

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 382**

51 Int. Cl.:

**C08G 64/30** (2006.01)

**G11B 7/24** (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2008 E 08749353 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015 EP 2147038**

54 Título: **Procedimiento de preparación de policarbonato según el procedimiento de transesterificación en masa fundida**

30 Prioridad:

**11.05.2007 DE 102007022130**

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

**23.09.2015**

73 Titular/es:

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

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

72 Inventor/es:

**FISCHER, PETER;  
HAESE, WILFRIED y  
MEYER, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 546 382 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

Procedimiento de preparación de policarbonato según el procedimiento de transesterificación en masa fundida

El objeto de la invención es un procedimiento de preparación de policarbonato según el procedimiento de transesterificación en masa fundida, el policarbonato que puede obtenerse con una carga electrostática reducida según este procedimiento, así como piezas moldeadas o extrudados, especialmente almacenadores de datos ópticos o vidrios de dispersión producidos a partir de este policarbonato.

Los materiales de registro de datos se usan de forma creciente como medios de registro y/o archivo para grandes cantidades de datos. Ejemplos de este tipo de almacenadores de datos ópticos son CD, CD de super-audio, CD-R, CD-RW, DVD, DVD-R, DVD+R, DVD-RW, DVD+RW, HD-DVD y BD.

Se usan plásticos termoplásticos transparentes tales como, por ejemplo, policarbonato, poli(metacrilato de metilo) y modificaciones químicas de los mismos normalmente para medios de almacenamiento ópticos. El policarbonato como material de sustrato es adecuado espacialmente para discos escribibles una vez y leíbles varias veces, así como también para discos ópticos reescribibles, así como para la fabricación de piezas moldeadas en el sector de los acristalamientos de automóvil, tales como, por ejemplo, vidrios de dispersión. Este plástico termoplástico dispone de una estabilidad mecánica sobresaliente, es menos susceptible a modificaciones dimensionales y se caracteriza por una transparencia y una tenacidad altas.

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

Otro procedimiento de uso industrial para la preparación de policarbonato es el procedimiento de transesterificación en masa fundida. El policarbonato producido según este procedimiento puede usarse básicamente para la fabricación de almacenadores de datos ópticos de los formatos descritos anteriormente tales como, por ejemplo, para discos compactos (CD) o discos versátiles digitales (DVD).

Este procedimiento tiene, no obstante, hasta la fecha, la desventaja de que proporciona policarbonatos que después de su procesamiento para dar cuerpos moldeados por inyección tienen la propiedad de formar un campo eléctrico elevado en la superficie del artículo moldeado por inyección. Así, por ejemplo, los discos para almacenadores de datos ópticos fabricados a partir de este policarbonato forman durante su fabricación en el procedimiento de moldeo por inyección un campo eléctrico alto. Estas intensidades de campo altas sobre el sustrato producen durante la fabricación del almacenador de datos óptico, por ejemplo, una atracción de polvo del ambiente o una adhesión del artículo moldeado por inyección, por ejemplo de discos entre sí, lo que reduce la calidad del artículo moldeado por inyección listo para su uso y dificulta además el procedimiento de moldeo por inyección.

Además, la carga electrostática, especialmente de discos (para soportes de datos ópticos) causa una carencia de humectabilidad sobre todo con medios no polares, tales como, por ejemplo, un colorante no polar o una aplicación de colorante de disolventes, tales como, por ejemplo, dibutiléter, etilciclohexano, tetrafluoropropanol, ciclohexano, metilciclohexano u octafluoropropanol. Así, una carga eléctrica alta en la superficie del sustrato durante la aplicación de colorante en almacenes de datos reescribibles, por ejemplo, produce un recubrimiento irregular e incompleto con colorante y causa, por lo tanto, defectos en la capa de información.

En el caso de un almacenador de datos óptico al que se aplica un colorante reescribible sobre la superficie en un procedimiento de recubrimiento por giro, es necesaria, por lo tanto, una intensidad de campo eléctrico absoluta reducida, para garantizar una aplicación uniforme de la capa escribible y asegurar un proceso de preparación sin averías.

La carga electrostática de un material de sustrato produce un campo eléctrico que puede cuantificarse mediante medición a una distancia determinada de la superficie del sustrato.

