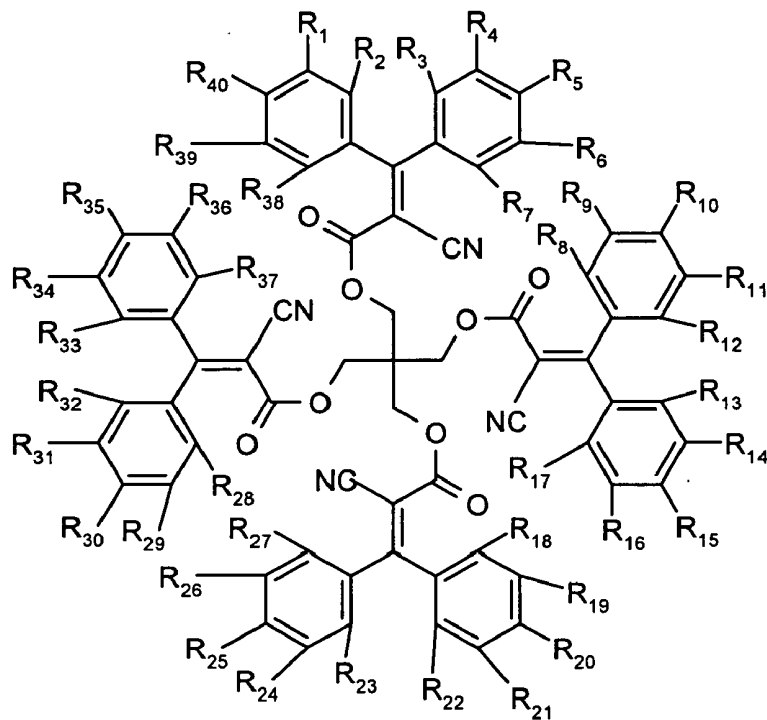
e) Derivados de triazina diméricos de fórmula (IIe):



(IIc)

en la que R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8 pueden ser iguales o distintos y significan H, alquilo, CN o halógeno y X es igual a alquilideno, preferiblemente metilideno o $-(CH_2-CH_2-O)_n-C(=O)-$ y n 1 a 10, preferiblemente 1 a 5, de forma particular 1 a 3.

5 f) Diarilcianoacrilatos de fórmula (IIf):

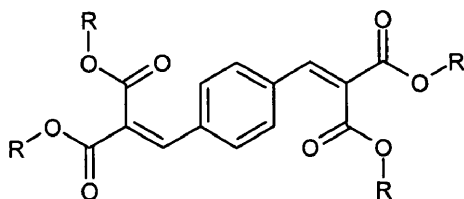


(IIf)

en la que R a R40 pueden ser iguales o distintos y significan H, alquilo, CN o halógeno.

Se prefiere a este respecto Uvinul® 3030 con R1 a R40 = H.

g) Ésteres malónicos de fórmula (IIg):



(IIg)

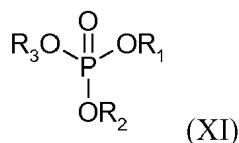
en la que R significa alquilo. Preferiblemente R representa alquilo C1-C6, de forma particular alquilo C1-C4 y con especial preferencia etilo.

- 5 Estabilizadores de radiación UV especialmente preferidos para las masas de moldeo de acuerdo con la invención son compuestos del grupo de benzotriazoles (a, b y c), del grupo de ésteres malónicos (g) y del grupo de cianoacrilatos (f).

Los estabilizadores de radiación UV se usan en cantidades de 0,01% en peso a 15% en peso referido a la masa de moldeo, preferiblemente en cantidades de 0,05% en peso a 1% en peso, con especial preferencia en cantidades de 0,1% en peso a 0,4% en peso referido a la masa de moldeo.

- 10 La incorporación de tales absorbedores de radiación UV en las composiciones que se usan de acuerdo con la invención se realiza según procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante mezcla directa de absorbedores de radiación UV en forma sólida o líquida con la masa fundida de las masas de moldeo en equipos de mezcla conocidos como, por ejemplo, extrusores o amasadoras, dado el caso adicionalmente en combinación con mezcladores estáticos. La mezcla se puede llevar a cabo preferiblemente también mediante una predispersión de absorbedores de radiación UV en una corriente fundida de polímero, por ejemplo, en equipos de mezcla unidos entre sí, por ejemplo, de un extrusor lateral en combinación con un dispositivo de descarga de masa fundida. La predispersión del absorbedor de radiación UV puede realizarse, por ejemplo, también mediante preparación aparte de una mezcla madre de hasta 15% en peso de absorbedor de radiación UV en un policarbonato fundido. A una mezcla madre de este tipo se puede añadir la masa fundida de las masas de moldeo bien directamente o bien
15
20 mediante un equipo de mezcla.

