

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 552**

51 Int. Cl.:

**C08G 64/24** (2006.01)

**C08L 69/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2011 E 11715190 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2015 EP 2558515**

54 Título: **Composiciones de policarbonato con propiedades ópticas y térmicas mejoradas**

30 Prioridad:

**13.04.2010 DE 102010014726**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**01.09.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KÖHLER, KARL-HEINZ y  
BRUYNSEELS, FRANKY**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 544 552 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

Composiciones de policarbonato con propiedades ópticas y térmicas mejoradas

Es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de policarbonatos a partir de dihidroxidifenilcicloalcanos.

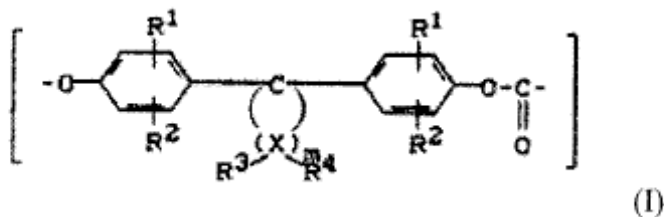
5 Los policarbonatos, preparados a partir de dihidroxidifenilcicloalcanos se conocen ya por el documento EP 359 953 A, en particular policarbonatos de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano. Tales policarbonatos o copolicarbonatos de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano y otros bisfenoles, tal como por ejemplo bisfenol A, presentan altas resistencias a la deformación por calor, y se usan por lo tanto preferentemente allí donde los cuerpos moldeados a partir de estos policarbonatos están expuestos a altas cargas por térmicas. A este respecto se desean en particular en el caso de piezas moldeadas transparentes por ejemplo en discos de difusión de luz de lámparas además de la resistencia a la deformación por calor también un adecuado tono de color de salida de los cuerpos moldeados y una estabilidad suficiente de este tono de color en caso de una acción de la temperatura durante más tiempo.

10 Por lo tanto, no se han escatimado esfuerzos para mejorar las propiedades ópticas de policarbonatos con las características estructurales de acuerdo con la invención mencionadas anteriormente. De este modo se describe por ejemplo en el documento EP 718 354 A la estabilización térmica con ayuda de fosfinas y en el documento EP 789 053 A la estabilización térmica con ayuda de mezclas de fosfinas y compuestos orgánicos de silicio como aditivos poliméricos para los policarbonatos de acuerdo con la invención. El documento EP 1 240 240 A describe mejoras de la síntesis de polímeros de los policarbonatos de acuerdo con la invención mediante el uso de un hidróxido de sodio de bajo contenido en metal en la preparación de acuerdo con el procedimiento de interfase. En cambio, todas estas medidas eran insuficientes para preparar un policarbonato con las características estructurales de acuerdo con la invención, que corresponde a los requisitos crecientes en cuanto a la calidad óptica de los cuerpos moldeados producidos a partir del mismo.

15 Era objetivo de la invención por lo tanto la preparación de un policarbonato con las características estructurales de acuerdo con la invención, cuyos cuerpos moldeados en estado recién moldeado presenten un grado de amarilleo, medido mediante el Yellowness-Index (Y.I.), inferior a 2,0 y cuyos cuerpos moldeados tras un envejecimiento en aire caliente a 150 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 250 horas presenten un Y.I. inferior a 7,0.

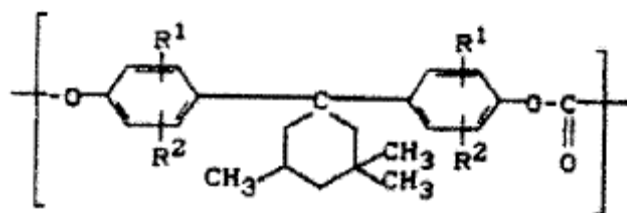
20 Sorprendentemente se descubrió ahora que la solución del objetivo de acuerdo con la invención se logra porque el dihidroxidifenilcicloalcano usado para la síntesis de policarbonato, en particular 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano usado, presenta el más bajo contenido posible en compuestos orgánicos de azufre, preferentemente un contenido en azufre inferior a 1,5 ppm, de manera especialmente preferente inferior a 1,0 ppm y con ello provoca un contenido menor en azufre en el policarbonato producido. Esto es tanto más sorprendente, dado que el estado de la técnica presenta una serie de ejemplos, en los que la presencia de compuestos de azufre en cantidades más grandes tiene una influencia positiva sobre el color del policarbonato tanto en bisfenoles como en policarbonatos. De este modo, por ejemplo en el documento JP 2005 060540 y en el documento JP 2006 028391 se describen aditivos de sulfito a los bisfenoles en cantidades mayores de lo que se describió anteriormente, que confieren al policarbonato preparado a partir del mismo un tono de color excelente. En el documento WO 2007/004434 se describen adiciones de ditionitas a los bisfenoles, que repercuten de manera ventajosa en el color de los policarbonatos preparados a partir de los mismos. También la adición directa de tiocompuestos alifáticos a policarbonatos puede reducir su Yellowness Index, tal como se desprende del documento US-A 4.904.717. La adición de antioxidantes que contienen azufre a policarbonatos tiene igualmente un efecto positivo sobre la estabilidad del tono de color de policarbonato, tal como se describe en el documento JP 2004 217734. También en el documento JP 2008 111047 puede reconocerse de manera análoga una relación entre contenido en azufre en el policarbonato y su tono de color. El estado de la técnica citado no sugiere en modo alguno una reducción del contenido en azufre en bisfenoles para alcanzar mejores colores de los policarbonatos preparados a partir de los mismos. Por el contrario, el experto, con respecto a los procedimientos conocidos por el estado de la técnica, considerará útil un aumento del contenido en azufre en el policarbonato.

Los policarbonatos son aquellos que contienen las unidades estructurales de fórmula general (I):



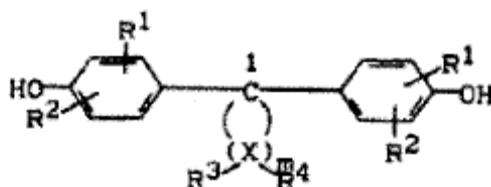
50 en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> independientemente entre sí H, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y

arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, con m igual a 4 o 5, con R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden seleccionarse libremente para cada X e independientemente entre sí H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, con X igual a carbono, en particular policarbonatos, que contienen las unidades estructurales de fórmula general (II)



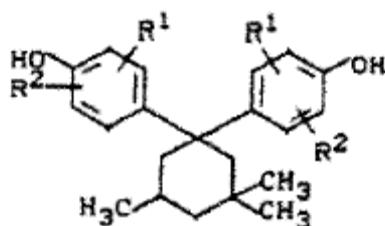
(II)

5 en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tienen el significado indicado para la Fórmula (I), caracterizado porque la composición de policarbonato pura presenta un contenido en azufre inferior a 2,0 ppm, preferentemente inferior a 1,5 ppm, pudiendo determinarse el contenido en azufre por ejemplo mediante un procedimiento de quimioluminiscencia o mediante el procedimiento ICP-MS (*inductively-coupled-plasma mass-spectrometry* o espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente). Estos procedimientos son conocidos para el experto y se describen en  
10 suficiente medida en la bibliografía. Preferentemente, sus cuerpos moldeados, en el estado recién moldeado, presentan un grado de amarilleo, medido mediante el Yellowness-Index (Y.I.) inferior a 2,0, preferentemente inferior a 1,8, y sus cuerpos moldeados después de un envejecimiento en aire caliente a 150 °C a lo largo de un periodo de tiempo de 250 horas un Y.I. inferior a 7,0. Estas propiedades ópticas y térmicas mejoradas se encuentran enana relación directa con el contenido en azufre de los dihidrodidifenilcicloalcanos usados de  
15 fórmula general (Ia):



(Ia)

en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, X y m tienen el significado indicado para la Fórmula (I), en particular los 1,1-bis-(4-hidroxaril)-3,3,5-trimetilciclohexanos usados de fórmula general (IIa):

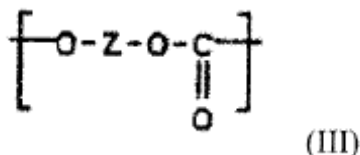


(IIa)

20 en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tienen el significado indicado para la Fórmula (I).