Otra desventaja de un campo eléctrico alto de este tipo puede observarse debido a los hechos descritos anteriormente, además, en pérdidas de rendimiento con respecto al material de sustrato. Esto tiene como consecuencia pérdidas de preparación y genera, además, los correspondientes costes adicionales.

El campo eléctrico que se produce en el transcurso del proceso de moldeo por inyección en las piezas moldeadas por inyección correspondientes no es constante durante el proceso de preparación, sino que sigue un determinado trazado de la intensidad de campo. Así, se muestra que la intensidad de campo en el disco correspondiente después del comienzo del proceso de moldeo por inyección (se requiere el uso de una nueva matriz) aumenta y después de un periodo determinado se alcanza un nivel o solo aumenta un poco más. Esto es un criterio importante para las prestaciones de la pieza moldeada por inyección en la etapa de preparación siguiente, en la que, por ejemplo, se aplica el colorante al sustrato. La carga dependiente del tiempo del cuerpo moldeado por inyección fabricado de policarbonato según el proceso de transesterificación en masa fundida se diferencia de los cuerpos moldeados por inyección fabricados de policarbonato según el procedimiento de la interfase. El valor inicial de la intensidad de campo en el caso de policarbonato según el proceso de transesterificación en masa fundida al comienzo del proceso

de moldeo por inyección es generalmente claramente inferior que en el caso de policarbonato fabricado según el procedimiento de la interfase. El valor del nivel que se ajusta después de un determinado periodo de ejecución tal como, por ejemplo, después de 2 horas de un proceso de moldeo por inyección en continuo, se encuentra a diferencia de en el policarbonato producido según el procedimiento de la interfase a menudo claramente en valores negativos (intensidad de campo negativa).

Para solucionar el problema de una carga electrostática elevada, se siguen dos enfoques. En general, al material de sustrato se añaden antiestáticos como aditivos. Dichas composiciones de policarbonato con antiestáticos añadidos se describen, por ejemplo, en el documento JP-A 62 207 358, en el que como aditivos se usan derivados de polietileno o de polipropileno. En el presente documento se añaden al policarbonato derivados de ácido fosfórico como antiestáticos. El documento EP-A 922 728 describe distintos antiestáticos tales como derivados de polialquilenglicol, monolaurato de sorbitán etoxilado, derivados de polisiloxano, óxidos de fosfina, así como diestearilhidroxiamina, que se pueden usar individualmente o como mezclas. La solicitud japonesa JP-A 62 207 358 describe ésteres de ácidos fosforoso como aditivos útiles como antiestáticos. En el documento US 5.668.202 se describen derivados de ácido sulfónico como aditivos.

En los documentos US 6.262.218 y 6.022.943 se describe el uso de cloroformiato de fenilo para aumentar el contenido de grupos terminales en policarbonato en masa fundida (policarbonato producido mediante el procedimiento de transesterificación en masa fundida). En el mismo se postula que un contenido de grupos terminales superior al 90 % puede influir positivamente en las propiedades electrostáticas. En el documento WO-A 00/50 488 se usa 3,5-di-terc-butilfenol como interruptor de cadena en el procedimiento de la interfase. Este interruptor de cadena produce una carga estática del material de sustrato correspondiente más reducida que los interruptores de cadena habituales. En el documento EP-A 1 304 358 se describe el uso de oligómeros cortos tales como, por ejemplo, bis-(4-terc-butilfenilcarbonato) de bisfenol A como aditivos en policarbonato producido mediante el procedimiento de transesterificación en masa fundida.

Los aditivos descritos, sin embargo, pueden influir desventajosamente en las propiedades del material de sustrato, ya que a altas temperaturas tienden a emerger del material y pueden causar con ello una formación de sedimentos o una conformación deficiente. Además, el contenido de oligómeros en el policarbonato puede causar también un peor nivel de propiedades mecánicas y provocar una reducción de la temperatura de transición vítrea. Además al añadir estos aditivos se pueden producir reacciones secundarias. Con ello puede reducirse la estabilidad térmica del material de base. La "encapsulación terminal" posterior del policarbonato, que se ha obtenido mediante el proceso de transesterificación, es cara. La sustancias necesarias para ello deben producirse, lo que está asociado a costes adicionales y a una etapa de procedimiento adicional para el "encapsulación terminal" posterior.

