

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 545 230**

51 Int. Cl.:

C08G 64/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2009 E 09745509 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2015 EP 2285865**

54 Título: **Alquilfenol para ajustar el peso molecular y copolicarbonato con propiedades mejoradas**

30 Prioridad:

15.05.2008 DE 102008023800

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

09.09.2015

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)**

**Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**HEUER, HELMUT-WERNER y
WEHRMANN, ROLF**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 545 230 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

Alquilfenol para ajustar el peso molecular y copolicarbonato con propiedades mejoradas

5 La invención se refiere a copolicarbonatos con una distribución del peso molecular estrecha, así como a composiciones de estos copolicarbonatos con aditivos seleccionados del grupo de los termoestabilizantes y los agentes de desmoldeo, a su uso para la fabricación de piezas moldeadas y a las piezas moldeadas que pueden obtenerse a partir de los mismos, así como al uso de alquilfenoles para ajustar el peso molecular de copolicarbonatos.

10 Los copolicarbonatos pertenecen al grupo de los termoplásticos técnicos. Se usan en múltiples aplicaciones en los sectores eléctrico y electrónico, como material de carcasa de lámparas y en aplicaciones en las que se precisan propiedades térmicas y mecánicas particulares, por ejemplo secadores de pelo, aplicaciones en el sector del automóvil, cubiertas de plástico, vidrios de dispersión o elementos conductores de la luz, así como en cubiertas de lámparas o engarces de lámparas.

15 En estas aplicaciones son totalmente necesarias, prácticamente siempre, una buenas propiedades térmicas y mecánicas tales como temperatura Vicat (resistencia a la deformación por calor) y temperatura de transición vítrea. Para lograr una resistencia a la deformación por calor aumentada se debe recurrir a bisfenoles especiales, que son costosos de sintetizar y, por lo tanto, también caros.

20 Se sabe que estas propiedades, en polímeros, dependen del peso molecular. En general, aumentan con un peso molecular creciente y se acercan a un valor límite. A este respecto, no solo el peso molecular mismo tiene importancia, sino el índice de heterogeneidad molecular $IP = (M_w/M_n)-1$, dado que una heterogeneidad elevada repercute negativamente sobre las propiedades térmicas y mecánicas de los copolicarbonatos. Además, el peso molecular tiene una influencia directa sobre la viscosidad (viscosidad de la solución y viscosidad del material fundido) y, con ello, sobre la fluidez de una masa fundida polimérica a una temperatura de procesamiento dada. No obstante, los productos de alto peso molecular fluyen peor y se pueden procesar solo, por lo tanto, con tiempos de ciclo claramente reducidos. Para satisfacer también en caso de un peso molecular reducido la resistencia mecánica y la resistencia contra la deformación por calor necesarias, esta vía, por lo tanto, no resulta practicable. Además, se sabe que los compuestos y los oligómeros de bajo peso molecular repercuten negativamente sobre las propiedades térmicas y mecánicas de los copolicarbonatos.

30 Los alquilfenoles, en particular el p-terc-butilfenol (en adelante se denomina de forma simplificada BUP), son conocidos como interruptores de cadena para la preparación de policarbonato por los documentos WO 01/51541, EP-A 1.249.463 y WO 2004/063249). Los documentos citados no describen, sin embargo, ni policarbonatos con una distribución del peso molecular definida ni el uso de alquilfenoles para la preparación de policarbonato con una distribución del peso molecular definida. En particular, no se pudo deducir ninguna indicación sobre la influencia de interruptores de cadena sobre la heterogeneidad molecular en composiciones de copolímeros dadas al usar fenol como interruptor de cadena ni sobre la temperatura Vicat.

35 El documento DE 10 2004 022 673 A1 divulga un copolicarbonato que se prepara a partir de bisfenol TMC y 4,4'-dihidroxdifeniléter, así como p-terc-butilfenol como interruptor de cadena según un procedimiento en lotes. Por los documentos DE 199 62 016 A1 y DE 39 18 406 A1 se conocen copolicarbonatos que se preparan según un procedimiento en lotes a partir de bisfenol TMC, bisfenol A y p-terc-butilfenol o isooctilfenol como interruptores de cadena.

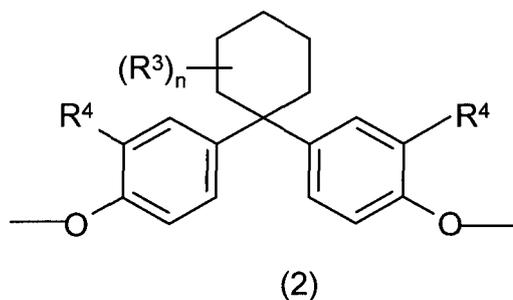
40 Por lo tanto, existe el objetivo de desarrollar policarbonatos aromáticos con una resistencia a la deformación por calor mejorada, así como de encontrar una solución en caso de una viscosidad dada previamente/definida (viscosidad de la solución o de la masa fundida) para su preparación en un procedimiento en continuo, en la que la proporción de compuestos y oligómeros de bajo peso molecular se reduzca, es decir, el índice de heterogeneidad $IP = (M_w/M_n)-1$ disminuya, simultáneamente se mejoren las propiedades térmicas (temperatura Vicat y de transición vítrea) y la cantidad de bisfenol de alta Tg especial usado esté reducida.

45 Sorprendentemente se ha hallado que el p-terc-butilfenol, que se usa como interruptor de cadena en la preparación de policarbonato, tiene una influencia decisiva sobre el trayecto de las curvas GPC, es decir, sobre la distribución de peso molecular y, con ello, también sobre la proporción de compuestos y oligómeros de bajo peso molecular que se desea reducir y puede aumentarse la temperatura Vicat en la composición de copolímeros dada. Esta medida para mejorar de forma dirigida la distribución de peso molecular, es decir, una distribución más estrecha o un índice de heterogeneidad $IP = (M_w/M_n)-1$ más reducido, y su ajuste y la dependencia del tipo de interruptor de cadena en un proceso en continuo según el procedimiento de la interfase no era conocida hasta la fecha. Se ha hallado, además, que para lograr una temperatura Vicat o de transición vítrea similar puede usarse una cantidad reducida del bisfenol de alta Tg especial, cuando esta distribución de peso molecular estrecha se realiza en el modo según la invención. Simultáneamente, a este respecto, se establece una viscosidad de la masa fundida reducida y, con ello, un comportamiento de procesamiento mejorado en el moldeo por inyección de los copolicarbonatos obtenidos de este modo.

Esto representa un criterio importante para las prestaciones mecánicas y térmicas del elemento constituyente moldeado por inyección o extrudido. Las piezas moldeadas por inyección o los extrudidos fabricados a partir de los copolicarbonatos y las composiciones de copolicarbonato según la invención presentan propiedades térmicas significativamente mejoradas (temperatura de transición vítrea Tg y temperatura Vicat).