De acuerdo con la invención fosfatos de alquilo C) usados de forma opcional son compuestos de fórmula general (XI):

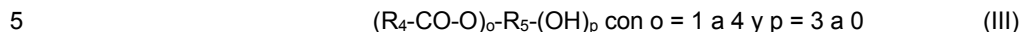


- 25 en la que R₁ a R₃ pueden ser H, restos alquilo lineales, ramificados o cíclicos, iguales o diferentes. Son especialmente preferidos restos alquilo C₁-C₁₈. Alquilo C₁-C₁₈ representa, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, neo-pentilo, 1-etilpropilo, ciclohexilo, ciclopentilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-
30 etil-2-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo y n-octilo, pinaquilo, adamantilo, los mentilos isoméricos, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo.

Fosfatos de alquilo adecuados de acuerdo con la invención son, por ejemplo, fosfato de mono-, di- y trihexilo, fosfato de triisocilo y fosfato de trinonilo. Se prefiere usar como fosfato de alquilo fosfato de triisocilo (fosfato de tris-2-etilhexilo). Se pueden usar también mezclas de distintos fosfatos de mono-, di- y trialquilo.

- 35 Los fosfatos de alquilo usados se usan en cantidades de 0 a 500 mg/kg, preferiblemente de 0,5 a 500 mg/kg, con especial preferencia de 2 a 500 mg/kg, referidas a la mezcla total de la composición.

Ésteres de ácidos carboxílicos D) alifáticos usados opcionalmente de acuerdo con la invención son ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga con compuestos hidroxí mono- o polihidroxílicos alifáticos y/o aromáticos. Son ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos usados con especial preferencia compuestos de fórmula general (III):



en la que R_4 es resto alquilo saturado o insaturado, lineal, cíclico o ramificado y R_5 un resto alquileo de un alcohol alifático de 1 a 4 hidroxilos $R_5\text{-(OH)}_{o+p}$.

10 Con especial preferencia R_4 son restos alquilo $C_1\text{-}C_{18}$. Alquilo $C_1\text{-}C_{18}$ representa, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, neo-pentilo, 1-etilpropilo, ciclohexilo, ciclopentilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo y n-octilo, pinaquilo, adamantilo, los mentilos isoméricos, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo.

15 Alquileo representa un resto alquileo $C_1\text{-}C_{18}$ de cadena lineal, cíclico, ramificado o no ramificado. Alquileo $C_1\text{-}C_{18}$ representa, por ejemplo, metileno, etileno, n-propileno, iso-propileno, n-butileno, n-pentileno, n-hexileno, n-heptileno, n-octileno, n-nonileno, n-decileno, n-dodecileno, n-tridecileno, n-tetradecileno, n-hexadecileno o n-octadecileno.

20 En ésteres de alcoholes polihidroxílicos pueden estar presentes también grupos OH no esterificados libres. De acuerdo con la invención son ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos adecuados por ejemplo: monoestearato de glicerina, palmitato de palmitilo y estearato de estearilo. Se pueden usar también mezclas de distintos ésteres de ácido carboxílico de fórmula (III). Son ésteres de ácidos carboxílicos usados preferiblemente ésteres de pentaeritritol, glicerina, trimetilolpropano, propanodiol, alcohol estearílico, alcohol cetílico o alcohol miristílico con ácido mirístico, palmítico, esteárico o montánico y mezclas de los mismos. Son especialmente preferidos tetraestearato de pentaeritritol, monoestearato de glicerina, estearato de estearilo y diestearato de propanodiol o bien mezclas de los mismos.

25 Los ésteres de ácido carboxílico se usan en cantidades de 0 bis 12000 mg/kg, preferiblemente de 500 a 10000 mg/kg, especialmente preferiblemente de 2000 a 8000 mg/kg, referido a la mezcla total de la composición.

30 Fenoles impedidos estéricamente que se usan de forma opcional adecuados son, por ejemplo, ésteres de ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico o ácido β -(5-terc-butil-4-hidroxil-3-metilfenil)-propiónico o ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono- o polihidroxílicos, por ejemplo, con metanol, etanol, butanol, n-octanol, i-octanol, n-octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris-(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

35 Se usa con especial preferencia como fenol estéricamente impedido 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propionato de n-octadecilo. El fenol estéricamente impedido se usa preferiblemente en cantidades de 10 a 800 mg/kg, con especial preferencia de 30 a 700 mg/kg, con muy especial preferencia de 40 a 600 mg/kg referido a la mezcla total de la composición.