El documento EP-A-0 980 861 describe un procedimiento de preparación de policarbonato según el procedimiento de transesterificación en masa fundida en el que en la última etapa de reacción se añade un éster de ácido salicílico para reducir el contenido de grupos terminales mediante "encapsulación terminal".

En el documento US 6.403.754 se analiza el efecto de impurezas de ácido salicílico en la preparación de policarbonato según el procedimiento de transesterificación en masa fundida.

En los documentos DE-A 10 2004 061 754, DE-A 10 2004 061 715, US-A 2006135736, US-A 2006135735, así como en el documento US-A 2006134366 se describen materiales que son particularmente adecuados para la fabricación de cuerpos moldeados por inyección con poca carga. A este respecto estos policarbonatos son, no obstante, exclusivamente policarbonatos que se han producido según el procedimiento de la interfase. Las medidas descritas son ineficaces en el procedimiento de transesterificación en masa fundida.

Para garantizar una buena recubribilidad de almacenadores de datos ópticos en el proceso de preparación, se usan a menudo los denominados ionizadores, que conducen una corriente de aire ionizado sobre el disco. El uso de ionizadores, no obstante, encarece el proceso de preparación, de modo que para un procedimiento económico el número de ionizadores usados debe reducirse a un mínimo.

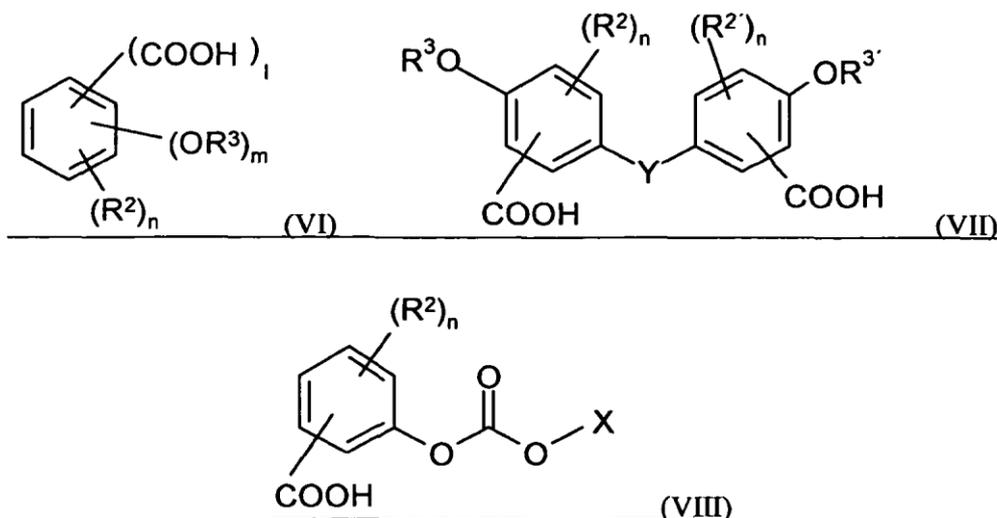
Por lo tanto, existe la necesidad, además, de un procedimiento de preparación de policarbonato según el procedimiento de transesterificación en masa fundida que sea adecuado para un procesamiento para dar cuerpos moldeados o estrudados con una carga electrostática reducida. Además, sería deseable que en el procesamiento para dar cuerpos moldeados o extrudados se produzca una deposición de sedimentos lo menor posible en las herramientas o en los cuerpos moldeados correspondientes.

Existe el objetivo de proporcionar un procedimiento de transesterificación en masa fundida, así como un policarbonato producido mediante este procedimiento, que, después del procesamiento para dar cuerpos moldeados o extrudados, cumpla con las exigencias de una carga lo más reducida posible en la superficie del sustrato y se eviten las desventajas descritas anteriormente.

Este objetivo se logra sorprendentemente añadiendo en un procedimiento de transesterificación en masa fundida de varias etapas a la masa fundida antes de la última etapa de reacción al menos un inhibidor y en la última etapa de reacción o después de la misma uno o varios ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos o sus derivados. Los policarbonatos producidos según el procedimiento según la invención no muestran las desventajas indicadas

anteriormente y son muy adecuados para el procesamiento para dar cuerpos moldeados o extrudados con una carga electrostática reducida.