5 Un objeto de la presente invención son copolicarbonatos que contienen como interruptores de cadena la unidad estructural derivada de p-terc-butilfenol

y al menos un elemento constituyente de difenol de la fórmula (2).



en la que

R³ representa alquilo C₁-C₄, preferentemente metilo,

10 R⁴ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄, preferentemente metilo,

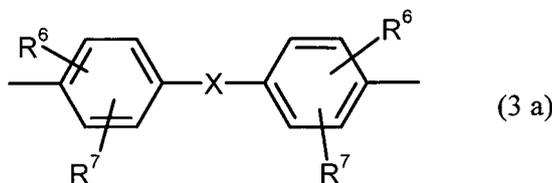
n representa 0, 1, 2 o 3, preferentemente 2 o 3,

y al menos un compuesto de dihidroxiarilo de la fórmula (3)



en la que

15 Z representa un resto de la fórmula (3 a)



en la que

R⁶ y R⁷ independientemente uno de otro, representan H, alquilo C₁-C₁₈, alcoxi C₁-C₁₈, halógeno, o arilo o aralquilo en cada caso, dado el caso, sustituido,

20 X representa alquileno C₁ a C₆, alquilideno C₂ a C₅ o representa arileno C₆ a C₁₂, preferentemente representa alquileno C₁ a C₅

o alquilideno C₂ a C₅. En particular representa isopropilideno;

presentando los copolicarbonatos los índices de heterogeneidad siguientes:

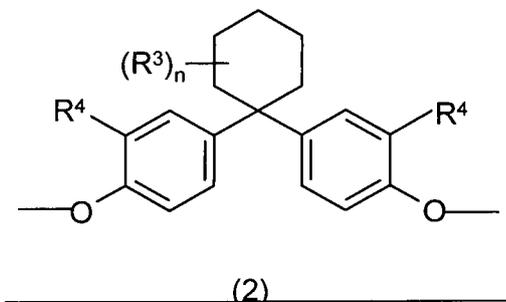
25 A) copolicarbonatos con un contenido ≥ 50 % en moles y < 100 % en moles de elementos constituyentes de difenol de la fórmula (2) con respecto a la suma total de los difenoles:

para CoPC lineales con un peso molecular promedio (promedio en peso) de 18.000 a 35.000 g/mol, IP = (Mw/Mn)-1 es igual a 1,3 a 2,3, preferentemente 1,4 a 2,3, de modo muy particularmente preferente 1,5 a 2,3,

30 B) copolicarbonatos con un contenido superior a 0 e inferior al 50 % en moles de elementos constituyentes de difenol de la fórmula (2) con respecto a la suma de los difenoles:

para CoPC lineales con un peso molecular promedio (promedio en peso) de 16.000 a 35.000 g/mol, $IP = (M_w/M_n)-1$ es igual a 1,2 a 2,4, preferentemente 1,2 a 2,2, de modo muy particularmente preferente 1,2 a 2,0,

y los copolicarbonatos se han preparado según uno de los procedimientos en interfase en continuo.



5

Los copolicarbonatos termoplásticos tienen los pesos moleculares M_w (promedio en peso M_w , determinado mediante medición por cromatografía de permeación en gel (CPG), calibración con policarbonato) indicados anteriormente. Los pesos moleculares se pueden indicar también con el promedio en número M_n , que también se determina mediante GPC después de una calibración previa con policarbonato.

10 El índice de heterogeneidad $IP = (M_w/M_n)-1$ como medida de la distribución del peso molecular de los policarbonatos PC puede, con ello, determinarse para diferentes intervalos de pesos moleculares.

Un objeto de la presente invención son también composiciones que contienen

15 C) el copolicarbonato con p-terc-butilfenol como grupo terminal mencionado anteriormente, presentando el índice de heterogeneidad en cada caso según el intervalo de peso molecular el valor indicado anteriormente y

D) al menos un aditivo seleccionado del grupo constituido por termoestabilizantes, agentes de desmoldeo y estabilizantes UV.

20 La composición contiene en general del 0,001 al 1, preferentemente del 0,005 al 0,9, de modo particularmente preferente del 0,005 al 0,8 % en peso, de modo muy particularmente preferente del 0,04 al 0,8 % en peso, especialmente de modo muy particularmente preferente del 0,04 al 0,6 % en peso (con respecto a la totalidad de la composición) de aditivos según el componente D).

25 Como termoestabilizantes son adecuados, preferentemente, fosfito de tris-(2,4-di-terc-butilfenilo) (Irgafos 168), bisfosfito de tetraquis(2,4-di-terc-butilfenil)[1-bifenil]-4,4'-diilo, fosfato de triisocilo, propionato de octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo) (Irganox 1076), difosfito de bis(2,4-dicumil-fenil)pentaeritritol (Doverphos S-9228-PC), difosfito de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)-pentaeritritol (ADK STAB PEP-36) o trifenilfosfina. Se usan solos o en mezcla (por ejemplo, Irganox B900 o Doverphos S-92228-PC con Irganox B900 o Irganox 1076).

Como agentes de desmoldeo son adecuados preferentemente tetraestearato de pentaeritritol, monoestearato de glicerina, estearato de estearilo o mono- o diestearato de propanodiol. Se usan solos o en mezcla.

30 Como estabilizantes UV son adecuados, preferentemente, 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles, 2-hidroxibenzofenonas, ésteres de ácidos benzoicos sustituidos o no sustituidos, acrilatos, aminas estéricamente impedidas, oxamidas, 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, siendo particularmente preferentes benzotriazoles sustituidos.

Los copolicarbonatos se preparan según un procedimiento en interfase en continuo. La preparación de los copolicarbonatos que se van a usar según la invención se realiza, en principio, de modo conocido a partir de difenoles, derivados de ácido carbónico y dado el caso ramificantes.

35 En general, el procedimiento de síntesis de policarbonatos es conocido y se describe en numerosas publicaciones. Los documentos EP-A 0 517 044, WO 2006/072344, EP-A 1 609 818, WO 2006/072344 y EP-A 1 609 818 y los documentos citados en los mismos describen, por ejemplo, el procedimiento en interfase y en masa fundida para la preparación de policarbonato.

40 Por el estado de la técnica, sin embargo, no resulta evidente qué medidas deben aplicarse ya en la síntesis para obtener un policarbonato en un procedimiento en continuo con una resiliencia buena y una resistencia a la deformación por calor mejorada. En particular, no se conoce ninguna indicación sobre la influencia de interruptores de cadena sobre el índice de heterogeneidad IP.