40 Las composiciones de acuerdo con la invención (masas de moldeo de policarbonato fundido) se pueden producir, por ejemplo, mezclando de forma conocida los componentes respectivos y componiendo y extruyendo en masa fundida a temperaturas de 200° C a 400° C en equipos habituales como amasadoras internas, extrusores y extrusores de doble husillo. La mezcla de los componentes individuales puede realizarse tanto de forma sucesiva como también simultánea y en concreto tanto a aproximadamente 20° C (temperatura ambiente) como también a temperatura elevada. Los compuestos usados de acuerdo con la invención se pueden incorporar también por separado en distintos estadios del proceso de producción a la masa de moldeo de policarbonato fundida. De esta forma se pueden incorporar, por ejemplo, el fosfato de alquilo y/o la fosfina y/o el fosfito ya durante o al final de la policondensación al policarbonato fundido, antes de que se incorporen los ésteres de ácido carboxílico alifáticos.

50 La forma de adición de los compuestos de acuerdo con la invención no es limitante. Los compuestos de acuerdo con la invención o mezclas de los compuestos de acuerdo con la invención se pueden añadir como sólidos, por ejemplo, como polvo, en solución o como masa fundida a la masa fundida de polímero. Preferiblemente se realiza la dosificación de los compuestos de fósforo orgánicos y de ésteres de ácido carboxílico alifáticos por un extrusor

lateral después de la última etapa de policondensación. En formas de realización industriales se prefiere especialmente operar un extrusor lateral con un paso, por ejemplo, de 200 a 1000 kg de policarbonato por hora.

5 La adición del absorbedor de radiación UV se realiza preferiblemente en forma líquida a una temperatura de aproximadamente 80 a 250° C tras el embudo de adición de policarbonato en una zona del extrusor lateral, que está equipada con elementos de mezcla. A este respecto se realiza la retirada del absorbedor de radiación UV por un conducto anular, que se mantiene preferiblemente a una presión de 200-2000 kPa (2-20 bar) preferiblemente a una temperatura de 80 a 250° C. La cantidad añadida se puede controlar con una válvula de regulación. En otra forma de realización preferida se realiza la adición del absorbedor de radiación UV como sólido en el embudo de adición de policarbonato del extrusor lateral.

10 En una forma de realización preferida se realiza la dosificación opcional de fosfatos de alquilo, por ejemplo, a temperatura ambiente en forma líquida junto con policarbonato en el embudo de adición de policarbonato del extrusor lateral. La cantidad de fosfato de alquilo se dosifica, por ejemplo, con ayuda de una bomba de membrana o de otra bomba adecuada. La adición de fosfinas y del fenol estéricamente impedido se realiza preferiblemente en forma líquida a una temperatura de aproximadamente 80 a 250° C detrás del embudo de la adición de policarbonato
15 en una zona del extrusor lateral, que está equipado con elementos de mezcla. A este respecto se realiza la retirada de fosfinas por un conducto anular, que se mantiene preferiblemente a una presión de 200-2000 kPa (2-20 bar) preferiblemente a una temperatura de 80 a 250° C. La cantidad añadida se puede controlar con una válvula de regulación.

20 Con especial preferencia se puede instalar tras el extrusor lateral una bomba de engranajes para el aumento de la presión. Los ésteres de ácido carboxílico usados se pueden dosificar preferiblemente tras el extrusor lateral y antes del mezclador estático con una bomba de membrana u otra bomba adecuada. Los ésteres de ácido carboxílico se dosifican luego preferiblemente en forma líquida con especial preferencia a 80-250° C con una bomba de membrana a presión elevada, con especial preferencia de a 500-25000 kPa (50 - 250 bar), tras la bomba de engranajes. De forma alternativa se pueden incorporar los ésteres de ácido carboxílico también en la zona de mezcla del extrusor lateral por una válvula de regulación a la corriente fundida.
25

En una forma de realización especialmente preferida se encuentra tras el extrusor lateral y todas las zonas de dosificación de aditivo un mezclador estático para asegurar una buena entremezcla de todos los aditivos. Las masas fundidas de policarbonato del extrusor lateral se incorporan luego a la corriente de masa fundida principal de policarbonato. La mezcla de la corriente fundida principal con la corriente de masa fundida del extrusor lateral se realiza mediante un mezclador estático adicional.
30

De forma alternativa para la dosificación de líquido se pueden dosificar los aditivos en forma de una mezcla madre (concentrado de aditivos en policarbonato) o en forma pura sólida mediante un embudo de aporte de policarbonato del extrusor lateral. Una mezcla madre de este tipo puede contener otros aditivos. Todos los aditivos pueden incorporarse también posteriormente, por ejemplo, mediante composición en el policarbonato.

35 Las masas de moldeo de acuerdo con la invención se pueden usar para la producción de cuerpos de moldeo de cualquier tipo.