- 5 Por lo tanto, un objeto de la presente invención es un procedimiento de preparación de policarbonato según el procedimiento de transesterificación en masa fundida, en el que se hacen reaccionar al menos un compuesto de dihidroxiarilo con al menos un carbonato de diarilo usando al menos un catalizador en un proceso de varias etapas, caracterizado porque se añade a la masa fundida antes de la última etapa de reacción al menos un inhibidor y en la última etapa de reacción o después de la misma se añaden uno o varios ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos o sus derivados, siendo el o los ácido(s) hidroxicarboxílico(s) aromático(s) uno o varios compuesto(s) de la fórmula general (VI), (VII) o (VIII), que se usan en un intervalo de 5 a 500 ppm, con respecto al policarbonato,



- 10 en las que
- $R^2$ ,  $R^{2'}$ , independientemente uno de otro, representan un resto alquilo  $C_1-C_{10}$ , aralquilo  $C_6-C_{34}$ , preferentemente representan un resto alquilo  $C_1-C_4$  lineal o ramificado,
- 15  $R^3$ ,  $R^{3'}$ , independientemente uno de otro, representan H, un resto alquil  $C_1-C_{10}$ -carbonilo o aril  $C_6-C_{34}$ -carbonilo, preferentemente representan H o un resto metilcarbonilo, etilcarbonilo, propilcarbonilo, fenilcarbonilo, butilcarbonilo y de modo muy particularmente preferente representan H o un resto metilcarbonilo,

I representa 1 o 2, preferentemente representa 1,

n representa 0 o un número entero de 1 a 3, preferentemente representa 0 o 1,

m representa 1 o 2, preferentemente representa 1,

- 20 Y representa un resto divalente constituido por 1 a 8 átomos de C y/o heteroátomos, preferentemente representa  $-C(R^5)(R^6)-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-S(=O)-$ ,  $-S(=O)_2-$ ,  $-(C=O)-$ ,  $-O(C=O)O-$ ,  $-O-C(R^5R^6)O-$ , de modo especialmente preferente representa  $-C(R^5)(R^6)-$ , en las que  $R^5$  y  $R^6$ , independientemente uno de otro, representan un resto alquilo  $C_1-C_{10}$ , preferentemente un resto alquilo  $C_1-C_6$ , de modo particularmente preferente representa metilo, y

- 25 X representa un resto alquilo  $C_1-C_{10}$ , alquil  $C_1-C_{10}$ -fenilo o fenilo, de modo particularmente preferente representa un resto fenilo.

- 30 El procedimiento según la invención se realiza según el procedimiento de transesterificación en masa fundida. La preparación de oligo- o policarbonatos aromáticos según el procedimiento de transesterificación en masa fundida es conocido por la literatura y se describe, por ejemplo, en Encyclopedia of Polymer Science, Vol. 10 (1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964), páginas 44 – 51, así como en los documentos DE-C 10 31 512, US-A 3.022.272, US-A 5.340.905 y US-A 5.399.659.

Según este procedimiento se transesterifican compuestos dihidroxiaromáticos con diésteres de ácido carbónico usando catalizadores adecuados y dado el caso otros aditivos en la masa fundida.

El procedimiento se realiza en varias etapas, generalmente en reactores conectados en serie, en los que se aumenta por etapas el peso molecular y, con ello, la viscosidad del policarbonato.

- 35 Para la realización del procedimiento según la invención puede usarse, por ejemplo, un diseño de instalación tal

como se representa en el documento WO-A 02/077 067. A este respecto, la síntesis de policarbonato se lleva a cabo mediante la transesterificación de carbonatos de diarilo con compuestos de dihidroxiarilo en presencia de compuestos de onio cuaternario, en la que en varias etapas de evaporación a temperaturas gradualmente crecientes y presiones gradualmente decrecientes se produce un oligocarbonato, que se condensa en uno o en dos reactores de cesta conectados en serie a temperaturas adicionalmente crecientes y presiones decrecientes para dar policarbonato.

Compuestos de dihidroxiarilo adecuados para el procedimiento según la invención son los de la fórmula general (I), en la que Z es un resto aromático con 6 a 34 átomos de C, que puede contener uno o varios núcleos aromáticos dado el caso sustituidos y restos alifáticos o cicloalifáticos o alquilarilos o heteroátomos como elementos de un puente.