En el procedimiento en continuo de preparación de policarbonatos o copolicarbonatos aromáticos con una distribución del peso molecular más estrecha según el denominado procedimiento en interfase. Según la presente invención se realiza la fosgenación de una sal de disodio de una mezcla de distintos bisfenoles presente en solución (o suspensión) acuosa alcalina en presencia de un disolvente orgánico inerte o preferentemente una mezcla de disolventes orgánicos inertes, que forma una segunda fase. Los oligocarbonatos producidos, presentes principalmente en la fase orgánica, se condensan usando catalizadores adecuados, para dar policarbonatos con el peso molecular deseado, disueltos en la fase orgánica. La fase orgánica, finalmente, se separa y el copolicarbonato se aísla de la misma mediante distintas etapas de procesamiento, preferentemente mediante extrusora evaporadora o evaporadora extrusora. La etapa determinante para la obtención de productos con una resistencia a la deformación por calor mejorada consiste en realizar este procedimiento en continuo de modo que se obtenga una distribución del peso molecular lo más estrecha posible del policarbonato, es decir, una heterogeneidad reducida, ya en la síntesis y sin un procesamiento especial, tal como, por ejemplo, precipitación o evaporación por pulverización. Esto se logra según la invención mediante la elección adecuada del interruptor de cadena con el que se logre una heterogeneidad más reducida.

Para la preparación de los copolicarbonatos según la invención se usa como difenol derivado de la fórmula (2) preferentemente 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC), así como 1,1-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (dimetil TMC).

Para la preparación de los copolicarbonatos que se usan según la invención, los difenoles de la fórmula (3) adecuados son, por ejemplo, bis-(hidroxifenil)-alcano, así como sus compuestos alquilados, alquilados en el núcleo y halogenados en el núcleo.

Los difenoles preferentes son 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenil-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-fenil-etano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis-(3-metil,4-hidroxifenil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(3,5-di-metil-4-hidroxifenil)-propano, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, partiendo de bisfenol fundido. El hidróxido de sodio o la lejía de sodio usados pueden haberse preparado según el procedimiento de amalgama o el denominado procedimiento de membrana. Ambos procedimientos se usan desde hace mucho y son familiares para el experto. Preferentemente se usa lejía de sodio obtenida con el procedimiento de membrana.

La fase acuosa preparada de este modo se fosgena conjuntamente con una fase orgánica constituida por disolventes para policarbonato, que son inertes frente a los reactantes y forman una segunda fase.

La dosificación practicada dado el caso de bisfenol después o durante la introducción de fosgeno puede llevarse a cabo mientras haya presencia de fosgeno en la solución de reacción o sus productos derivados indirectos, los ésteres de ácido clorocarbónico.

La síntesis de copolicarbonatos a partir de bisfenoles y fosgeno en medio alcalino es una reacción exotérmica y se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas de -5 °C a 100 °C, preferentemente de 15 °C a 80 °C, de modo muy particularmente preferente de 25-65 °C, debiendo llevarse a cabo la operación según el disolvente o la mezcla de disolventes, dado el caso, a sobrepresión.

La fase orgánica puede estar constituida por un disolvente o por mezclas de varios disolventes, siendo preferentes las mezclas. 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. No obstante, también pueden usarse hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, m/p/o-xileno o éteres aromáticos tales como anisol solos, en mezcla o adicionalmente o en mezcla con hidrocarburos clorados. Otra forma de realización de la síntesis usa disolventes que no disuelven policarbonato, sino que solo lo hinchan. Por lo tanto, también pueden usarse no disolventes para policarbonato en combinación con disolventes. A este respecto, como disolventes, pueden usarse también disolventes solubles en fase acuosa tales como tetrahidrofurano, 1,3/1,4-dioxano o 1,3-dioxolano, cuando el asociado de solución forma la segunda fase orgánica. Son preferentes, no obstante, mezclas de cloruro de metileno y clorobenceno con una relación de mezcla (relación en peso) de 60:40 a 55:45.

Ambas fases que forman la mezcla de reacción se mezclan para acelerar la reacción. Esto se realiza mediante la introducción de energía por cizallamiento, es decir, bombas o agitadores, o mediante mezcladores estáticos o mediante generación de corrientes turbulentas por medio de boquillas y/u obturadores. También se usan combinaciones de estas medidas, a menudo también repetidas en una sucesión temporal o de aparatos. Como agitadores se usan preferentemente agitadores de ancla, de hélice, MIG, etc, tal como se describen, por ejemplo, en Ullmann, "Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5ª edición, Vol B2, p. 251 y siguientes. Como bombas se usan bombas centrifugas, a menudo también de varias etapas, siendo preferentes de 2 a 9 etapas. Como boquillas y/o obturadores se usan aberturas o piezas tubulares estrechadas en su posición o también boquillas de Venturi o de Lefos.

La introducción del fosgeno puede realizarse en forma gaseosa o líquida o disuelto en disolvente. El exceso de fosgeno usado, con respecto a la suma de los bisfenoles usados, se encuentra entre el 3 y el 100 % en moles,

preferentemente entre el 5 y el 50 % en moles. A este respecto, mediante la dosificación posterior sencilla o múltiple de lejía de sodio o la correspondiente dosificación posterior de solución de bisfenolato se mantiene el valor del pH de la fase acuosa durante y después de la dosificación de fosgeno en el intervalo alcalino, preferentemente entre 8,5 y 12, mientras que después de la adición de catalizador debería encontrarse en un intervalo de 10 a 14. La temperatura durante la fosgenación es de 25 a 85 °C, preferentemente de 35 a 65 °C, pudiendo operarse según el disolvente usado también a sobrepresión.

La dosificación de fosgeno puede realizarse directamente en la mezcla descrita de la fase orgánica y acuosa o si no también, total o parcialmente, antes del mezclado de las fases, en una de las dos fases, que se mezcla posteriormente con la otra fase correspondiente. Además, el fosgeno puede dosificarse total o parcialmente en una corriente parcial reciclada de la mezcla de síntesis a partir de ambas fases, reciclándose esta corriente parcial preferentemente antes de la adición de catalizador. En otra forma de realización se mezclan la fase acuosa descrita con la fase orgánica que contiene el fosgeno y, a continuación, después de un periodo de permanencia de 1 segundo a 5 min, preferentemente de 3 segundos a 2 minutos, se añade a la corriente parcial reciclada mencionada o si no ambas fases, la fase acuosa descrita con la fase orgánica que contiene el fosgeno, se mezclan directamente en la corriente parcial reciclada mencionada anteriormente. En todas estas formas de realización, deben tenerse en cuenta los intervalos de pH descritos anteriormente y, dado el caso, deben mantenerse mediante dosificación posterior sencilla o múltiple de lejía de sodio o dosificación posterior correspondiente de solución de bisfenolato. También debe mantenerse el intervalo de temperatura dado el caso mediante refrigeración o dilución.