El contenido en azufre de los bisfenoles de fórmulas (Ia) y (IIa) usados para la preparación de los policarbonatos de acuerdo con la invención se encontrará por debajo de 1,5 ppm, preferentemente por debajo de 1,0 ppm. Contenidos en azufre más altos en los bisfenoles tienen una repercusión cada vez más desventajosa sobre el valor de amarillo o la tendencia al amarilleo de los cuerpos moldeados transparentes recién moldeados de los policarbonatos así  
25 preparados. El contenido en azufre de los bisfenoles usados se determina mediante análisis elemental y se refiere a "S" (MM 32 g/mol). El contenido en azufre se refiere tanto a compuestos inorgánicos de azufre como a compuestos orgánicos de azufre, pero principalmente a compuestos orgánicos de azufre, que pueden estar contenidos como componentes secundarios perturbadores en el bisfenol. Tales compuestos de azufre pueden estar presentes o bien de forma inherente en el bisfenol, tal como por ejemplo mediante la síntesis de cocatalizadores que contienen  
30 azufre, o bien pueden estar añadidos como estabilizadores al bisfenol, tal como por ejemplo ditionita de sodio. Los compuestos orgánicos de azufre presentes de forma inherente en los bisfenoles, en cuya síntesis se introducen por ejemplo como cocatalizadores o como otras sustancias extrañas en estos bisfenoles, pueden eliminarse en su mayor parte de acuerdo con la invención mediante procedimientos conocidos de la bibliografía por ejemplo mediante lavado con ácidos o bases adecuados durante el tratamiento de los bisfenoles.

Los policarbonatos pueden ser homopolímeros con una y la misma unidad estructural de repetición de acuerdo con la Fórmula (I) o copolímeros con unidades estructurales de repetición de acuerdo con la Fórmula (I) y con uno o varias unidades estructurales distintas de fórmula general (III):



5 en la que Z representa un resto aromático o alquilaromático.

Homopolímeros son preferentemente aquellos de bisfenoles de fórmula general (IIa), en particular aquellos de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (BPTMC). Copolicarbonatos de acuerdo con la invención son preferentemente aquellos de BPTMC y bisfenol A. El porcentaje molar de BPTMC en el número total de moles de bisfenoles usados puede variar en los policarbonatos de acuerdo con la invención en límites relativamente amplios del 0 al 100 % en moles de BPTMC, pero preferentemente del 2 al 90 % en moles de BPTMC, de manera especialmente preferente del 10 al 80 % en moles de BPTMC y de manera muy especialmente preferente del 30 al 70 % en moles de BPTMC.

Los policarbonatos se preparan a partir de bisfenoles de bajo contenido en azufre generados para este fin. En el caso de los copolicarbonatos son válidos también para los otros bisfenoles usados conjuntamente, que están contenidos en la unidad estructural con la fórmula general (III), las mismas declaraciones con respecto al contenido en azufre expuestas anteriormente. También estos bisfenoles presentarán un contenido en azufre, debido a componentes secundarios indeseados en el bisfenol, inferior a 1,5 ppm y preferentemente inferior a 1,0 ppm.

Los policarbonatos preparados a partir de bisfenoles de bajo contenido en azufre se caracterizan, con respecto a aquellos policarbonatos que se han producido a partir de bisfenoles con contenidos en azufre claramente superiores, por un mejor color propio de los cuerpos moldeados producidos mediante fundición inyectada a partir de estos policarbonatos. Este color propio de los cuerpos moldeados transparentes recién moldeados se caracteriza por un valor de amarillo muy bajo, que se determina mediante el denominado "Yellowness-Index" (Y.I.) según la norma ASTM E313 en placas de fundición inyectada de grosor definido. Todos los datos con respecto al Y.I. de los policarbonatos se refieren a este procedimiento de determinación. Los Y.I. de los policarbonatos se encuentran por debajo de 2,0, preferentemente por debajo de 1,8, y también en el caso individual pueden alcanzarse calidades de policarbonato con valores para Y.I. de 1,10. A este respecto, el contenido en unidades estructurales de fórmula general (I) con respecto a unidades estructurales de fórmula general (III) en el policarbonato puede variar aleatoriamente en límites relativamente amplios. Los policarbonatos con un color propio claro presentan además también una mayor resistencia de este color propio mejorado a una carga de temperatura mayor a lo largo de un tiempo más largo, que en el caso de los no policarbonatos a partir de bisfenoles con mayores contenidos en azufre. Si bien el valor de amarillo aumenta durante un almacenamiento en temperatura más largo de los cuerpos moldeados, pero permanece aún por debajo de valores de 7,0 para el Y.I. a una carga de temperatura a 150 °C en un periodo de tiempo de 250 horas. A este respecto se cuelgan libremente cuerpos moldeados de función inyectada, transparentes, (placas de igual grosor, tal como para la determinación de Y.I.) en una estufa de secado de la empresa Heraeus, se exponen durante 250 horas en aire a presión normal a una temperatura de 150 °C y se retiran después del enfriamiento se hasta temperatura ambiente y se miden con respecto al Y.I. tal como se describió anteriormente. Estas condiciones de ensayo convencionales representan una aproximación muy adecuada a las condiciones prácticas reales. Por tanto, los policarbonatos son preferentemente adecuados para el uso en forma de cuerpos moldeados por extrusión o fundición inyectada transparentes o de color opaco o claro, que están expuestos a una carga de temperatura mayor o que se mantiene durante más tiempo y que no modificarán esencialmente a este respecto su color propio. Tales aplicaciones preferidas pueden ser también placas o láminas, que se producen de acuerdo con un procedimiento de colada a partir de la solución del policarbonato en un disolvente adecuado. Los policarbonatos pueden procesarse o bien de manera termoplástica o a partir de la solución en disolventes adecuados, tal como por ejemplo éteres cíclicos. Son preferentemente de alto peso molecular con pesos moleculares  $M_w$  (promedio en peso del peso molecular, determinado mediante cromatografía en gel de exclusión molecular después de calibración previa con sustancias de calibración de PS o policarbonato) de 10.000 a 300.000 g/mol, preferentemente de 15.000 a 80.000 g/mol y de manera especialmente preferente de 20.000 a 40.000 g/mol.

Los policarbonatos pueden estar ramificados mediante incorporación de monómeros polifuncionales adecuados en la cadena polimérica; como monómeros trifuncionales son adecuados por ejemplo 1,1,1-tris-(p-hidroxifenil)-etano o 1,3,5-tris-(p-hidroxifenil)-benceno como agente de ramificación. Los policarbonatos de acuerdo con la invención pueden tener grupos terminales incorporados de manera dirigida, mediante cuya incorporación puede ajustarse el peso molecular de los policarbonatos en particular en el caso de su preparación en el procedimiento de interfase. Tales grupos terminales se incorporan en el policarbonato mediante monofenoles adecuados, tal como por ejemplo fenol, terc-butil-fenol o isooctilfenol.

55

Los policarbonatos pueden prepararse en solución según procedimientos de interfase habituales o en masa fundida según el procedimiento de transesterificación con aril- o alquil-carbonatos (véase anteriormente, H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Vol. IX, página 33 y siguientes, Interscience Publishers, 1964). El procedimiento de interfase es especialmente adecuado para homo- o copolicarbonatos con

5 altas temperaturas de transición vítrea y/o altos pesos moleculares Mw. El procedimiento de transesterificación es adecuado para policarbonatos de acuerdo con la invención con una fluidez en fundido suficientemente alta con pesos moleculares mayores.

Difenoles adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de policarbonato se describen repetidas veces en el estado de la técnica.

10 Si se prepara un copolicarbonato, entonces se usan, además del componente (Ia) y / o (IIa) también uno o varios compuestos de dihidroxiarilo correspondientes así como disolventes, fosgeno, interruptores de cadena y catalizadores (en el procedimiento de interfase) o compuestos de dihidroxiarilo adicionales y diarilcarbonatos y catalizadores (en el procedimiento de transesterificación en fundido). Difenoles adecuados son por ejemplo hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenilo, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis(hidroxifenil)-cicloalcanos, bis-(hidroxifenil)-sulfuros, bis-(hidroxifenil) éter, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos,  $\alpha, \alpha'$ -bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos, así como sus compuestos alquilados, alquilados en el núcleo y halogenados en el núcleo.

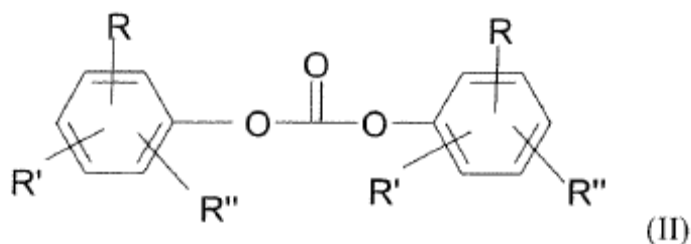
Difenoles preferidos son 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenil-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-fenil-etano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,3-bis-[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno (bisfenol M), 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano,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

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

Estos compuestos de dihidroxiarilo y otros compuestos de dihidroxiarilo adecuados adicionales se describen por ejemplo en el documento DE-A 3 832 396, el documento FR-A1 561 518, en H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, Nueva York 1964, pág. 28 y siguientes; pág.102 y siguientes y en D.G. Legrand, J.T. Bandler, Handbook of Polycarbonates Science and Technology, Marcel Dekker Nueva York 2000, pág. 72 y siguientes.