Estos se pueden producir preferiblemente mediante extrusión y procedimientos de moldeo por soplado, pero también en modificación correspondiente mediante moldeo por inyección. Una forma adicional del procesamiento es la producción de cuerpos de moldeo mediante embutición en profundidad a partir de las placas o láminas previamente producidas.
40

Ejemplos de cuerpos de moldeo de acuerdo con la invención son perfiles, láminas, piezas de carcasa de cualquier tipo, por ejemplo, para electrodomésticos como exprimidores de zumos, máquinas de café, mezcladores; para equipos de oficina como monitores, impresoras, copiadoras; para placas y sus capas de coextrusión, tubos, canales de instalación eléctrica, ventanas, puertas y perfiles para el sector de la construcción, construcción interior y aplicaciones exteriores; en el campo de la electrotécnica, por ejemplo, para interruptores y enchufes. Además se pueden usar los cuerpos de moldeo de acuerdo con la invención para componentes interiores y de construcción de vehículos a riles, buques, aviones, autobuses y otros vehículos a motor así como para piezas de carrocería de vehículos a motor.
45

Los cuerpos de moldeo de acuerdo con la invención pueden ser transparentes, translúcidos u opacos. Otros cuerpos de moldeo son de forma particular memorias de datos ópticas y magnetoópticas como minidiscos, discos compactos (CD) o discos versátiles digitales (DVD), envases para alimentos y bebidas, lentes y prismas ópticos, lentes para fines de iluminación, lentes para faros de vehículos, acristalamientos para la construcción y vehículos a motor, planchas de cualquier tipo como para invernaderos, las denominadas placas binervadas o placas de cámara hueca.
50

Ejemplos

Caracterización de las masas de moldeo de acuerdo con la invención (procedimientos de ensayo):

Viscosidad de la masa fundida

- 5 La determinación de las propiedades reológicas se consigue mediante la medida de la viscosidad de la masa fundida de las masas de moldeo de acuerdo con la invención en [Pa·s] a temperaturas de 320° C en función del gradiente de cizallamiento ($\dot{\gamma}$), que se varió de 100 a 1000 [1/s]. La medida se realiza según la norma ISO 11443 con ayuda de un reómetro capilar.

Determinación de la viscosidad relativa (Eta rel.):

- 10 La viscosidad en solución relativa Eta rel. se determina en cloruro de metileno (0,5 g de policarbonato/l) a 25° C en un viscosímetro Ubbelohde.

Peso molecular medio (Mw)

La determinación del peso molecular medio Mw se realiza en una solución al 0,2 por ciento del polímero en diclorometano mediante cromatografía de exclusión molecular (GPC) y detección UV. La calibración del GPC se realiza con patrones de PC lineales.

15 Índice volumétrico de fusión (MVR)

La determinación del Índice volumétrico de fusión (MVR) se realiza a 300° C y 1,2 kg de carga con un equipo de ensayo de índice de fusión según ISO 1133.

Compuestos D 1

- 20 La determinación de la concentración de los compuestos D1 se realiza según hidrólisis alcalina del policarbonato y a continuación análisis del hidrolizado por HPLC. El compuesto se caracterizó por espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Contenido en THPE

La determinación de la concentración de THPE se realiza según hidrólisis alcalina del policarbonato y a continuación análisis del hidrolizado por HPLC. La calibración se realiza con patrón externo.

25 YI, y post-amarilleamiento (Δ YI)

- 30 La determinación de las propiedades ópticas de las masas de moldeo de acuerdo con la invención se consigue con la medida del denominado índice de amarillez (YI) en probetas normalizadas según la norma ASTM E313. Estas probetas normalizadas son placas de muestra de color (60* 40* 4 mm), que se prepararon a partir de las composiciones de SPC a una temperatura de medida de 300° C y una temperatura de la herramienta de 90° C. El post-amarilleamiento (Δ YI) se determina como la diferencia del valor YI medido de placas de muestra de color recién pulverizadas y el valor YI medido de las mismas placas de muestra de color tras el almacenamiento térmico.

Almacenamiento térmico

- 35 En los ejemplos 11, 12, 22 - 24 (véase más adelante) se probó en un almacenamiento térmico el cambio de color (amarilleamiento). Para ello se mantuvieron probetas normalizadas de policarbonato (60x40x4 mm) en una estufa de aire circulante durante 1000 h a 135° C. A continuación se determina el YI según norma ASTM E313. La diferencia se calcula para la probeta cero (antes del almacenamiento) ($=\Delta$ YI 1000 h).

Resinas base sin aditivos

- 40 Se preparó SPC en un procedimiento de varias etapas. En primer lugar se fundieron las sustancias de partida BPA, DPC (9000,1 g), fenolato de tetrafenilfosfonio (0,7 g) y THPE en un tanque agitado a aproximadamente 190° C y se agitó tras fusión durante 45 minutos. La cantidad usada de BPA se seleccionó de modo que se ajustó una relación

DPC/BPA basada en las cantidades de sustancia de 110, 108 ó 107% en moles referida a BPA al comienzo de la reacción. El contenido en THPE se seleccionó respecto a BPA en base a la cantidad de sustancia, de modo que se dosificase 0,3; 0,4 o 0,5% en moles referido a BPA en THPE. La composición para el ejemplo respectivo se encuentra en la tabla 1.