La realización de la síntesis de copolicarbonato se realiza en continuo. La reacción puede llevarse a cabo, por lo tanto, en reactores de bombeo, reactores tubulares o cascadas de recipientes tubulares o sus combinaciones, debiendo asegurar mediante el uso de los aparatos de mezclado ya mencionados que la fase acuosa y la orgánica se separen lo más pronto posible cuando la mezcla de síntesis haya acabado de reaccionar, es decir, cuando no contenga más cloro saponible de fosgeno o de ésteres de ácidos clorocarbónicos.

Los interruptores de cadena monofuncionales necesarios para la regulación del peso molecular de la fórmula 1 o mezclas de los mismos se añaden como tales o en forma de sus ésteres de ácido clorocarbónico, bien con el bisfenolato o los bifenolatos a la reacción o bien, si no, se añaden en cualquier punto temporal discrecional de la síntesis, siempre que en la mezcla de reacción no estén presentes ya fosgeno o grupos terminales de ácido clorocarbónico o, en el caso de los cloruro de ácidos y ésteres de ácido clorocarbónico como interruptores de cadena, siempre que estén a disposición suficientes grupos terminales fenólicos del polímero que se está formando. Preferentemente el interruptor de cadena o los interruptores de cadena se añaden después de la fosgenación en un sitio o en punto temporal en el que no haya ya presencia de fosgeno, pero el catalizador no se haya dosificado aún, o se dosifican antes del catalizador, junto con el catalizador o paralelamente al mismo.

La cantidad de interruptores de cadena que se usa es del 0,5 % en moles al 10 % en moles, preferentemente del 1 % en moles al 8 % en moles, de modo particularmente preferente del 2 % en moles al 6 % en moles, con respecto a los moles de difenoles usados en cada caso. La adición de interruptores de cadena puede realizarse antes, durante o después de la fosgenación, preferentemente como solución en una mezcla de disolventes de cloruro de metileno y clorobenceno (al 8-15 % en peso).

Los catalizadores usados en la síntesis en interfase son aminas terciarias, en particular trietilamina, tributilamina, trioetilamina, N-etilpiperidina, N-metilpiperidina, N-i/n-propilpiperidina, de modo particularmente preferente trietilamina y N-etilpiperidina. Los catalizadores pueden añadirse individualmente, en mezcla o también en el momento o después de la síntesis, dado el caso también antes de la fosgenación, siendo preferentes, no obstante, dosificaciones después de la alimentación de fosgeno. La dosificación del catalizador o de los catalizadores puede realizarse sin disolvente, en un disolvente inerte, preferentemente el de la síntesis del 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 caso del uso de varios catalizadores o de dosificación de cantidades parciales de la cantidad total de catalizadores, pueden realizarse, naturalmente, también, distintos modos de dosificación en diferentes sitios o distintos momentos. La cantidad total de los catalizadores usados es del 0,001 al 10 % en moles con respecto a los moles de bisfenoles usados, preferentemente del 0,01 al 8 % en moles, de modo particularmente preferente del 0,05 al 5 % en moles.

Después de la alimentación de fosgeno puede ser ventajoso mezclar un determinado periodo de tiempo la fase orgánica y la fase acuosa, antes de añadir, dado el caso, ramificador, siempre que no este no se dosifique conjuntamente con el bisfenolato, interruptor de cadena y catalizador. Un periodo de tiempo de posreacción de este tipo puede ser ventajoso después de cada dosificación. Estos tiempos de posagitación se encuentran, siempre que se intercalen, entre 10 segundos y 60 minutos, preferentemente entre 30 s y 40 minutos, de modo particularmente preferente entre 1 y 15 min. Esta se realiza entonces en reactores de maduración.

La mezcla de reacción de al menos dos fases que ha reaccionado, que contiene en su mayor parte trazas (< 2 ppm) de ésteres de ácido clorocarbónico, se deja reposar para la separación de fases. La fase acuosa alcalina se conduce eventualmente total o parcialmente de nuevo a la síntesis de policarbonato como fase acuosa o, si no, se alimenta al procesamiento de aguas residuales, en el que se separan las porciones de disolvente y de catalizador y se recirculan. En otra variante del procesamiento, después de la separación de las impurezas orgánicas, en particular

de disolventes y restos de polímero, y dado el caso después de ajustar un determinado valor del pH, por ejemplo mediante la adición de lejía de sodio, se separa la sal, que, por ejemplo, puede suministrarse a la electrolisis alcalina de cloro, mientras que la fase acuosa se suministra dado el caso de nuevo a la síntesis.

5 La fase orgánica que contiene policarbonato puede purificarse ahora de todas las impurezas de modo alcalino, iónico o catalítico.

10 La fase orgánica contiene también después de uno o de varios procesos de sedimentación, dado el caso con apoyo mediante recorridos a través de recipientes de sedimentación, recipientes con agitación, coalescedor o separadores o combinaciones de estas medidas (pudiendo dosificarse dado el caso agua en cada una de las etapas de separación o en algunas en condiciones que usan aparatos de mezcla activos o pasivos) aún porciones de la fase acuosa alcalina en gotas finas, así como el catalizador, generalmente una amina terciaria.

15 Después de esta separación burda de la fase acuosa alcalina, la fase orgánica se lava una o varias veces con ácidos diluidos, ácidos minerales, carboxílicos, hidroxicarboxílicos y/o sulfónicos. Son preferentes ácidos minerales acuosos, en particular ácido clorhídrico, ácido fosforoso y ácido fosfórico o mezclas de estos ácidos. La concentración de estos ácidos debería encontrarse en el intervalo del 0,001 al 50 % en peso, preferentemente del 0,01 al 5 % en peso. Además, la fase orgánica se lava repetidas veces con agua desalinizada o destilada. La separación de la fase orgánica, dado el caso con partes dispersadas de la fase acuosa, se realiza después de las etapas individuales de lavado mediante recipiente de sedimentación, recipiente con agitación, coalescedor o separadores o combinaciones de estas medidas, pudiendo dosificarse el agua de lavado entre las etapas de lavado, dado el caso usando aparatos de mezclado activos o pasivos.

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

25 La solución de polímeros purificada obtenida no debería contener después del último proceso de separación más del 5 % en peso, preferentemente menos del 1 % en peso, de modo muy particularmente preferente menos del 0,5 % en peso de agua.

El aislamiento del polímero de la solución puede realizarse evaporando el disolvente por medio de temperatura, vacío o un gas de arrastre calentado.

30 Si la concentración de la solución polimérica y eventualmente también el aislamiento del polímero tiene lugar mediante separación por destilación del disolvente, dado el caso mediante sobrecalentamiento y reducción de la presión, se habla de un "procedimiento instantáneo (*Flash*)", véase también "Thermische Trennverfahren", VCH Verlagsanstalt 1988, p. 114; se pulveriza en vez de este un gas portador calentado junto con la solución que se va a evaporar, se habla entonces de una "evaporación por pulverización/secado por pulverización" que se describe por ejemplo por Vauck, "Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik", Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 2000, 11ª edición, p. 690. Todos estos procedimientos se describen en la literatura de patentes y en libros especializados y son familiares para el experto.