En el caso de los homopolicarbonatos se usa sólo un difenol, en el caso de los copolicarbonatos se usan varios difenoles, pudiendo estar contaminados, naturalmente, los difenoles usados, como también todos los otros productos químicos y sustancias auxiliares añadidas a la síntesis con las impurezas que proceden de su propia síntesis, manipulación y almacenamiento, aunque es deseable trabajar con materias primas lo más limpias posible.

Los diarilcarbonatos adecuados para la reacción con los compuestos de dihidroxiarilo en la transesterificación en fundido son aquellos de fórmula general (II)



en la que

40 R, R' y R'' son independientemente entre sí iguales o diferentes representan hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>34</sub> lineal o ramificado, alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>34</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>34</sub>, R puede significar también -COO-R''', representando R''' hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>34</sub> lineal o ramificado, alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>34</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>34</sub>.

Diarilcarbonatos preferidos son por ejemplo difenilcarbonato, metilfenil-fenil-carbonatos y di-(metilfenil)-carbonatos, 4-etilfenil-fenil-carbonato, di-(4-etilfenil)-carbonato, 4-n-propilfenil-fenilcarbonato, di-(4-n-propilfenil)-carbonato, 4-iso-propilfenil-fenil-carbonato, di-(4-iso-propilfenil)-carbonato, 4-n-butilfenil-fenil-carbonato, di-(4-n-butilfenil)-carbonato, 4-iso-butilfenil-fenil-carbonato, di-(4-iso-butilfenil)-carbonato, 4-terc-butilfenil-fenil-carbonato, di-(4-terc-butilfenil)-carbonato, 4-n-pentilfenil-fenil-carbonato, di-(4-n-pentilfenil)-carbonato, 4-n-hexilfenil-fenil-carbonato, di-(4-n-hexilfenil)-carbonato, 4-iso-octilfenil-fenil-carbonato, di-(4-iso-octilfenil)-carbonato, 4-n-nonilfenil-fenil-carbonato, di-(4-

5 n-nonilfenil)-carbonato, 4-ciclohexilfenil-fenil-carbonato, di-(4-ciclohexilfenil)-carbonato, 4-(1-metil-1-feniletil)-fenil-fenil-carbonato, di-[4-(1-metil-1-fenil-etil)-fenil]-carbonato, bifenil-4-il-fenil-carbonato, di-(bifenil-4-il)-carbonato, 4-(1-naftil)-fenil-fenil-carbonato, 4-(2-naftil)-fenil-fenil-carbonato, di-[4-(1-naftil)-fenil]-carbonato, di-[4-(2-naftil)fenil]-carbonato, 4-fenoxifenil-fenil-carbonato, di-(4-fenoxifenil)-carbonato, 3-pentadecilfenil-fenil-carbonato, di-(3-pentadecilfenil)-carbonato, 4-tritilfenil-fenil-carbonato, di-(4-tritilfenil)-carbonato, metilsalicilato-fenil-carbonato, di-(metilsalicilato)-carbonato, etilsalicilato-fenil-carbonato, di-(etilsalicilato)-carbonato, n-propilsalicilato-fenil-carbonato, di-(n-propilsalicilato)-carbonato, iso-propilsalicilato-fenil-carbonato, di-(iso-propilsalicilato)-carbonato, n-butilsalicilato-fenil-carbonato, di-(n-butilsalicilato)-carbonato, iso-butilsalicilato-fenil-carbonato, di-(iso-butilsalicilato)-carbonato, terc-butilsalicilato-fenil-carbonato, di-(terc-butilsalicilato)-carbonato, di-(fenilsalicilato)-carbonato y di-(bencilsalicilato)-carbonato.

10 Compuestos de diarilo especialmente preferidos son difenilcarbonato, 4-terc-butilfenil-fenil-carbonato, di-(4-terc-butilfenil)-carbonato, bifenil-4-il-fenil-carbonato, di-(bifenil-4-il)-carbonato, 4-(1-metil-1-feniletil)-fenil-fenil-carbonato, di-[4-(1-metil-1-feniletil)-fenil]-carbonato y di-(metilsalicilato)-carbonato.

Se prefiere muy especialmente difenilcarbonato.

15 Pueden usarse tanto un diarilcarbonato como distintos diarilcarbonatos.

Los diarilcarbonatos pueden usarse también con contenidos residuales de los compuestos de monohidroxiarilo, a partir de los que se preparan. Los contenidos residuales de los compuestos de monohidroxiarilo pueden ascender hasta el 20 % en peso, preferentemente hasta el 10 % en peso, de manera especialmente preferente hasta el 5 % en peso y de manera muy especialmente preferente hasta el 2 % en peso.

20 Con respecto al compuesto de dihidroxiarilo o a los compuestos de dihidroxiarilo se usan en general de 1,02 a 1,30 moles del diarilcarbonato o de los diarilcarbonatos, preferentemente de 1,04 a 1,25 moles, de manera especialmente preferente de 1,045 a 1,22 moles, de manera muy especialmente preferente de 1,05 a 1,20 moles por mol de compuesto de dihidroxiarilo. Pueden usarse también mezclas de los denominados diarilcarbonatos, refiriéndose los datos de moles expuestos anteriormente por mol de compuesto de dihidroxiarilo entonces a la cantidad de sustancia total de la mezcla de los diarilcarbonatos.

25 Los interruptores de cadena monofuncionales necesarios para la regulación del peso molecular, tal como por ejemplo fenol o alquifenoles, en particular fenol, p-terc-butilfenol, iso-octilfenol, cumilfenol, sus ésteres de ácido clorocarbónico o cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos o mezclas de estos interruptores de cadena, se suministran a la reacción o bien con el o los bisfenolatos o también se añaden en cualquier instante de la síntesis, siempre que en la mezcla de reacción estén aún presentes fosgeno o grupos terminales de ácido clorocarbónico o, en el caso de los cloruros de ácido y ésteres de ácido clorocarbónico como interruptores de cadena, siempre que se encuentren disponibles suficientemente grupos terminales fenólicos del polímero que se forma. Preferentemente el o los interruptores de cadena se añaden sin embargo después de la fosgenación en un punto o en un instante en el que ya no hay nada de fosgeno, pero el catalizador no se dosificó aún. Como alternativa, pueden dosificarse también antes del catalizador, junto con el catalizador o en paralelo al catalizador.

30 De igual manera se añaden dado el caso agentes de ramificación o mezclas de agentes de ramificación a la síntesis. Habitualmente se añaden agentes de ramificación sin embargo antes de los interruptores de cadena. Por regla general se usan trisfenoles, tetrafenoles o cloruros de ácido de ácidos tri- o tetracarboxílicos o mezclas de los polifenoles o de los cloruros de ácido. Algunos de los compuestos adecuados como agente de ramificación con tres o más de tres grupos hidroxilo fenólicos son por ejemplo floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hepten-2, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis-(4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano.

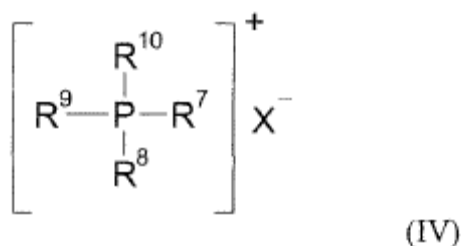
35 Algunos de los otros compuestos trifuncionales son ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido trimésico, cloruro de cianuro y 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

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

40 Los catalizadores usados preferentemente en la síntesis de interfase de policarbonato son aminas terciarias, en particular trietilamina, tributilamina, trioctilamina, N-etilpiperidina, N-metilpiperidina, N-i/n-propilpiperidina, sales de amonio cuaternario tal como hidróxido, cloruro, bromuro, hidrogenosulfato, tetrafluoroborato de tetrabutilamonio, de tributilbencilamonio, de tetraetilamonio, así como los compuestos de fosfonio correspondientes a los compuestos de amonio. Estos compuestos se describen en la bibliografía como catalizadores de interfase típicos, se encuentran comercialmente disponibles y son habituales para el experto. Los catalizadores pueden añadirse individualmente, en mezcla o también juntos y uno tras otro a la síntesis, dado el caso también antes de la fosgenación, se prefieren sin embargo dosificaciones después de la introducción de fosgeno, ya se u se un compuesto de onio o una mezcla de compuestos de onio como catalizadores. En este caso se prefiere una adición antes de la dosificación de fosgeno. La dosificación del catalizador o de los catalizadores puede tener lugar en sustancia, en un disolvente inerte, preferentemente el disolvente de la síntesis de policarbonato o también como solución acuosa, en el caso de las

aminas terciarias entonces como sus sales de amonio con ácidos, preferentemente ácidos minerales, en particular ácido clorhídrico. En el caso del uso de varios catalizadores o la dosificación de cantidades parciales de la cantidad total de catalizador, pueden efectuarse naturalmente también diferentes modos de dosificación en distintos puntos o distintos tiempos. La cantidad total de los catalizadores usados se encuentra en del 0,001 al 10 % en moles con respecto a los moles de bisfenoles usados, preferentemente del 0,01 al 8 % en moles, de manera especialmente preferente del 0,05 al 5 % en moles.