5 Purificación de 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano (THPE) que contiene iones metálicos:

10 En una columna de vidrio se lava sin electrolitos un intercambiador de iones acidificado con sulfúrico (Lewatit K1221, Lanxess AG) a temperatura ambiente con agua completamente desmineralizada, manteniéndose el caudal volumétrico constante a 0,3 ml de agua / ml de intercambiador de iones por hora. Después de 24 horas la conductividad en la descarga de la columna es de 7 μ S/cm. La fase acuosa líquida se retira y se trata el intercambiador de iones con metanol.

15 A continuación se enjuaga el intercambiador de iones lavado sin electrolitos a temperatura ambiente con metanol, hasta que el contenido en agua en la salida metanólica de la columna sea menor de 0,5% en peso. A este respecto se mantiene la corriente de volumen constante a 0,3 ml de metanol/ml de intercambiador de iones por hora. El intercambiador de iones acondicionado de este modo en metanol se usa para la purificación de soluciones que contienen 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano (THPE).

20 Por el intercambiador de iones así acondicionado se pasa a temperatura ambiente una solución de THPE metanólica al 20% en peso. El intercambiador de iones se trata a este respecto con una corriente en volumen de 0,3 ml de solución de THPE por ml de intercambiador de iones. A continuación se enjuaga el intercambiador de iones dos veces con metanol, usándose respectivamente el volumen de la columna del intercambiador de iones humedecido con metanol como volumen de enjuague. Toda la descarga de la columna se recoge y se concentra a vacío con chorro de agua a 45° C, hasta que se obtiene una solución de aproximadamente 50% en peso de THPE en metanol. Esta solución de THPE metanólica se añade con agitación a temperatura ambiente al doble de volumen de agua completamente desalada. El residuo blanco se separa por filtración y se seca durante 48 horas a 50° C así como durante 48 horas a 65° C a vacío con chorro de agua hasta peso constante.

25 Rendimiento: 96,9%

Contenido en sodio de 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano antes de la purificación: 8,3 ppm

Contenido en sodio de 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano después de la purificación: 610 ppb

30 El THPE usado se purificó en los ejemplos 5 a 10 de acuerdo con la invención y en PC1 antes del uso en la reacción de SPC en el intercambiador de iones ácido. Para los ejemplos 1 a 4 no de acuerdo con la invención se usó THPE que se adquiere comercialmente sin purificación previa.

35 Después de un tiempo de reacción de 45 minutos a 190° C a presión atmosférica en nitrógeno se transforma la mezcla de reacción en el dispositivo de colas de un evaporador molecular por gravedad. En el evaporador molecular por gravedad se dispone partiendo de una temperatura de 190° C un vacío de aproximadamente 20 kPa (200 mbar) y se bombea la mezcla de reacción al circuito por un tubo de caída calentado exterior. La cantidad bombeada por unidad de tiempo se mantiene constante en el periodo de ensayo y es al comienzo de la reacción en el evaporador molecular por gravedad cuatro veces el volumen de líquido transferido al evaporador molecular por gravedad por hora. Se separa por destilación el fenol que se genera en la reacción, se condensa en un condensador y se separa de la mezcla de reacción. Después de un tiempo de residencia de 16 minutos se reduce la presión hasta 10 kPa (100 mbar) y se aumenta la temperatura hasta 220° C. La mezcla de reacción se bombea a este respecto al circuito por el tubo de caída. Después de un tiempo de residencia de 16 minutos se reduce la presión hasta 7,5 kPa (75 mbar) y se aumenta la temperatura hasta 250° C. Se bombea la mezcla de reacción a este respecto al circuito por el tubo e caída. Después de un tiempo de residencia de 16 minutos se reduce la presión hasta 5 kPa (50 mbar) y se aumenta la temperatura hasta 265° C. Se bombea la mezcla de reacción a este respecto al circuito por el tubo de caída. Después de un tiempo de residencia de 16 minutos se transfiere la mezcla de reacción a un reactor de discos. 45 En el reactor de discos condensa la mezcla de reacción con discos en giro y a una temperatura de 270 a 280° C y a una presión de 0,4 a 0,6 kPa (4 a 6 bar), separándose por destilación en continuo el fenol formado con la condensación y de este modo se separa la mezcla de reacción. Después de 45 minutos se reduce la presión a 0,05 – 0,2 kPa (0,5 – 2 bar) y se aumenta la temperatura hasta 300 – 310° C. Se mantiene la mezcla entre tanto en estas condiciones de reacción hasta que se alcanza la viscosidad final deseada. A continuación se provoca la fusión de 50 polímero del reactor de discos con ayuda de una bomba de engranaje, se distribuye mediante un cuerpo de boquilla y tras enfriamiento y se granula a continuación tras enfriamiento y solidificación en un baño de agua.