40 En la eliminación del disolvente mediante temperatura (separación por destilación) o el procedimiento instantáneo técnicamente eficaz se obtienen masas fundidas poliméricas muy concentradas. En el procedimiento instantáneo conocido se calientan de forma repetida soluciones poliméricas con una ligera sobrepresión a temperaturas superiores al punto de ebullición a presión normal y a estas, con respecto a la presión normal, soluciones sobrecalentadas se aplica una reducción de la presión a continuación en un recipiente con presión reducida, por ejemplo presión normal. A este respecto, puede ser ventajoso no dejar que las etapas de concentración, o dicho de otro modo que las etapas de temperatura del sobrecalentamiento no sean muy numerosas, sino que preferentemente se elija un procedimiento de dos a cuatro etapas..

45 A partir de las masas fundidas poliméricas muy concentradas obtenidas de este modo pueden eliminarse los restos de disolvente bien directamente a partir de la masa fundida con extrusoras evaporadoras (documentos BE-A 866 991, EP-A 0 411 510, US-A 4 980 105, DE-A 33 32 065), evaporadores de capa fina (documento EP-A 0 267 025), evaporadores moleculares por gravedad, evaporadoras extrusoras o mediante compactación por fricción (documento EP-A 0 460 450), dado el caso usando también un agente de arrastre, tal como nitrógeno o dióxido de carbono o usando vacío (documentos EP-A 0 039 96, EP-A 0 256 003, US-A 4 423 207), alternativamente también mediante cristalización posterior (documento DE-A 34 29 960) y calentamiento de los restos de disolvente en la fase sólida (documentos USA 3 986 269, DE-A 20 53 876). Los granulados se obtienen, cuando es posible, mediante formación de hilos de la masa fundida y posterior granulación o si no usando extrusoras de descarga desde las que se realiza la formación de hilos en el aire o en un líquido, generalmente agua. Si se usa una extrusora, pueden añadirse así a la masa fundida, antes de esta extrusora, dado el caso usando mezcladores estáticos o mediante extrusora lateral a la extrusora, aditivos.

La refrigeración, la formación de hilos, la granulación y el transporte posterior del granulado con gas o líquido, y el posterior almacenamiento, dado el caso después de un proceso de mezclado o de homogeneización, se llevan a

cabo de modo que en lo posible, a pesar de la carga estática posiblemente presente, no se disponga en la superficie del polímero, del hilo o del granulado ninguna impureza, tal como, por ejemplo, polvo, carbonilla procedente de las máquinas, lubricante en forma de aerosol y otros líquidos, así como sales procedentes de baños de agua o refrigeraciones que se pueden usar.

- 5 Los materiales obtenidos se procesan tal como se describe en la evaporación por pulverización y, dado el caso, se les añaden aditivos.

La adición de aditivos sirve para la prolongar la duración de la vida útil o del color (estabilizantes), la simplificación del procesamiento (por ejemplo, agentes de desmoldeo, coadyuvantes de fluidez, antiestáticos) o la adaptación de las propiedades del polímero a determinadas cargas (modificadores de la resistencia al choque, tales como cauchos, agentes ignífugos, colorantes, fibras de vidrio).

Estos aditivos pueden añadirse individualmente o en mezclas discrecionales o varias mezclas diferentes a la masa fundida de polímeros y, concretamente, directamente en el aislamiento de polímero o si no también tras la fusión del granulado en una denominada etapa de formación de material compuesto. A este respecto, los aditivos o sus mezclas pueden añadirse como sólidos, es decir como polvo, o como masa fundida a la masa fundida de polímeros. Un tipo de dosificación es el uso de mezclas maestras o mezclas de mezclas maestras de los aditivos o mezclas de aditivos.

Aditivos adecuados se describen, por ejemplo, en "Additives for Plastics Handbook, John Murphy, Elsevier, Oxford 1999", en "Plastics Additives Handbook, Hans Zweifel, Hanser, Múnich 2001" o en el documento WO 99/55772, páginas 15-25.

20 Aditivos habituales son, por ejemplo, cargas, estabilizantes UV, termoestabilizantes distintos del componente B), antiestáticos, pigmentos, agentes de desmoldeo distintos del componente B), coadyuvantes de la fluidez y materiales ignífugos. Por ejemplo, pueden usarse fosfitos, fosfatos, fosfanos de alquilo y arilo, ésteres de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, compuestos halogenados, sales, creta, harina de cuarzo, fibras de vidrio y de carbono y sus combinaciones.

25 También pueden añadirse colorantes, tales como colorantes o pigmentos orgánicos o pigmentos inorgánicos, absorbentes IR, individualmente, en mezcla o también en combinación con estabilizantes, esferas (huecas) de vidrio, cargas inorgánicas o pigmentos de dispersión orgánicos o inorgánicos.

Los copolicarbonatos y las composiciones de policarbonato según la invención pueden procesarse en máquinas habituales, por ejemplo en extrusoras o máquinas de moldeo por inyección, para dar cuerpos moldeados discrecionales, o piezas moldeadas para dar láminas, planchas o recipientes, de modo habitual.

Los copolicarbonatos con una distribución del peso molecular estrecha que pueden obtenerse de este modo según la presente invención y las composiciones de copolicarbonato que pueden obtenerse a partir de los mismos pueden usarse para la fabricación de extrudidos (placas, láminas y sus laminados, por ejemplo para aplicaciones de tarjetas y para tubos) y cuerpos moldeados (recipientes), en particular los que se usan en el sector de la transparencia, en particular en el sector de aplicaciones ópticas tales como, por ejemplo, placas, placas con nervios, acristalamientos, vidrios de dispersión y de cubierta, cubiertas de lámparas, vidrios de cubierta de plástico, elementos de conducción de la luz o dispositivos de almacenamiento de datos ópticos, tales como CD de audio, CDR (W), DVD, DVD-R (W), minidiscos en sus distintas formas de realización solo de lectura o, si no, de una única escritura, dado el caso también reescribibles, así como soportes de datos para productos ópticos de campo cercano, así como para la fabricación de objetos para el sector eléctrico y electrónico y de la tecnología de la información.

Las composiciones de copolicarbonatos se usan especialmente para la fabricación de materiales compuestos, mezclas y componentes, en los que se aprovechan propiedades térmicas y mecánicas, tales como, por ejemplo, carcasas, objetos en el sector eléctrico y electrónico tales como enchufes, interruptores, planchas, soportes y cubiertas de lámparas, en el sector del automóvil tales como portálámparas y cubiertas de lámparas, acristalamientos, en el sector de la medicina tales como dializadores, conectores, grifos, envases tales como frascos, recipientes.