Como catalizadores pueden usarse en el procedimiento de transesterificación en fundido para la preparación de policarbonatos los catalizadores básicos conocidos en la bibliografía, tal como, por ejemplo, hidróxidos y óxidos alcalinos y alcalinotérreos y/o sales de onio, tal como por ejemplo sales de amonio o de fosfonio. Preferentemente, se usan en la síntesis sales de onio, de manera especialmente preferente sales de fosfonio. Tales sales de fosfonio son por ejemplo aquellas de fórmula general (IV)



en el que

$R^{7-10}$  representa restos alquilo  $C_1-C_{10}$ , arilo  $C_6-C_{14}$ , arilalquilo  $C_7-C_{15}$  o cicloalquilo  $C_5-C_6$  iguales o distintos opcionalmente sustituidos, preferentemente representa metilo o arilo  $C_6-C_{14}$ , de manera especialmente preferente metilo o fenilo y

$X^-$  representa un anión seleccionado del grupo de hidróxido, sulfato, hidrogenosulfato, hidrogenocarbonato, carbonato, halogenuro, preferentemente cloruro, y alquilato o arilato de fórmula  $-OR^{11}$ , en el que  $R^{11}$  representa un resto arilo  $C_6-C_{14}$ , arilalquilo  $C_7-C_{15}$  o cicloalquilo  $C_5-C_6$  opcionalmente sustituido, alquilo  $C_1-C_{20}$ , preferentemente fenilo.

Catalizadores especialmente preferidos son cloruro de tetrafenilfosfonio, hidróxido de tetrafenilfosfonio y fenolato de tetrafenilfosfonio, se prefiere muy especialmente fenolato de tetrafenilfosfonio.

Los catalizadores se usan preferentemente en cantidades de  $10^{-8}$  a  $10^{-3}$  mol, de manera especialmente preferente en cantidades de  $10^{-7}$  a  $10^{-4}$  mol, con respecto a un mol de compuesto de dihidroxiarilo.

Pueden usarse opcionalmente también cocatalizadores, para aumentar la velocidad de la policondensación.

Estos pueden ser por ejemplo sales de acción alcalina de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tal como hidróxidos, alcóxidos  $C_1-C_{10}$  y arilóxidos  $C_6-C_{14}$  opcionalmente sustituidos de litio, sodio y potasio, preferentemente hidróxidos, alcóxidos  $C_1-C_{10}$  o arilóxidos  $C_6-C_{14}$  opcionalmente sustituidos de sodio. Se prefieren hidróxido de sodio, fenolato de sodio o la sal de disocío del 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano.

En caso de que se suministren iones de metal alcalino o alcalinotérreo en forma de sus sales, la cantidad de iones alcalinos o alcalinotérreos, determinada por ejemplo mediante espectroscopía de absorción atómica, a de 1 a 500 ppb, preferentemente de 5 a 300 ppb y con la mayor preferencia de 5 a 200 ppb, con respecto al policarbonato que va a formarse. En formas de realización preferidas del procedimiento de acuerdo con la invención no se usa, sin embargo, ninguna sal alcalina.

La realización de la síntesis de policarbonato puede producirse de manera continua o discontinua. La reacción puede tener lugar por lo tanto en tanques agitadores, reactores tubulares, reactores de bombeo o cascadas de tanques agitadores o combinaciones de los mismos. A este respecto, mediante el uso de las unidades de mezclado ya mencionadas puede garantizarse que la fase acuosa y la fase orgánica sólo se separen en la medida de lo posible, cuando ha reaccionado la mezcla de síntesis, es decir, ya no contiene nada de cloro saponificable de fosgeno o ésteres de ácido clorocarbónico.

Después de la introducción del fosgeno en el procedimiento de interfase puede ser ventajoso, un cierto tiempo, añadir la fase orgánica y la fase acuosa, antes de añadirse opcionalmente agentes de ramificación, siempre que éste no se dosifique junto con el bisfenolato, interruptores de cadena y catalizador. Un tiempo de reacción posterior de este tipo puede ser ventajoso después de cada dosificación. Estos tiempos de agitación posterior se encuentran en de 10 segundos a 60 minutos, preferentemente de 30 segundos a 40 minutos, de manera especialmente preferente de 1 a 15 minutos.

La fase orgánica puede componerse de un disolvente o mezclas de varios disolventes. Disolventes adecuados son hidrocarburos clorados (alifáticos y/o aromáticos), preferentemente diclorometano, tricloroetileno, 1,1,1-tricloroetano,

1,1,2-tricloroetano y clorobenceno y sus mezclas. Sin embargo pueden usarse también hidrocarburos aromáticos tal como benceno, tolueno, m/p/o-xileno o éteres aromáticos tal como anisol solo, en mezcla con o además de hidrocarburos clorados. Otra forma de realización de la síntesis usa disolventes que no disuelven policarbonato, sino que sólo lo hinchan. Pueden usarse por lo tanto también no disolventes para policarbonato en combinación con disolventes. A este respecto, pueden usarse como disolvente también en la fase acuosa, disolventes solubles tal como tetrahidrofurano, 1,3/1,4-dioxano o 1,3-dioxolano, cuando el componente de disolvente forma la segunda fase orgánica.

La mezcla de reacción de al menos dos fases, que ha reaccionado, que contiene como máximo aún trazas (< 2 ppm) de ésteres de ácido clorocarbónico se deja reposar para la separación de fases. La fase alcalina acuosa se conduce eventualmente completa o parcialmente de vuelta a la síntesis de policarbonato como fase acuosa o también se suministra al tratamiento de aguas de desecho, donde se separan y recirculan porcentajes de disolvente y de catalizador. En otra variante del tratamiento se separan después de la separación de las impurezas orgánicas, en particular de disolventes y restos poliméricos, y opcionalmente después del ajuste de un valor de pH determinado, por ejemplo mediante adición de hidróxido de sodio, se separa la sal que puede suministrarse por ejemplo a la electrolisis de cloro-álcali, mientras que la fase acuosa se suministra opcionalmente de nuevo a la síntesis.

La fase orgánica, que contiene policarbonato puede purificarse ahora de todas las contaminaciones de tipo alcalino, iónico o catalítico. La fase orgánica contiene también después de uno o varios procesos de deposición, aún porcentajes de la fase alcalina acuosa en gotas finas así como el catalizador, por regla general, una amina terciaria. Los procesos de deposición pueden soportarse opcionalmente porque la fase orgánica atraviesa tanques de deposición, tanques agitadores, coalescedores o separadores o combinaciones de los mismos, pudiendo dosificarse opcionalmente agua en cada etapa de separación o en algunas etapas de separación en determinadas circunstancias con el uso de unidades de mezclado activas o pasivas.

Después de esta separación gruesa de la fase acuosa, alcalina, se lava la fase orgánica una o varias veces con ácidos diluidos, ácidos minerales, carboxílicos, hidroxycarboxílicos y / o ácidos sulfónicos. Se prefieren ácidos minerales acuosos, en particular ácido clorhídrico, ácido fosforoso y ácido fosfórico o mezclas de estos ácidos. La concentración de estos ácidos se encontrará en el intervalo del 0,001 al 50 % en peso, preferentemente del 0,01 al 5 % en peso.

Además, se lava repetidamente la fase orgánica con agua desalada o destilada. La separación de la fase orgánica, dispersada opcionalmente con partes de la fase acuosa, después de las etapas de lavado individuales, se produce por medio de tanques de deposición, tanques agitadores, coalescedores o separadores o combinaciones de los mismos, pudiendo dosificarse el agua de lavado entre las etapas de lavado opcionalmente con el uso de unidades de mezclado activas o pasivas.

Entre estas etapas de lavado o también después de los lavados pueden añadirse opcionalmente ácidos, preferentemente disueltos en el disolvente, en el que se basa la solución polimérica. Preferentemente se usan en este caso gas cloruro de hidrógeno y ácido fosfórico o ácido fosforoso, que pueden usarse opcionalmente también como mezclas.

Ácidos dicarboxílicos adecuados para la preparación de los poliéstercarbonatos son por ejemplo ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido terc-butilisoftálico, ácido 3,3'-difenildicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido 4,4'-benzofenondicarboxílico, ácido 3,4'-benzofenondicarboxílico, ácido 4,4'-difenil-éterdicarboxílico, ácido 4,4'-difenilsulfondicarboxílico, 2,2-bis-(4-carboxifenil)-propano, ácido trimetil-3-fenilindan-4,5'-dicarboxílico.

De los ácidos dicarboxílicos aromáticos se usan de manera especialmente preferente el ácido tereftálico y/o ácido isoftálico.

Los derivados de los ácidos dicarboxílicos son los dihalogenuros de ácido dicarboxílico y los ésteres dialquílicos de ácido dicarboxílico, en particular los dicloruros de ácido dicarboxílico y los éteres dimetilílicos de ácido dicarboxílico.