5 La tabla 1 aporta una visión general de los distintos ensayos con distintas calidades de THPE. Los ejemplos 1 a 4 son no de acuerdo con la invención, los ejemplos 5 a 10 y PC1 son de acuerdo con la invención. El PC1 es la combinación física de un total de 13 ensayos individuales, que se encuentran unos de otros a menos de $\pm 0,006$ del valor Eta rel. El PC1 se usó como resina base para la preparación del compuesto con aditivos (ejemplos 11 a 24, tabla 2).

10 Como se muestra en la tabla 1, los ejemplos 1 a 4 no de acuerdo con la invención muestran contenidos claramente superiores de la estructura D1 de más de 450 mg/kg en contraposición a los ejemplos 5 a 10 de acuerdo con la invención, donde los contenidos de la estructura D1 son menores de 450 mg/kg. La relación de THPE a D es en los ejemplos no de acuerdo con la invención claramente menor de diez y en los ejemplos de acuerdo con la invención claramente mayor de diez.

Ejemplos con aditivos:

Los compuestos de acuerdo con la invención se prepararon en un extrusor ZE25/5 de la compañía Berstorff, Hannover, con un paso de 10 kg/hora. Las temperaturas de la carcasa fueron de 320° C. Los distintos aditivos se dosificaron en forma de una mezcla en polvo con polvo de policarbonato -5% en peso referido a la pesada total-.

15 Materias primas usadas:

PC 1 es policarbonato de masa fundida ramificado con THPE sin aditivos basado en bisfenol A, DPC (carbonato de difenilo) y 0,35% en peso de trishidroxifeniletano (THPE). D1: 225 ppm. Relación THPE/D1: 15,6. MVR de 3,5 cm³/10 min (300° C/1,2 kg).

20 PC 2 es un polvo de policarbonato en solución como coadyuvante para la incorporación de aditivos en los compuestos sin aditivos basados en bisfenol A con un MVR de 19 cm³/10 min (300° C/1,2 kg). D1 se encuentra por debajo del límite de detección.

TPP:	Trifenilfosfina
Irgafos 168:	Fosfito de tris(2,4-terc-butilfenilo)
Fosfito de trialquilo	Fosfito de tris[(3-etil-3-oxetanyl)metil]
PETS:	Tetraestearato de pentaeritritol
LoxioI G32:	Estearato de estearilo
Tinuvin 329:	2-(2-Hidroxi-5-t-octilfenil)benzotriazol
Tinuvin 360:	Bis[2-hidroxi-5-terc-octil-3-(benzotriazol-2-il)fenil]metano
Hostavin B-cap:	Éster tetraetilico del ácido p-fenilen-bis(metilenmalónico)
Uvinul 3030:	1,3-bis[(2-ciano-3,3-difenilacriloil)oxi]-2,2-bis[[2-ciano-3,3-difenilacriloil)oxi]metil]propano
Irganox 1076:	3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilo)propionato de n-octadecilo

25 La tabla 2 muestra la composición de compuestos preparados, la viscosidad de la masa fundida a 320° C de aproximadamente = 100 a 1000 [1/s], la viscosidad relativa y la ΔYI 1000 h en la placa de 4 mm para muestras seleccionadas. Como comparación se aporta también el ejemplo 8 de acuerdo con la invención.

30 Como confirman los datos de la tabla 2, todos los ejemplos 8 y 11-24 de acuerdo con la invención presentan una viscosidad de la masa fundida superior a los distintos esfuerzos de cizallamiento que las de los ejemplos 3 y 4 no de acuerdo con la invención. Esto es sorprendente ya que la viscosidad relativa y el contenido en THPE (ramificador) de los ejemplos 3 y 4 no de acuerdo con la invención son comparables con los valores para los ejemplos 8 y 11-24 de acuerdo con la invención. Los datos en la tabla 2 confirmar por tanto que los ejemplos 8 y 11-24 de acuerdo con la invención con una relación THPE/D1 ≥ 10 son claramente más estables en fase fundida que los ejemplos 3 y 4 no de acuerdo con la invención con THPE/D1 < 8. Esto es tanto más sorprendente como que los ejemplos 12-24 contengan aditivos, que conducen por lo general a una mayor fluencia y con ello menor viscosidad de la masa

fundida. Este comportamiento fue expuesto, por ejemplo, en la memoria de presentación alemana DE 10 2009 043512.3 aún no publicada en el momento de la solicitud. Los ejemplos de la tabla 2 confirman por tanto la superioridad del uso de THPE, que se purificó previamente en el intercambiador de iones.