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

Estos y otros compuestos de dihidroxiarilo adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos DE-A 3 832 396, FR-A 1 561 518, por H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, Nueva York 1964, página 28 y siguientes; página 102 y siguientes, y por D.G. Legrand, J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker Nueva York 2000, página 72 y siguientes.

Compuestos de dihidroxiarilo preferentes son, por ejemplo, resorcina, 4,4'-dihidroxidifenilo, bis-(4-hidroxi-fenil)-metano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, bis-(4-hidroxifenil)-difenil-metano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenil-etano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-1-(1-naftil)-etano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-1-(2-naftil)-etano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenil-propano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-hexafluoro-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metil-butano, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-4-metil-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, 1,3-bis-[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]-benceno, 1,1'-bis-(4-hidroxifenil)-3-diisopropil-benceno, 1,1'-bis-(4-hidroxifenil)-4-diisopropil-benceno, 1,3-bis-(2-(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)-2-propil)-benceno, bis-(4-hidroxifenil)-éter, sulfuro de bis-(4-hidroxifenilo), bis-(4-hidroxifenil)-sulfona, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfona y 2,2',3,3'-tetrahidro-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi-[1H-indeno]-5,5'-diol.

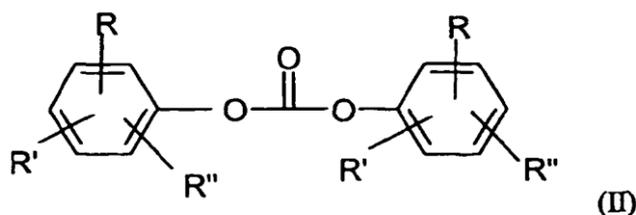
Son compuestos de dihidroxiarilo particularmente preferentes resorcina, 4,4'-dihidroxidifenilo, bis-(4-hidroxifenil)-difenil-metano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenil-etano, bis-(4-hidroxifenil)-1-(1-naftil)-etano, bis-(4-hidroxifenil)-1-(2-naftil)-etano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, 1,1'-bis-(4-hidroxifenil)-3-diisopropil-benceno y 1,1'-bis-(4-hidroxifenil)-4-diisopropil-benceno.

Son compuestos de dihidroxiarilo muy particularmente preferentes 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano.

Se pueden usar tanto un compuestos de dihidroxiarilo con formación de homopolicarbonatos como también distintos compuestos de dihidroxiarilo con formación de copolicarbonatos.

Los compuestos de dihidroxiarilo también pueden usarse con contenidos residuales de los compuestos de monohidroxiarilo a partir de los que se han producido, o los oligocarbonatos de bajo peso molecular con contenidos residuales de compuestos de monohidroxiarilo que se han disociado en la preparación de los oligómeros. Los contenidos residuales de los compuestos de monohidroxiarilo pueden ser de hasta el 20 % en peso, preferentemente de hasta el 10 % en peso, de modo particularmente preferente de hasta el 5 % en peso y de modo muy particularmente preferente de hasta el 2 % en peso.

Los carbonatos de diarilo adecuados para la reacción con compuestos de dihidroxiarilo son los de la fórmula general (II)



en la que

R, R' y R" independientemente unos de otros, son iguales o diferentes y representan alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>34</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>34</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>34</sub>, R además también puede significar -COO-R<sup>'''</sup>, en la que R<sup>'''</sup> representa 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>.