La sustitución de los grupos carbonato por los grupos éster de ácido dicarboxílico aromáticos tiene lugar esencialmente de manera estequiométrica y también cuantitativa, de modo que la relación molar del componente de reacción se recobra también en el poliéstercarbonato acabado. La incorporación de los grupos éster de ácido dicarboxílico aromáticos puede tener lugar tanto estadísticamente como por bloques.

**Alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>** representa en el contexto de la invención por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, **alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>** representa además por ejemplo 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, **alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>** representa además por ejemplo n-heptilo y n-octilo, pinaquilo, adamantilo, los isómeros mentilos, n-nonilo, n-decilo, **alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>34</sub>** representa además por ejemplo n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo. Esto mismo es válido para el resto alquilo correspondiente por ejemplo en restos aralquilo o alquilarilo, alquilfenilo o alquilcarbonilo. Restos alquilenos en los restos hidroxialquilo o aralquilo o alquilarilo correspondientes representan por ejemplo los restos alquilenos



correspondientes a los restos alquilo anteriores.

**Arilo** representa un resto aromático carbocíclico con 6 a 34 átomos de carbono estructurales. Esto mismo es válido para la parte aromática de un resto arilalquilo, también denominado resto aralquilo, así como constituyentes arilo de grupos complejos, tal como por ejemplo restos arilcarbonilo.

- 5 Ejemplos de **arilo C<sub>6</sub>-C<sub>34</sub>** son fenilo, o-, p-, m-tolilo, naftilo, fenantrenilo, antraceno o fluorenilo.

**Arilalquilo** o **aralquilo** significa en cada caso independientemente un resto alquilo lineal, cíclico, ramificado o no ramificado de acuerdo con la definición anterior, que puede estar monosustituido, polisustituido o completamente sustituido con restos arilo de acuerdo con la definición anterior.

Las enumeraciones anteriores han de entenderse a modo de ejemplo y no como limitación.

- 10 Los policarbonatos pueden contener adicionalmente aditivos habituales, tal como por ejemplo agentes de desmoldeo, agentes auxiliares de flujo, estabilizadores térmicos, absorbedores UV y/o IR, agentes protectores contra la llama, colorantes y materiales de relleno, así como otros polímeros, en cantidades de 0 a 5 partes en peso, preferentemente de 0 a 2,5 partes en peso, de manera especialmente preferente de 0 a 1 partes en peso (en cada caso con respecto a la suma de las partes en peso de los componentes de policarbonato).

- 15 A las composiciones pueden añadirse también los aditivos habituales para estos materiales termoplásticos tal como materiales de relleno, estabilizadores UV, estabilizadores IR, estabilizadores térmicos, antiestáticos y pigmentos, agentes colorantes en las cantidades habituales; opcionalmente pueden mejorarse el comportamiento de desmoldeo, el comportamiento de flujo y/o la resistencia a la llama aún mediante la adición de agentes de desmoldeo externos, agentes de flujo, y/o agentes protectores contra la llama (por ejemplo alquil- y arilfosfitos, fosfatos, fosfanos, ésteres de ácido carboxílico de bajo punto molecular, compuestos de halógeno, sales, creta, harina de cuarzo, fibras de vidrio y de carbono, pigmentos y su combinación. Tales compuestos se describen por ejemplo en el documento WO 99/55772, páginas 15 - 25, y en "Plastics Additives", R. Gächter y H. Müller, Hanser Publishers 1983.
- 20

- 25 Los agentes de desmoldeo añadidos opcionalmente a las composiciones se seleccionan preferentemente del grupo que comprende tetraestearato de pentaeritritol, monoestearato de glicerol, ésteres de ácido graso de cadena larga, tal como por ejemplo estearato de estearilo y estearato de propanodiol así como sus mezclas. Los agentes de desmoldeo se usan en cantidades del 0,05 % en peso al 2,0 % en peso con respecto a la masa de moldeo, preferentemente en cantidades del 0,1 % en peso al 1,0 % en peso, de manera especialmente preferente en cantidades del 0,15 % en peso al 0,60 % en peso y de manera muy especialmente preferente en cantidades del 0,2 % en peso al 0,5 % en peso con respecto a la masa de moldeo.
- 30

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

Antioxidantes o estabilizadores térmicos adecuados son por ejemplo:

- 35 Monofenoles alquilados, alquiltimetilfenoles, hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, tocoferoles, tioidifenil éteres hidroxilados, alquilidibisfenoles, compuestos de O-, N- y S-bencilo, malonatos hidroxibencilados, compuestos de hidroxibencilo aromáticos, compuestos de triazina, acilaminofenoles, ésteres de ácido  $\beta$ -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propiónico, ésteres de ácido  $\beta$ -(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)-propiónico, ésteres de  $\beta$ -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)-propiónico, ésteres de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilacético, amidas de  $\beta$ -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propiónico, antioxidantes secundarios, tiosinergistas, adecuados, fosfitos y fosfonitos,
- 40 benzofuranonas e indolinonas.

Se prefieren fosfinas orgánicas (por ejemplo trifenilfosfina), fosfitos, fosfonatos y fosfatos (por ejemplo fosfato de triisooctilo, TOF), en la mayoría de los casos aquellos en los que los restos orgánicos se componen completa o parcialmente de restos aromáticos opcionalmente sustituidos.

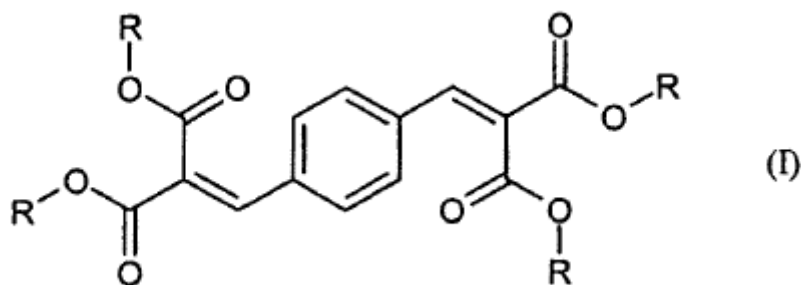
- 45 Como agente de complejación para metales pesados y para la neutralización de trazas de álcali son adecuados ácidos o/m fosfóricos, fosfatos o fosfitos completa o parcialmente esterificados.

- Como agente fotoprotector (absorbedor UV) son adecuados 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazoles, 2-hidroxibenzofenonas, ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos, acrilatos, aminas con impedimento estérico, oxamidas así como 2-(hidroxifenil)-1,3,5-triazinas o hidroxialcoxifenilo sustituido, 1,3,5-triazoles, se prefieren benzotriazoles sustituidos tal como por ejemplo 2-(2'-hidroxi-5'-metil-fenil)-benzotriazoles, 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-t-butil-fenil)-benzotriazoles, 2-(2'-hidroxi-3'-terc-butil-5'-metil-fenil)-5-clorobenzotriazoles, 2-(2'-hidroxi-3',5'-terc-butil-fenil)-5-clorobenzotriazoles, 2-(2'-hidroxi-5'-terc-octilfenil)-benzotriazoles, 2-(2'-hidroxi-3',5'-di-terc-amil-fenil)-benzotriazoles, 2-[2'-hidroxi-3'-(3",4",5",6"-tetrahidroftalimido-etil)-5'-metilfenil]-benzotriazoles y 2,2'-metilbis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-(2H-benzotriazol-2-il)-fenol].
- 50

Como estabilizadores UV son además adecuados los seleccionados del grupo que comprende benzotriazoles (por ejemplo Tinuvine de la empresa Ciba), Triazine CGX-06 de la empresa Ciba), benzofenonas (Uvinule de la empresa BASF), cianacrilatos (Uvinule de la empresa BASF), éster de ácido cinámico y ixalanilidas así como mezclas de estos estabilizadores UV.

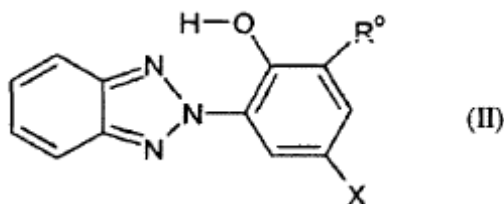
5 Ejemplos de absorbedores UV adecuados son:

a) ésteres masónicos de Fórmula (I):



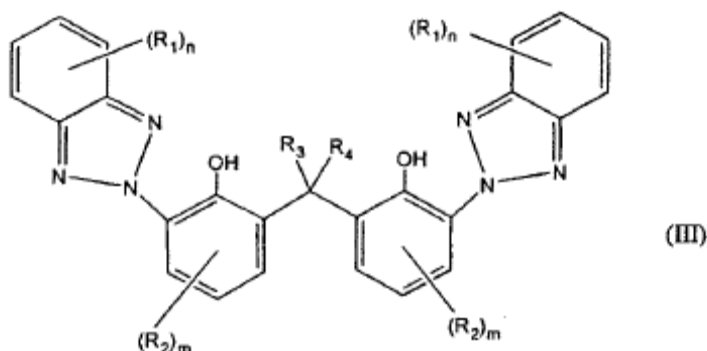
en la que R significa alquilo. Preferentemente R representa alquilo C1-C6, en particular representa alquilo C1-C4 y de manera especialmente preferente representa etilo.