Los extrudidos y cuerpos moldeados o piezas moldeadas producidos con los polímeros según la invención también son objeto de la presente solicitud.

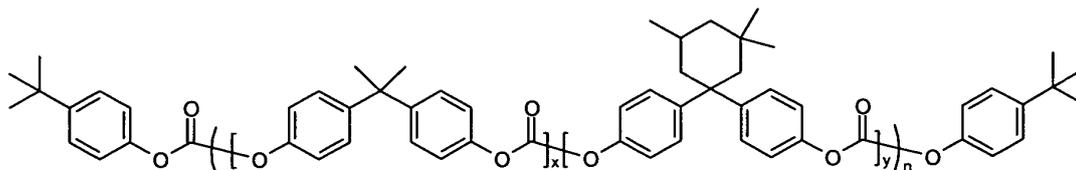
Otras aplicaciones posibles de las masas moldeadas de policarbonato según la invención son cristales de seguridad, que son necesarios, como se sabe, en muchos sectores de edificios, vehículos y aviones, así como viseras de protección para cascos. Fabricación de láminas de extrusión y de solución para pantallas de visualización o motores eléctricos, también láminas para esquí. Fabricación de cuerpos de soplado tales como botellas de agua (véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos 2 964 794). Fabricación de plantas transparentes, especialmente de placas de cámara hueca, por ejemplo para recubrir edificios tales como estaciones de tren, invernaderos e instalaciones de alumbrado. Para la fabricación de carcasas de semáforos o señales de tráfico. Para la fabricación de espumas (véase, por ejemplo, el documento DE-B 1 031 507). Para la fabricación de hilos y alambres (véanse, por ejemplo, los documentos DE-B 1 137 167 y DE-A 1 785 137). Como plásticos translúcidos con un contenido de fibras de vidrio

para fines luminotécnicos (véase, por ejemplo, el documento DE-A 1 554 020). Para la fabricación de piezas pequeñas de precisión mediante moldeo por inyección, tales como, por ejemplo, soportes de lentes. Para ello se usan policarbonatos con un contenido en fibras de vidrio que, dado el caso, contienen adicionalmente aproximadamente del 1 al 10 % en peso de MoS₂, con respecto al peso total. Aplicaciones ópticas, tales como dispositivos de almacenamiento (CD, DVD), gafas de protección o lentes para cámaras fotográficas y videocámaras (véase, por ejemplo, el documento DE-A 2 701 173). Soportes para transmisión de la luz, en particular como cables conductores de la luz (véase, por ejemplo, el documento EP-A1 0 089 801). Como material aislante de la electricidad para conductores eléctricos y para carcasas de enchufes, así como conectores de enchufes. Como material de soporte para fotoconductores orgánicos. Para la fabricación de lámparas, por ejemplo lámparas de proyección, como las denominadas lámparas para llevar en la cabeza o vidrios de dispersión o cubiertas de lámparas. Para aplicaciones médicas, por ejemplo oxigenadores, dializadores. Para aplicaciones alimentarias, tales como, por ejemplo, frascos, vajillas o moldes para chocolate. Para aplicaciones en el sector del automóvil, en las que puede producirse un contacto con combustibles y lubricantes. Para artículos deportivos, tales como, por ejemplo, bastones de esquí. Para artículos domésticos, tales como, por ejemplo, fregaderos y carcasas de buzones. Para carcasas, tales como, por ejemplo, armarios de distribución eléctrica, aparatos eléctricos, aparatos domésticos, componentes de artículos domésticos, aparatos eléctricos y electrónicos. Para la fabricación de cascos de motociclista y de protección. Partes de automóviles, tales como acristalamientos, cuadros de mando, piezas de carrocería y amortiguadores. Para otras aplicaciones, tales como, por ejemplo puertas de alimentación para recintos de cría animal o jaulas para animales.

20 Ejemplos

Ejemplo 1 a 3:

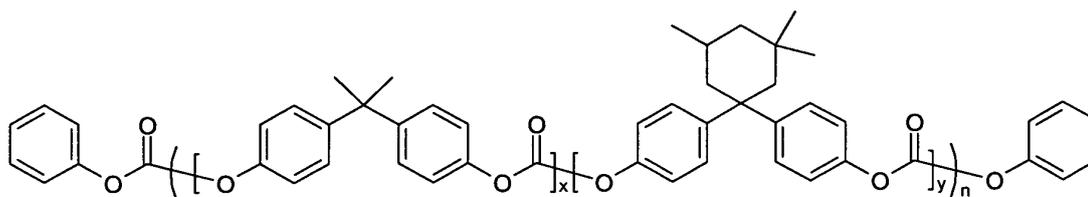
Preparación de copolicarbonatos a partir de bisfenol A y bisfenol TMC:



con

$$x = 0,4$$

$$y = 0,6$$



con

$$x = 0,4$$

$$y = 0,6$$

En un proceso en interfase en continuo se prepararon distintos copolicarbonatos con en cada caso diferentes distribuciones del peso molecular mediante variación del interruptor de cadena (véase la tabla 1). La composición del comonomero es en todos los casos una relación en peso de bisfenol BPA con respecto a bisfenol TMC del 33 con respecto al 67 % en peso (es decir, relación molar del 40 con respecto al 60 % en moles).

La reacción se lleva a cabo en continuo en una emulsión que está constituida por una mezcla de disolventes, compuesta por el 50,0 % en peso de cloruro de metileno y el 50,0 % en peso de clorobenceno, y agua. Como interruptores de cadena se usan p-terc-butilfenol (BUP) y fenol (PHE). Como catalizador se usa N-etilpiperidina (EPP). La reacción en continuo se lleva a cabo hasta que se ha generado suficiente cantidad de solución de policarbonato recogida. Esta solución de policarbonato generada se lava de forma ácida después de la separación de la fase acuosa con ácido clorhídrico y, a continuación, se lava de forma neutra y exenta de sales por medio de separadores de discos con agua totalmente desalinizada. Las soluciones de policarbonato lavadas de este modo se concentran en una evaporación térmica previa de varias etapas hasta una concentración del 60 – 70 % en peso de

ES 2 545 230 T3

policarbonato. Mediante una extrusora evaporadora se evapora el disolvente restante y se obtiene el policarbonato, obtenido como tiras de material fundido, que después de refrigeración en un baño se alimenta a una granulación.

Se llevaron a cabo los ajustes de reacción siguientes (los datos en % son de % en peso, a menos que se indique lo contrario).