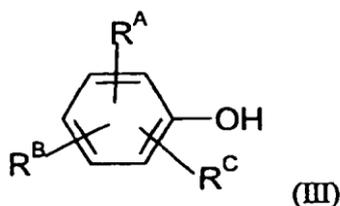
- 5 Carbonatos de diarilo preferentes son, por ejemplo, carbonato de difenilo, carbonatos de metilfenil-fenilo y carbonatos de di-(metilfenilo), carbonato de 4-etilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-etilfenilo), carbonato de 4-n-propilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-propilfenilo), carbonato de 4-iso-propilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-iso-propilfenilo), carbonato de 4-n-butilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-butilfenilo), carbonato de 4-iso-butilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-iso-butilfenilo), carbonato de 4-terc-butilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-terc-butilfenilo), carbonato de 4-n-pentilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-pentil-fenilo), carbonato de 4-n-hexilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-hexilfenilo), carbonato de 4-iso-octilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-iso-octilfenilo), carbonato de 4-n-nonilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-n-nonilfenilo), carbonato de 4-ciclohexil-fenil-fenilo, carbonato de di-(4-ciclohexilfenilo), carbonato de 4-(1-metil-1-feniletíl)-fenil-fenilo, carbonato de di-[4-(1-metil-1-feniletíl)-fenilo], carbonato de bifenil-4-il-fenilo, carbonato de di-(bifenil-4-ilo), carbonato de 4-(1-naftil)-fenil-fenilo, carbonato de 4-(2-naftil)-fenil-fenilo, carbonato de di-[4-(1-naftil)-fenilo], carbonato de di-[4-(2-naftil)fenilo], carbonato de 4-fenoxifenil-fenilo, carbonato de di-(4-fenoxifenilo), carbonato de 3-pentadecil-fenil-fenilo, carbonato de di-(3-pentadecilfenilo), carbonato de 4-tritilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-tritilfenilo), carbonato de (salicilato de metilo)-fenilo, carbonato de di-(salicilato de metilo), carbonato de (salicilato de etilo)-fenilo, carbonato de di-(salicilato de etilo), carbonato de (salicilato de n-propilo)-fenilo, carbonato de di-(salicilato de n-propilo), carbonato de (salicilato de iso-propilo)-fenilo, carbonato de di-(salicilato de iso-propilo), carbonato de (salicilato de n-butilo)-fenilo, carbonato de di-(salicilato de n-butilo), carbonato de (salicilato de terc-butilo)-fenilo, carbonato de di-(salicilato de terc-butilo), carbonato de di-(salicilato de fenilo) y carbonato de di-(salicilato de bencilo). Son compuestos de diarilo particularmente preferentes carbonato de difenilo, carbonato de 4-terc-butilfenil-fenilo, carbonato de di-(4-terc-butilfenilo), carbonato de bifenil-4-il-fenilo, carbonato de di-(bifenil-4-ilo), carbonato de 4-(1-metil-1-feniletíl)-fenil-fenilo, carbonato de di-[4-(1-metil-1-feniletíl)-fenilo] y carbonato de di-(salicilato de metilo).
- 10
- 15
- 20
- 25 Es muy particularmente preferente el carbonato de difenilo.

Pueden usarse tanto un carbonato de diarilo como también distintos carbonatos de diarilo.

- Los carbonatos de diarilo pueden usarse también con contenidos residuales de compuestos de monohidroxiarilo a partir de los que se han producido. Los contenidos residuales de los compuestos de monohidroxiarilo pueden ser de hasta el 20 % en peso, preferentemente de hasta el 10 % en peso, de modo particularmente preferente de hasta el 5 % en peso y de modo muy particularmente preferente de hasta el 2 % en peso.
- 30

- Con respecto al o a los compuesto(s) de dihidroxiarilo se usan en general 1,02 a 1,30 moles del o de los carbonato(s) de diarilo, preferentemente de 1,04 a 1,25 moles, de modo particularmente preferente de 1,045 a 1,22 moles, de modo muy particularmente preferente de 1,05 a 1,20 moles por mol de compuesto de dihidroxiarilo. También pueden usarse mezclas de los carbonatos de diarilo mencionados anteriormente, refiriéndose los datos en moles por mol de compuesto de dihidroxiarilo indicados anteriormente a la cantidad de sustancia total de la mezcla de los carbonatos de diarilo.
- 35

Para controlar o modificar los grupos terminales pueden usarse adicionalmente uno o varios compuesto(s) de monohidroxiarilo que no se han usado para la preparación del o de los carbonato(s) de diarilo usado(s). A este respecto pueden ser los de la fórmula general (III),



- 40 en la que

R<sup>A</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>34</sub> lineal o ramificado, alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>34</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>34</sub> o representa -COO-R<sup>D</sup>, en la que R<sup>D</sup> representa hidrógeno alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>34</sub>, alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>34</sub> o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>34</sub>, y

- 45 R<sup>B</sup>, R<sup>C</sup> independientemente uno de otro, son iguales o diferentes y 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>.