- 5 Los compuestos que contienen fosfina o fosfito y dado el caso un fenol estéricamente impedido (ejemplos 12, 22-24) son claramente más estables en almacenamiento térmico que el ejemplo 11 sin aditivos, con la lectura de los valores de ΔYI 1000 h. De forma sorprendente el ejemplo 23 supera con un fosfito aromático al ejemplo 24, que contiene una combinación de una fosfina y 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propionato de n-octadecilo, en lo referente al amarilleamiento. Esto no era de esperar en base a la publicación para información de solicitud alemana DE 10 2009 043509.3 aún no publicada en el momento de la solicitud. En esta publicación para información de solicitud aún no
- 10 publicada se describen SPC sin THPE, en los que la combinación de una fosfina con 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propionato de n-octadecilo facilita la mejor protección frente al amarilleamiento en el almacenamiento térmico y se supera el uso de Irgafos 168.

Tabla 1: ejemplos para la preparación de SPC con distintas cantidades y calidades de THPE

Ejemplo nº	De acuerdo con la invención	DPC/BPA	% en moles de THPE	Mw GPC (UV) [g/mol]	THPE en producto [mg/kg]	D1 en producto [mg/kg]	Relación THPE/D1
1	No	110	0,3	34510	3400	739	4,6
2	No	110	0,3	45977	3600	1225	2,9
3	No	110	0,3	30436	3400	467	7,3
4	No	110	0,3	33474	3500	644	5,4
5	Si*	107	0,3	25414	3600	183	19,7
6	Si*	107	0,3	24696	3600	205	17,6
7	Si*	107	0,3	25110	3500	232	15,1
8	Si*	107	0,4	29984	4600	127	36,2
9	Si*	107	0,5	23399	5600	180	32,2
10	Si*	107	0,5	26771	5700	325	17,5
PC1	Si*	108/107	0,3	32867	3500	225	15,6

* En los ejemplos de acuerdo con la invención se purificó el THPE antes del uso en la reacción de SPC en el intercambiador de iones

Tabla 2: ejemplos de SPC ramificado con THF con y sin aditivos

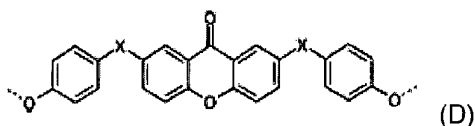
Ejemplo nº	3	4	8	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Ejemplo de acuerdo con la invención	No	No	Si*	Si*	Si*	Si*	Si*	Si*	Si*	Si*	Si*	Si*	Si*	Si*	Si*	Si*	Si*
PC1 (%)				95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
PC2 (%)				5	4,450	4,350	4,475	4,490	4,650	4,050	4,350	4,350	4,350	4,450	4,450	4,450	4,400
TPP (%)					0,05	0,05	0,025	0,01	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05		0,05
Irgafos 168 (%)																	
Fosfito de triálquilo (%)																	
PETS (%)					0,4	0,4	0,4	0,4	0,2	0,8	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Loxol G32(%)														0,4			
Tinuvin 360 (%)					0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1				0,1	0,1	0,1	0,1
Tinuvin 329 (%)											0,2						
Hostavin B-cap (%)																	
Uvinul 3030 (%)																	
Irganox 1076 (%)																	0,05
THPE /DI	7,3	5,4	36,2	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6
Eta rel. Granulado	1,281	1,291	1,283	1,289	1,293	1,293	1,291	1,291	1,291	1,287	1,288	1,287	1,290	1,290	1,302	1,305	1,292
Viscosidades de la masa fundida a 320° C																	
Eta = 100 [l/s]	154	156	342	258	239	240	229	222	185	180	211	273	232	247	422	503	197
Eta = 500 [l/s]	128	128	221	198	191	199	182	185	165	150	183	208	160	221	293	328	146
Eta = 1000 [l/s]	110	109	176	164	160	161	153	153	139	126	153	167	134	175	230	256	120
Almacenamiento térmico																	
Δ YI 1000 h	n.d.	n.d.	n.d.	25,7	18,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	17,1	7,2	8,3

n.d.: no determinado

* En los ejemplos de acuerdo con la invención se purificó el THPE antes del uso en la reacción de SPC en el intercambiador de iones

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición que contiene al menos un policarbonato aromático ramificado, producido mediante transesterificación de bisfenoles con carbonatos de diarilo en el procedimiento de transesterificación en masa fundida con uso de ramificadores, caracterizado porque la relación en peso de ramificadores incorporados a la suma del compuesto D en el policarbonato fundido es de 8 a 200 y porque la estructura D es según la fórmula indicada a continuación

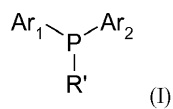


y el contenido en D ≥ 5 y ≥ 450 mg/kg,

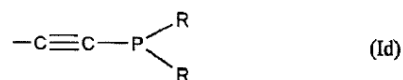
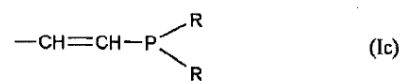
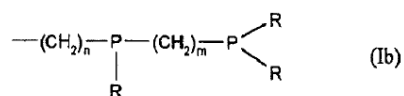
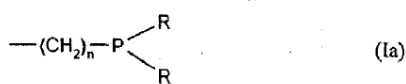
- 10 en la que X representa un enlace simple, alquileno C1 a C6, alquilideno C2 a C5 o cicloalquilideno C5 a C6, que puede estar sustituido con alquilo C1 a C6, preferiblemente metilo o etilo,