- 5
- Solución de bisfenolato de sodio: Caudal: mezcla de 1.270 kg/h de bisfenol A y 2,59 kg/h de bisfenol TMC en solución acuosa alcalina, concentración 15,0 %; 2,3 moles de NaOH con respecto a un mol de mezcla de bisfenoles; Caudal, con ello, 25,75 kg/h de solución de bisfenolato
 - Fosgeno: 1.789 kg/h (disuelto en la mezcla de disolventes)
 - Mezcla de disolventes: 24,38 kg/h
- 10
- Lejía de sodio dosificada posteriormente (después del reactor de bombeo): 1,27 kg/h; concentración 46,7 %
- Interruptor de cadena: 69,61 g/h de BUP o 39,18 g/h de PHE
 - Catalizador EPP: 15,75 g/h; (3 % en la mezcla de disolventes)
 - Fosgeno: 130 % en moles con respecto a la cantidad total de bisfenol
 - EPP: 1,0 % en moles con respecto a la cantidad total de bisfenol
- 15
- BUP o PHE: 3,3 % en moles con respecto a la cantidad total de bisfenol
 - Temperatura de reacción: 33 °C
 - Concentración de policarbonato: 15,0 %
 - Índice V (índice de viscosidad): 26,0 +/- 0,05
 - Modo de realización en tres etapas
- 20
- En la serie de ensayos se puso en práctica la influencia del interruptor de cadena en caso de ajustes de reacción de otro modo similares. La adición del interruptor de cadena se realizó de modo que se lograra la viscosidad objetivo (o índice V).
- Se realizaron los siguientes ajustes de reacción en continuo, llevándose a cabo en los policarbonatos según los ejemplos 1 a 3 los ajustes de reacción mencionados anteriormente. Los interruptores de cadena usados se recogen en la Tabla 1.
- 25

Tabla 1

Ejemplo	Disolvente	Interruptor de cadena	Catalizador
1	LMG	BUP	EPP
2	LMG	BUP	EPP
3	LMG	PHE	EPP

MC: Cloruro de metileno
 MCB: Clorobenceno
 LMG. Mezcla de disolventes (50 % de MC : 50 % de MCB)
 BUP: para-Butilfenol terciario
 PHE: Fenol
 EPP: Etilpiperidina

ES 2 545 230 T3

La Tg se determina según la norma ISO 11357, la temperatura Vicat según la norma DIN ISO 306. La viscosidad relativa de la solución (eta rel.) se determina en cloruro de metileno (0,5 g de policarbonato/l) a 25 °C. El índice de fluidez volumétrico se determina según la norma ISO 1133.

A este respecto, se obtuvieron los policarbonatos indicados en la tabla 2 con las propiedades siguientes:

Tabla 2

		PC1	PC2	PC3 (comparativo)
Interruptor de cadena		BUP	BUP	Fenol
Cloro saponificable	ppm	0,6	0,8	0,4
OH fenólico	ppm	80	50	60
Tg – 2° calentamiento	°C	207,2	208,9	205,5
Mw por CPG	g/mol	30135	29220	30292
Mn por CPG	g/mol	10776	9716	9515
IP por CPG		1,8	2,01	2,18
Viscosidad relativa a 25 °C		1,264	1,258	1,262
MVR 330°C/2,16 kg	ml/10 min	6,5	6,5	6,5
IMVR 20' 330 °C/2,16 kg	ml/10 min	6,5	6,7	6,3
Delta de MVR / IMVR 20'		0,0	0,2	-0,2
Temperatura de reblandecimiento Vicat B50	°C	204,1	205,2	201,3
Temperatura de reblandecimiento Vicat B120	°C	204,9	205,6	201,5
Resiliencia ISO 180/4A a temperatura ambiente TA	kJ/m ²	7 s	7 s	7 s

5

La comparación de los copolicarbonatos según la invención PC-1 y PC-2 (copolicarbonatos a partir de bisfenoles BPA y TMC en una relación en peso del 33 y del 67 % en peso (relación molar del 40 y el 60 % en moles) con terc-butilfenol como interruptor de cadena muestra un índice de heterogeneidad IP significativamente más reducida con respecto al copolicarbonato interrumpido con fenol PC-3 (BPA/TMC, relación en peso también del 33 y el 67 % en peso). Para un mismo MVR (índice de fluidez volumétrico) y, con ello, un comportamiento de procesamiento idéntico en el proceso de moldeo por inyección se obtienen unas temperaturas de transición vítrea y Vicat claramente aumentadas, lo que corresponde a una mejora de la resistencia a la deformación por calor.

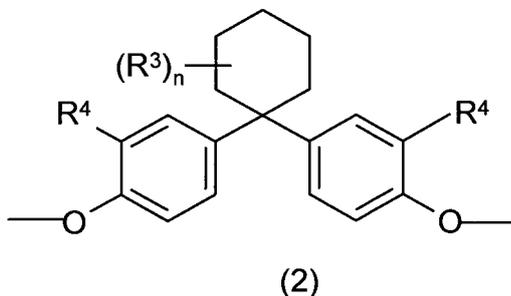
10

Por el contrario, las propiedades térmicas y mecánicas invariables pueden lograrse con el procedimiento según la invención ya con menos elementos constituyentes de bisfenol TMC, que es caro. De esto modo, se puede prescribir la relación bisfenol BPA con respecto a TMC más intensamente en dirección del bisfenol BPA, que es económico.

15

REIVINDICACIONES

1. Copolicarbonatos que contienen como interruptor de cadena la unidad estructural derivada de p-terc-butilfenol y al menos un elemento constituyente de difenol de la fórmula (2)



5 en la que

R³ representa alquilo C₁-C₄,

R⁴ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₄,

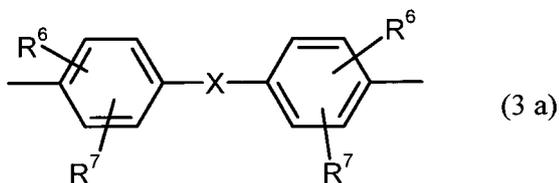
n representa 0, 1, 2 o 3,

y al menos un compuesto de dihidroxiarilo de la fórmula (3)



en la que

Z representa un resto de la fórmula (3 a)



en la que

- 15 R⁶ y R⁷, independientemente uno de otro, representan H, alquilo C₁-C₁₈, alcoxi C₁-C₁₈, halógeno, o arilquilo o aralquilo en cada caso, dado el caso, sustituido,

X representa alquileno C₁ a C₆, alquilideno C₂ a C₅ o representa arileno C₆ a C₁₂.

presentando los copolicarbonatos las heterogeneidades siguientes:

- 20 A) copolicarbonatos con un contenido ≥ 50 % en moles y < 100 % en moles de elementos constituyentes de difenol de la fórmula (2) con respecto a la suma de los difenoles:

para CoPC lineales con un peso molecular promedio (promedio en peso) de 18.000 a 35.000 g/mol, IP = (Mw/Mn)-1 es igual a 1,3 a 2,3,

- B) copolicarbonatos con un contenido superior a 0 e inferior al 50 % en moles de elemento constituyente de difenol de la fórmula (2) con respecto a la suma de los difenoles:

- 25 para CoPC lineales con un peso molecular promedio (promedio en peso) de 16.000 a 35.000 g/mol, IP = (Mw/Mn)-1 es igual a 1,2 a 2,4,

y habiéndose preparado los copolicarbonatos según un procedimiento en interfase en continuo.