Dichos compuestos de monohidroxiarilo son, por ejemplo, 1-, 2- o 3-metilfenol, 2,4-dimetilfenol, 4-etilfenol, 4-n-propilfenol, 4-iso-propilfenol, 4-n-butilfenol, 4-isobutilfenol, 4-terc-butilfenol, 4-n-pentil-fenol, 4-n-hexilfenol, 4-iso-octilfenol, 4-n-nonilfenol, 3-pentadecilfenol, 4-ciclohexilfenol, 4-(1-metil-1-feniletíl)-fenol, 4-fenilfenol, 4-fenoxifenol, 4-(1-naftil)-fenol, 4-(2-naftil)-fenol, 4-tritilfenol, salicilato de metilo, salicilato de etilo, salicilato de n-propilo, salicilato de

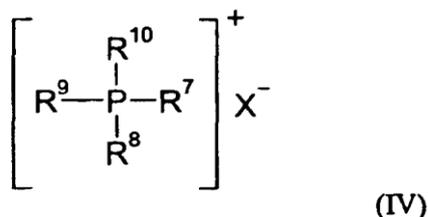
iso-propilo, salicilato de n-butilo, salicilato de iso-butilo, salicilato de terc-butilo, salicilato de fenilo y salicilato de bencilo.

Son preferentes 4-terc-butilfenol, 4-iso-octilfenol y 3-pentadecilfenol.

5 El o los compuesto(s) de monohidroxiarilo se pueden elegir, a este respecto, de modo que su punto de ebullición sea superior al del compuesto de monohidroxiarilo que se ha usado para la preparación del carbonato de diarilo usado. El compuesto de monohidroxiarilo puede añadirse en cualquier punto temporal en el transcurso de la reacción. Se añade preferentemente al comienzo de la reacción. La proporción de compuesto de monohidroxiarilo libre puede ser del 0,2 al 20 % en moles, preferentemente del 0,4 al 10 % en moles con respecto al compuesto de dihidroxiarilo

10 También es posible modificar los grupos terminales del policarbonato resultante, además, mediante adición de al menos un carbonato de diarilo adicional, cuyo compuesto de monohidroxiarilo de base presenta un punto de fusión superior al del compuesto de monohidroxiarilo de base del carbonato de diarilo principalmente usado. También en este caso puede añadirse el carbonato de diarilo adicional en cualquier punto temporal en el transcurso de la reacción. Se añade preferentemente al comienzo de la reacción. La proporción del carbonato de diarilo con el compuesto de monohidroxiarilo de base de alto punto de fusión en la cantidad de carbonato de diarilo usado total puede ser del 1 al 40 % en moles, preferentemente del 1 al 20 % en moles y de modo particularmente preferente del 1 al 10 % en moles.

20 Como catalizadores pueden usarse en el procedimiento de transesterificación en masa fundida para la preparación de policarbonatos los catalizadores básicos conocidos por la literatura tales como, por ejemplo, hidróxidos y óxidos alcalinos y alcalinotérreos y/o sales de onio, tales como, por ejemplo, sales de amonio o de fosfonio. Se usan preferentemente en la síntesis sales de onio, de modo particularmente preferente sales de fosfonio. Dichas sales de fosfonio son, por ejemplo, las de la fórmula general (IV)



en la que

25  $R^{7-10}$  representan restos alquilo  $C_1-C_{10}$ , arilo  $C_6-C_{14}$ , alquilarilo  $C_7-C_{15}$  o cicloalquilo  $C_5-C_6$  iguales o diferentes dado el caso sustituidos, preferentemente representan metilo o arilo  $C_6-C_{14}$ , de modo particularmente 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 la fórmula  $OR^{11}$ , en la que  $R^{11}$  representa un resto arilo  $C_6-C_{14}$ , aralquilo  $C_7-C_{15}$  o cicloalquilo  $C_5-C_6$  dado el caso sustituido, alquilo  $C_1-C_{20}$ , preferentemente fenilo.

30 Catalizadores particularmente preferentes son cloruro de tetrafenilfosfonio, hidróxido de tetrafenilfosfonio y fenolato de tetrafenilfosfonio, siendo muy particularmente preferente el fenolato de tetrafenilfosfonio.

Los catalizadores se usan preferentemente en cantidades de  $10^{-8}$  a  $10^{-3}$  moles, de modo particularmente preferente en cantidades de  $10^{-7}$  a  $10^{-4}$  moles, con respecto a un mol de compuestos de dihidroxiarilo.

Pueden usarse también, dado el caso, cocatalizadores, para aumentar la velocidad de la policondensación.