10 b) Derivados de benzotriazol según la Fórmula (II):



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

15 c) Derivados de benzotriazol dímeros según la Fórmula (III):



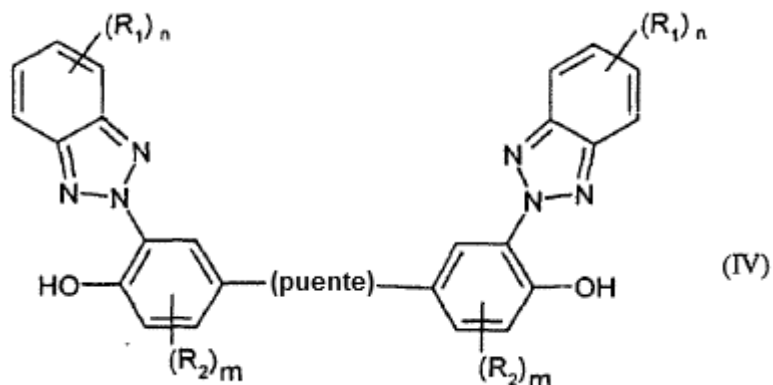
En la Fórmula (III) R1 y R2 son iguales o distintos y significan H, halógeno, alquilo C1-C10, cicloalquilo C5-C10, aralquilo C7-C13, arilo C6-C14, -OR5 o -(CO)-O-R5 con R5 = H o alquilo C1-C4.

20 En la Fórmula (III) R3 y R4 son así mismo iguales o distintos y significan H, alquilo C1-C4, cicloalquilo C5-C6, bencilo o arilo C6-C14.

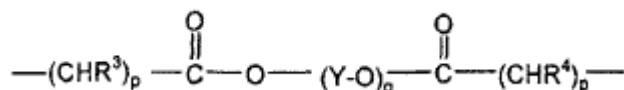
En la Fórmula (III) m significa 1, 2 o 3 y n significa 1, 2, 3 o 4.

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

d) Derivados de benzotriazol dímeros según la Fórmula (IV):

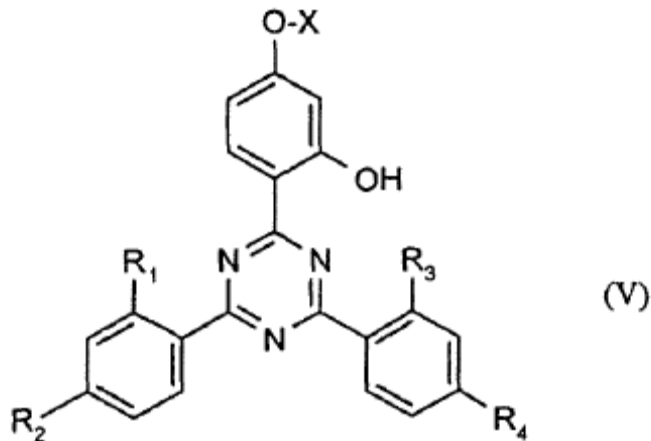


en la que el puente



5 significa, R, R, m y n tienen el significado mencionado para la Fórmula (III), 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 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, o CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>- y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> tienen el significado mencionado para la Fórmula (III).  
Se prefiere a este respecto Tinuvin® 840 con R<sub>1</sub> = H; n = 4; R<sub>2</sub> = terc-butilo; m = 1; R<sub>2</sub> está colocado en posición orto con respecto al grupo OH; R<sub>3</sub> = R<sub>4</sub> = H; p = 2; Y = -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-; q = 1

10 e) Derivados de triazina según la Fórmula (V):

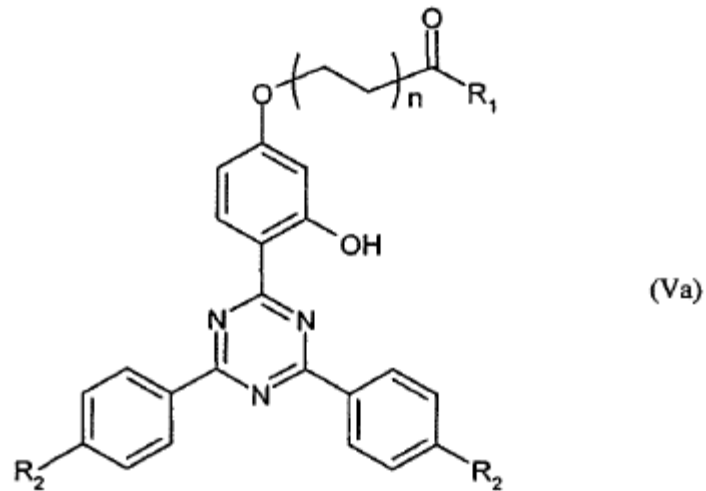


en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> son iguales o distintos y son H, alquilo, arilo, CN o halógeno y X es igual a alquilo, preferentemente iso-octilo.

Se prefiere a este respecto Tinuvin® 1577 con R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = R<sub>4</sub> = H; X = hexilo así como Cyasorb® UV-1 164 con R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = R<sub>4</sub> = metilo; X octilo

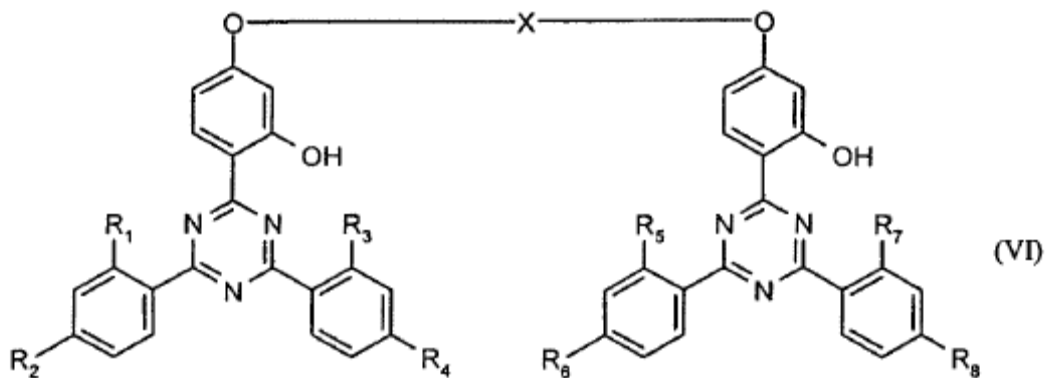
15

f) Derivados de triazina de la siguiente Fórmula (Va):



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.

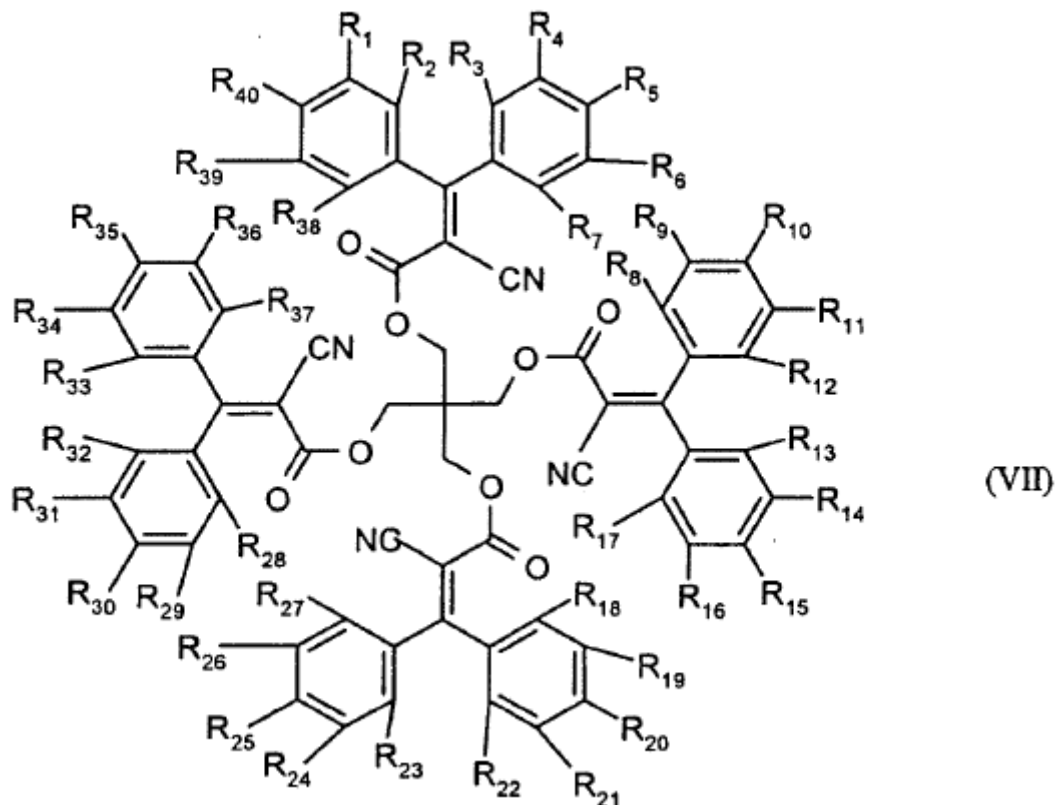
g) Derivados de triazina dímeros de Fórmula (VI):



5

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, preferentemente metilideno o  $-(CH_2-CH_2-O)_n-C(=O)-$  y n representa 1 a 10, preferentemente 1 a 5, en particular 1 a 3.

h) Diarilcianoacrilatos de Fórmula (VII):



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.