2. Copolicarbonato según la reivindicación 1, en el que el compuesto de dihidroxi de la fórmula 3 es bisfenol A.
 3. Copolicarbonato según la reivindicación 1, en el que el elemento constituyente de difenol es bisfenol TMC.
 30 4. Copolicarbonato según la reivindicación 1, en el que

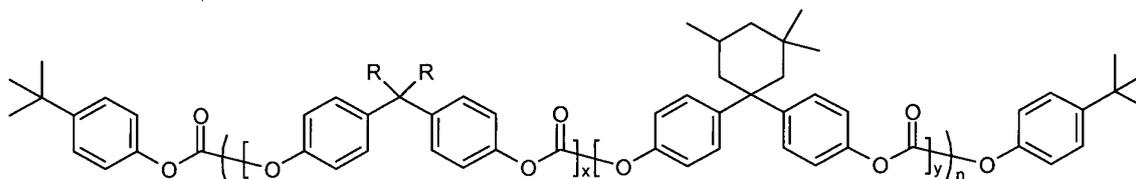
- A) copolicarbonatos con un contenido ≥ 50 % en moles y < 100 % en moles de elementos constituyentes de difenol de la fórmula (2) con respecto a la suma total de los difenoles:

para CoPC lineales con un peso molecular promedio (promedio en peso) de 18.000 a 35.000 g/mol la heterogeneidad $IP = (M_w/M_n)-1$ es igual a 1,4 a 2,3,

- 5 B) copolicarbonatos con un contenido superior a 0 e inferior al 50 % en moles de elementos constituyentes de difenol de la fórmula (2) con respecto a la suma de los difenoles:

para CoPC lineales con un peso molecular promedio (promedio en peso) de 16.000 a 35.000 g/mol la heterogeneidad $IP = (M_w/M_n)-1$ es igual a 1,2 a 2,0,

5. Copolicarbonato según la reivindicación 1 con la estructura:



en la que

R representa alquilo C_1-C_4 ,

el x e y % en moles caracterizan los bisfenoles usados y, así, se obtiene la suma $x+y=1$ y x e y independientemente uno de otro significan valores de 0 a 1 y n se determina mediante el peso molecular.

- 15 6. Copolicarbonato según la reivindicación 5, en el que R representa metilo y x e y independientemente uno de otro significan valores de 0,02 a 0,98.

7. Composiciones que contienen

C) copolicarbonato según la reivindicación 1 y

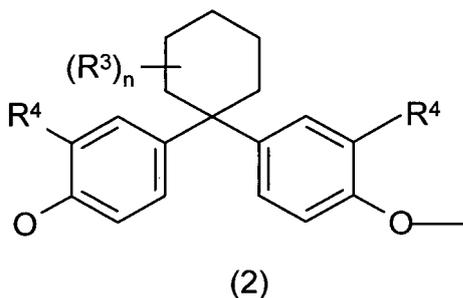
- 20 D) al menos un aditivo seleccionado del grupo constituido por termoestabilizantes, agentes de desmoldeo y estabilizantes UV.

8. Composición según la reivindicación 7 que contiene como aditivos al menos uno del grupo constituido por fosfito de tris-(2,4-di-terc-butilfenilo) (Irgafos 168), bisfosfonito de tetraquis(2,4-di-terc-butilfenilo)[1,1bifenil]-4,4'-diilo, fosfato de triisooctilo, 3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionate de octadecilo (Irganox 1076), difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol (Doverphos S-9228), difosfito de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)-pentaeritritol (ADK STAB PEP-36) o trifenilfosfina, tetraestearato de pentaeritritol, monoestearato de glicerina, estearato de estearilo o mono- o diestearato de propanodiol, 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles, 2-hidroxibenzofenonas, ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos, acrilatos, aminas estéricamente impedidas, oxamidas, 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas.
- 25

9. Uso de copolicarbonatos o composiciones según las reivindicaciones 1 y 7 para fabricar piezas moldeadas.

- 30 10. Piezas moldeadas que pueden obtenerse a partir de copolicarbonatos o composiciones según las reivindicaciones 1 y 7.

11. Uso de p-terc-butilfenol según la reivindicación 1 en un procedimiento en interfase en continuo para la preparación de copolicarbonatos que contienen al menos un elemento constituyente de difenol de la fórmula (2),



en la que

R^3 representa alquilo C_1-C_4 ,

R^4 representa hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ,

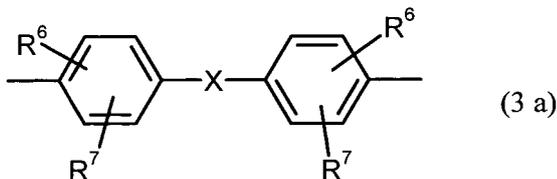
5 n representa 0, 1, 2 o 3,

y al menos un compuestos de dihidroxiarilo de la fórmula (3)



en la que

Z representa un resto de la fórmula (3 a)



10

en la que

R^6 y R^7 , independientemente uno de otro, representan H, alquilo C_1-C_{18} , alcoxi C_1-C_{18} , halógeno, o arilquilo o aralquilo en cada caso, dado el caso, sustituido,

X representa alquileno C_1 a C_6 , alquilideno C_2 a C_5 o representa arileno C_6 a C_{12} ,

15 presentando los copolicarbonatos las heterogeneidades siguientes:

A) copolicarbonatos con un contenido ≥ 50 % en moles y < 100 % en moles de elementos constituyentes de difenol de la fórmula (2) con respecto a la suma total de los difenoles:

para CoPC lineales con un peso molecular promedio (promedio en peso) de 18.000 a 35.000 g/mol, $IP = (M_w/M_n)-1$ es igual a 1,3 a 2,3,

20 B) copolicarbonatos con un contenido superior a 0 e inferior al 50 % en moles de elementos constituyentes de difenol de la fórmula (2) con respecto a la suma de los difenoles:

para CoPC lineales con un peso molecular promedio (promedio en peso) de 16.000 a 35.000 g/mol, $IP = (M_w/M_n)-1$ es igual a 1,2 a 2,4.

25 **12.** Uso de copolicarbonatos o composiciones según las reivindicaciones 1 o 7 para la fabricación de materiales compuestos y mezclas.