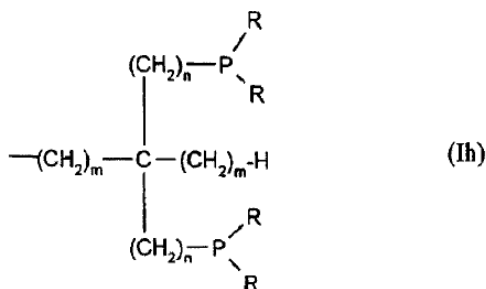
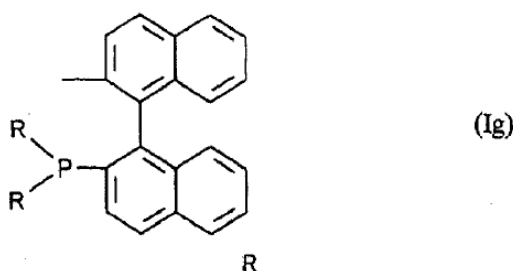
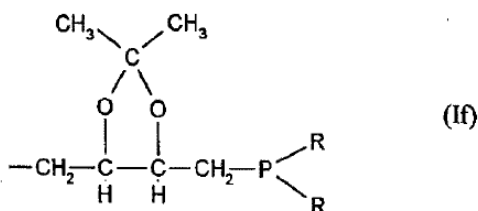
y al menos un compuesto de fósforo orgánico seleccionado del grupo de fosfinas, fosfitos, difosfitos y fosfatos.

2. Composición según la reivindicación 1, en la que la fosfina presenta la siguiente estructura:



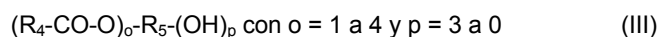
- 15 en la que Ar_1 y Ar_2 son restos arilo iguales o distintos, no sustituidos o sustituidos, y R' es un resto arilo no sustituido o sustituido o uno de los siguientes restos (Ia) a (Ih)





en los que R es un resto arilo C₆-C₁₄ no sustituido o sustituido y, n y m son respectivamente independientemente uno de otro un número entero de 1 a 7 y en los que los átomos de H de los restos (Ia) a (Ic) pueden estar reemplazados por sustituyentes y en la que

- 5 R' puede ser también 4-fenil-fenilo o α-naftilo, si Ar₁ y Ar₂ en la fórmula (I) son respectivamente igualmente 4-fenil-fenilo o α-naftilo y en donde los restos 4-fenil-fenilo y α-naftilo pueden estar sustituidos.
3. Composición según la reivindicación 2, en la que la fosfina es trifenilfosfina.
4. Composición según la reivindicación 1 ó 2, en la que el fosfito es fosfito de tris(2,4-terc-butilfenilo).
5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque la composición contiene adicionalmente ésteres de ácido carboxílico alifáticos de fórmula general (III):



en la que R₄ es un resto alquilo alifático, saturado o insaturado, lineal, cíclico o ramificado y R₅ es un resto alqueno de un alcohol alifático mono- a tetra-hidroxílico R₅-(OH)_{o+p}.

6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque la composición contiene adicionalmente un absorbedor de radiación UV del grupo de los benzotriazoles, de las triazinas, de los cianoacrilatos o de los ésteres malónicos.

7. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque la composición contiene adicionalmente un antioxidante aromático.

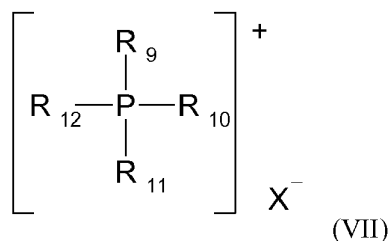
8. Composición según la reivindicación 7, caracterizada porque el antioxidante aromático es 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)-propionato de n-octadecilo.

5 9. Procedimiento para la preparación de policarbonatos según la reivindicación 1, caracterizado porque el ramificador usado antes del uso en el procedimiento de policondensación en masa fundida se ha sometido a una purificación adicional.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el ramificador usado se ha tratado previamente en solución con un intercambiador de cationes.

10 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 u 10, caracterizado porque como ramificador se usa 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano (THPE).

12. Procedimiento para la preparación de un policarbonato según una de las reivindicaciones 9 a 11 en el que como catalizador se usan aquellos de fórmula general (VII)



15 en la que

R₉, R₁₀, R₁₁ y R₁₂ pueden designar independientemente unos de otros los mismos o distintos alquilos C₁ a C₁₈, arilos C₆ a C₁₀ o cicloalquilos C₅ a C₆, y X⁻ puede representar un anión en el que el par ácido-base correspondiente H⁺ + X⁻ → HX presenta un pK_b de < 11.