- 5 Estabilizadores UV especialmente preferidos para las masas de moldeo de acuerdo con la invención son compuestos del grupo que se compone de de los benzotriazoles (b) y benzotriazoles dímeros (c y d), los ésteres masónicos (a) y los cianoacrilatos (h) así como mezclas de estos compuestos.

Los estabilizadores UV se usan en cantidades del 0,01 % en peso al 15,00 % en peso con respecto a la masa de moldeo, preferentemente en cantidades del 0,05 % en peso al 1,00 % en peso, de manera especialmente preferente en cantidades del 0,08 % en peso al 0,5 % en peso y de manera muy especialmente preferente en cantidades del 0,1 % en peso al 0,4 % en peso con respecto a la composición total.

10 Polipropilenglicoles solos o en combinación con por ejemplo sulfonas o sulfonamidas como estabilizadores pueden usarse contra el daño por rayos gamma.

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

Aditivos retardantes de la llama adecuados son ésteres de fosfato, es decir trifenilfosfato, éster de ácido resorcindifosfórico, compuestos que contienen bromo, tal como ésteres de ácido fosfórico bromados, oligocarbonatos y policarbonatos bromados, así como preferentemente sales de ácidos sulfónicos orgánicos fluorados.

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

25 Además pueden añadirse agentes colorantes, tal como colorantes orgánicos o pigmentos inorgánicos, absorbedores IR, individualmente, en mezcla o también en combinación con estabilizadores, fibras de vidrio, esferas (huecas) de vidrio, materiales de relleno inorgánicos.

Preferentes, especialmente preferentes o muy especialmente preferentes son formas de realización que hacen uso de los parámetros, compuestos, definiciones y explicaciones preferentes, especialmente preferentes o muy

especialmente preferentes o, preferentemente etc.

Las definiciones, parámetros, compuestos y explicaciones expuestos en la descripción en general o expuestos en intervalos preferidos pueden combinarse sin embargo entre sí, es decir, de forma aleatoria entre los intervalos respectivos e intervalos preferidos.

- 5 La composiciones de policarbonato se preparan preferentemente mediante combinación, por ejemplo por medio de una prensa extrusora de varios árboles.

Los materiales de moldeo termoplásticos se producen mezclándose los constituyentes respectivos de manera conocida y combinándose en fundido y extruyéndose en fundido a temperaturas de 240 °C a 300 °C en equipos habituales tal como amasadoras internas, prensas extrusoras y tornillos sin fin de doble árbol.

- 10 El mezclado de los constituyentes individuales puede tener lugar de manera conocida tanto sucesivamente como simultáneamente.

Son así mismo objeto de la invención procedimientos para la producción de los materiales de moldeo y el uso de los materiales de moldeo para la producción de cuerpos moldeados así como las piezas moldeadas en sí.

- 15 Los materiales de moldeo pueden usarse para la producción de cuerpos moldeados de cualquier tipo. Estos pueden producirse mediante fundición inyectada, extrusión y procedimientos de moldeo por soplado. Una forma adicional de procesamiento es la producción de cuerpos moldeados mediante embutición profunda a partir de placas o láminas producidas previamente.

- 20 Las composiciones de policarbonato, opcionalmente en mezcla con otros materiales termoplásticos y/o aditivos habituales, pueden usarse procesados formando cualquier cuerpo moldeados/producto extruido en todas partes donde ya se utilicen policarbonatos, poliéstercarbonatos y poliésteres conocidos. Debido a su perfil de propiedades son adecuados en particular como materiales para la fundición inyectada de piezas moldeadas más grandes, por ejemplo parabrisas. Mediante la baja absorción de agua y la estabilidad dimensional mejorada relacionada con ello, son adecuados también especialmente como materiales de sustrato para medios de almacenamiento de datos ópticos tal como por ejemplo CD, CD-R, DVD, DVD-R, disco Blu-ray o *Advanced Optical Disc* (AOD), pero también
- 25 pueden usarse por ejemplo como láminas en el sector eléctrico, como piezas moldeadas en la construcción de automóviles, allí en particular para carcasas de faros y lámparas, para cristales distribuidores y cubiertas de lámparas y como placas para cubriciones en el sector de seguridad.

- 30 Aplicaciones preferidas para los policarbonatos son cuerpos moldeados por fundición inyectada, productos extruidos tal como por ejemplo placas, láminas, perfiles, productos semiacabados, además láminas coladas a partir de policarbonatos de alto peso molecular, así como preparaciones a partir de soluciones de los policarbonatos de acuerdo con la invención para sectores de uso con altos requisitos en cuanto a la resistencia a altas temperaturas de las piezas moldeadas. Aplicaciones especialmente preferidas son aquellas en una realización transparente, traslúcida u opaca, así como en coloraciones claras, en las que son de especial importancia el color propio y la transmisión de la luz.

- 35 En el contexto de la presente invención se entienden por ppm, siempre que no se indique lo contrario, partes en peso.

Los siguientes ejemplos explicarán la invención, sin limitarla al alcance de los ejemplos.

### Ejemplos

Determinación del contenido en azufre:

- 40 El contenido en azufre se determinó mediante un procedimiento de quimioluminiscencia conocido por el experto.

### Ejemplos 1-3 (de acuerdo con la invención)

(Preparación de copolicarbonatos con un 44 % en peso de BP-TMC y un 56 % en peso de BPA)

- 45 La reacción de los bisfenoles con fosgeno se lleva a cabo de acuerdo con el procedimiento de interfase conocido en una combinación de aparatos de reactor de recirculación y reactor tubular. Un reactor de recirculación se compone a este respecto de un circuito de recirculación, una bomba para la recirculación de la emulsión de reacción, opcionalmente puntos de dosificación configurados como mezcladora para fase orgánica (disolvente que contiene fosgeno) y fase acuosa (hidróxido alcalino y componente de difenol), un intercambiador de calor así como un tanque de permanencia, que está equipado en paralelo con una posibilidad de extracción para la extracción continua de una corriente parcial. Un reactor tubular se compone a este respecto de tubos de mezclado y de permanencia y está
- 50 conectado al reactor de recirculación aguas abajo por detrás del punto de extracción.

En un reactor de recirculación se dosifican antes de la bomba a través de una pieza en T 10.000 kg/h de una solución alcalina de bisfenol A en hidróxido de sodio diluido, que contiene el 14,9 % en peso de BPA con un exceso

de OH del 0,17 % en peso, y 8.191 kg/h de una solución alcalina de bisfenol-TMC [1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano] en hidróxido de sodio diluido, que contiene el 14,3 % en peso de BP-TMC con un exceso de OH del 0,22 % en peso. A través de una pieza en T adicional se añaden 1.285 kg/h de fosgeno, disueltos en 17.760 kg/h de disolvente, que se compone del 50 % en peso de cloruro de metileno y el 50 % en peso de monoclorobenceno.

5 Para mantener la basicidad se dosifican en una pieza en T adicional que sigue la dirección de flujo 510 kg/h de un hidróxido de sodio al 50 % y la mezcla de reacción se conduce a través del intercambiador de calor y el recipiente de permanencia de vuelta a la bomba, dosificándose las corrientes de sustancia mencionadas anteriormente.

La temperatura asciende a 38 °C.

10 Una cantidad parcial de la emulsión, que es tan grande como la suma de las materias primas que van a fluir, se conduce delante de los puntos de dosificación para BPA y fosgeno desde el recipiente de permanencia de una bomba adicional y se bombea por un reactor tubular. A esta corriente se dosifican 327 kg/h de un hidróxido de sodio al 50 %, así como 40,1 kg/h de una masa fundida de fenol puro como interruptor de cadena. Después de un tiempo de permanencia de aproximadamente 10 min se dosifican 357 kg/h de una solución al 7 % en peso de N-etilpiperidina en una mezcla de disolventes (50 partes en peso de cloruro de metileno y 50 partes en peso de monoclorobenceno) y se bombea la emulsión por medio de una bomba adicional a través de un reactor tubular adicional.

20 Después de un tiempo de permanencia de 10 min más se separa la emulsión de reacción en un recipiente de separación en fase acuosa y fase orgánica y la fase de disolvente orgánica que contiene el policarbonato se lava de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo mediante técnica de centrifuga, con ácidos minerales diluidos y a continuación con agua desmineralizada de manera libre de electrolitos. La solución de policarbonato puede liberarse del disolvente de acuerdo con procedimientos habituales. O bien mediante procedimientos de secado por pulverización con el uso de cloruro de metileno como único disolvente o bien como en este caso mediante concentración en instalaciones de evaporación y posterior desgasificación residual en una prensa extrusora de evaporación. Las barras de masa fundida de policarbonato que salen allí pueden convertirse o bien mediante  
25 granulación subacuática o bien mediante granulación continua en la forma de granulado, a partir de la que se procesan de manera termoplástica.

Los ejemplos 1, 2 y 3 son en cada caso distintas cargas de los mismos policarbonatos.

#### **Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención)**

(Preparación de un copolicarbonato con un 67 % en peso de BP-TMC y un 33 % en peso de BPA)

30 La reacción de los bisfenoles con fosgeno se lleva a cabo en la misma configuración de instalación que se describe en los Ejemplos 1-3.

35 En un reactor de recirculación se dosifican delante de la bomba a través de una pieza en T 10.000 kg/h de una solución alcalina de bisfenol A en hidróxido de sodio diluido, que contiene el 14,9 % en peso de BPA con un exceso de OH del 0,17 % en peso, y 20.991 kg/h de una solución alcalina de bisfenol-TMC [1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano] en hidróxido de sodio diluido, que contiene el 14,3 % en peso de BP-TMC con un exceso de OH del 0,22 % en peso. A través de una pieza en T adicional se añaden 2.077 kg/h de fosgeno, disuelto en 31.380 kg/h de disolvente, que se compone del 50 % en peso de cloruro de metileno y el 50 % en peso de monoclorobenceno. Para mantener la alcalinidad se dosifican en una pieza en T adicional que sigue la dirección de flujo 832 kg/h de un hidróxido de sodio al 50 % y la mezcla de reacción se conduce a través del intercambiador de calor y el recipiente de  
40 permanencia de vuelta a la bomba, dosificándose las corrientes de sustancia mencionadas anteriormente.

La temperatura asciende a 38 °C.

45 Una cantidad parcial de la emulsión, que es tan grande como la suma de las materias primas que van a fluir, se conduce delante de los puntos de dosificación para BPA y fosgeno desde el recipiente de permanencia de una bomba adicional y se bombea por un reactor tubular. A esta corriente se dosifican 531 kg/h de un hidróxido de sodio al 50 %, así como 61,0 kg/h de una masa fundida de fenol puro como interruptores de cadena. Después de un tiempo de permanencia de aproximadamente 10 min se dosifican 651 kg/h de una solución al 7 % en peso de N-etilpiperidina en una mezcla de disolventes (50 partes en peso de cloruro de metileno y 50 partes en peso de monoclorobenceno) y se bombea la emulsión por medio de una bomba adicional a través de un reactor tubular adicional.

50 Después de un tiempo de permanencia de 10 min más se separa la emulsión de reacción en un recipiente de separación en fase acuosa y fase orgánica y se procesa adicionalmente la fase de disolvente orgánica que contiene el policarbonato tal como se describe en los Ejemplos 1-3.

**Ejemplos comparativos 5-7**

(Preparación de BPA-copolicarbonatos con un 42 % en peso de BP-TMC con contenido en azufre de 1,58 ppm)

La preparación de estos copolicarbonatos se produce de la manera que se describe en los Ejemplos 1-3, adaptando las corrientes de cantidades para BPA y BP-TMC.

- 5 Los Ejemplos comparativos 5, 6 y 7 son en cada caso cargas distintas del mismo policarbonato.

**Ejemplos comparativos 8-10**

(Preparación de BPA-copolicarbonatos con un 41 % en peso de BP-TMC con contenido en azufre de 2,00 ppm)

La preparación de estos copolicarbonatos se produce de la manera que se describe en los Ejemplos 1-3, adaptando las corrientes de cantidades para BPA y BP-TMC.

- 10 Ejemplos comparativos 8, 9 y 10 son en cada caso cargas distintas del mismo policarbonato.

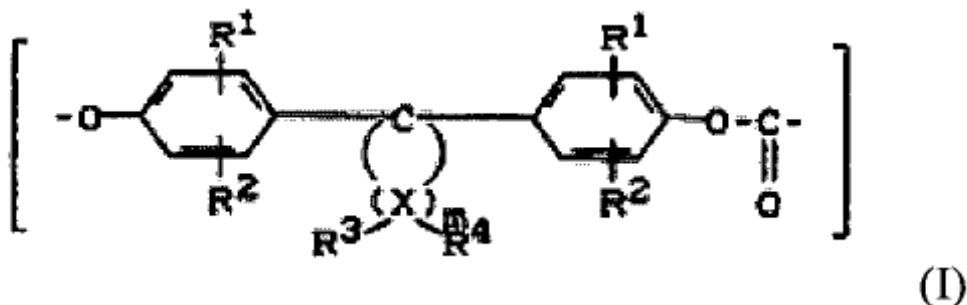
La **Tabla 1** contiene los resultados de medición de las determinaciones de Y.I., así como composición y contenido en azufre de todos los Ejemplos:

<b>Tabla 1: Copolicarbonatos de BP-TMC y BPA</b>										
Ejemplo	1	2	3	4	5*	6*	7*	8*	9*	10*
Porcentaje de BP-TMC [%]	44	44	44	67	42	42	42	41	41	41
Contenido en azufre en el BP-TMC [ppm]	0,87	0,87	0,87	0,87	1,58	1,58	1,58	2,00	2,00	2,00
YI, recién moldeado	1,28	1,28	1,40	1,34	3,50	4,00	3,40	3,70	3,70	4,40
YI, 250 h a 150 °C	3,87	3,15	5,31	4,24	8,40	8,80	7,00	7,40	9,70	10,40
* : Ejemplo comparativo										



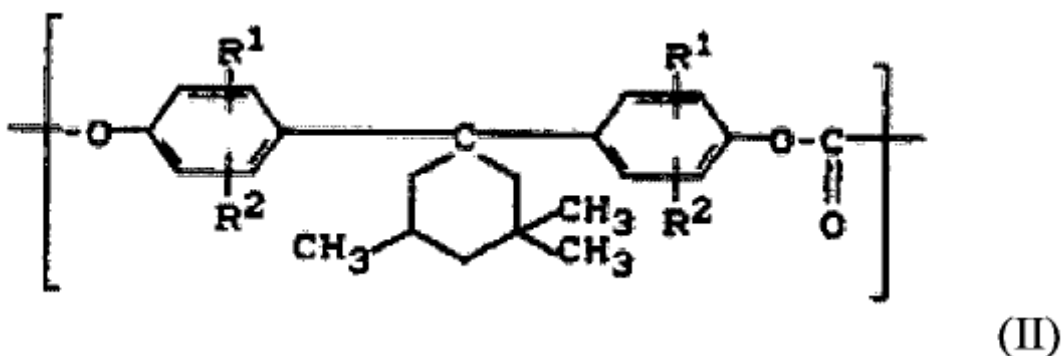
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de policarbonatos que contienen unidades estructurales de fórmula general (I):



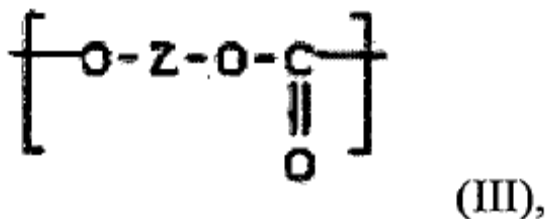
5 con R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> independientemente entre sí H, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, con m igual a 4 o 5, con R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> que pueden seleccionarse libremente para cada X y son independientemente entre sí H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, con X igual a carbono, de acuerdo con el procedimiento de interfase o el procedimiento de transesterificación en fundido, **caracterizado porque** los bisfenoles usados para la preparación del policarbonato presentan un contenido en azufre inferior a 1,5 ppm.

10 2. Procedimiento para la preparación de policarbonatos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los policarbonatos presentan unidades estructurales de fórmula general (II),



en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> tienen el significado indicado para la Fórmula (I).

15 3. Procedimiento para la preparación de policarbonatos de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** los policarbonatos contienen adicionalmente difenoles de Fórmula (III)



en la que Z representa un resto aromático o alquilaromático.

20 4. Procedimiento para la preparación de policarbonatos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** los policarbonatos son copolímeros de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (BPTMC) y bisfenol A en el porcentaje molar de BPTMC en el número total de moles de bisfenoles usados del 2 al 90 % en moles de BPTMC.

5. Procedimiento para la preparación de policarbonatos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** los bisfenoles usados para la preparación presentan un contenido en azufre inferior a 1,0 ppm.