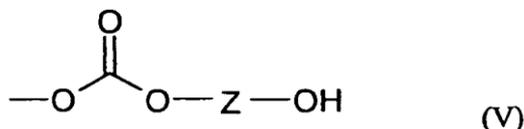
35 Estos pueden ser, por ejemplo, sales con actividad alcalina de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, tales como hidróxidos, alcóxidos  $C_1-C_{10}$  y arilóxidos  $C_6-C_{14}$  dado el caso sustituidos de litio, sodio y potasio, preferentemente hidróxidos, alcóxidos  $C_1-C_{10}$  o arilóxidos  $C_6-C_{14}$  dado el caso sustituidos de sodio. Son preferentes hidróxido de sodio, fenolato de sodio o la sal de disodio de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano.

40 En caso de añadir iones de metales alcalinos y alcalinotérreos en forma de sus sales, la cantidad de iones alcalinos y alcalinotérreos, determinada, por ejemplo, mediante espectroscopia de absorción atómica, es de 1 a 500 ppb, preferentemente de 5 a 300 ppb y del modo más preferente de 5 a 200 ppb, con respecto al policarbonato que se va a formar. En formas de realización preferentes del procedimiento de la invención no se usa, sin embargo, ninguna sal alcalina.

45 En el marco de la presente invención, por ppb y ppm, a menos que se indique lo contrario, se entienden partes en peso.

Las sales con actividad alcalina de metales alcalinos y metales alcalinotérreos pueden añadirse y mezclarse ya en la preparación de los oligocarbonatos, es decir, al comienzo de la síntesis o en una etapa posterior del procedimiento, para evitar reacciones secundarias no deseables. La cantidad total de catalizador también puede añadirse en varias etapas del procedimiento.

- 5 Además, existe también la posibilidad de añadir adicionalmente a los catalizadores y las cantidades de catalizadores ya mencionados anteriormente cantidades complementarias de catalizadores de onio antes de la policondensación. En caso de que el catalizador mencionado anteriormente sea ya un catalizador de onio, el catalizador añadido antes de la policondensación en cantidades complementarias puede ser el mismo catalizador de onio mencionado anteriormente o un catalizador de onio distinto del mismo.
- 10 La adición de los catalizadores se realiza preferentemente en solución, para evitar la dosificación de concentraciones en exceso perjudiciales. Los disolventes son preferentemente compuestos inherentes al sistema y al procedimiento tales como, por ejemplo, los compuestos de dihidroxiarilo, carbonatos de diarilo o dado el caso compuestos de monohidroxiarilo usados. Son particularmente preferentes compuestos de monohidroxiarilo porque es familiar para el experto que los compuestos de dihidroxiarilo y los carbonatos de diarilo se modifiquen fácilmente y comiencen a descomponerse ya a temperaturas ligeramente elevadas, especialmente con la acción de catalizadores. Con ello se perjudica la calidad del policarbonato. En una forma de realización particularmente preferente del procedimiento según la invención, el disolvente para el catalizador es fenol. El fenol es apropiado en esta forma de realización del procedimiento según la invención especialmente porque el catalizador usado preferentemente en esta forma de realización, fenolato de tetrafenilfosfonio, se aísla en su preparación como cristal mixto con fenol.
- 15
- 20 Los policarbonatos que se obtienen según este procedimiento se caracterizan estructuralmente porque además de extremos de cadena encapsulados con fenoles de la fórmula (III) también portan una determinada proporción de grupos terminales fenólicos sin encapsular. Este elemento estructural puede describirse, por ejemplo, mediante la fórmula (V) siguiente,



- 25 en la que Z tiene el significado indicado para la fórmula general (I).

El contenido de grupos terminales OH fenólicos es preferentemente superior a 150 ppm, de modo particularmente preferente superior a 200 ppm, de modo muy particularmente preferente superior a 250 ppm (con respecto al peso del policarbonato) determinado mediante espectroscopia de infrarrojos.

- 30 Los policarbonatos pueden ramificarse de forma dirigida añadiendo a la mezcla de reacción ramificadores adecuados. Los ramificadores adecuados para la preparación de policarbonato son conocidos por el experto. A este respecto, son compuestos con tres y más grupos funcionales, preferentemente aquellos con tres o más grupos hidroxilo.

- 35 Compuestos adecuados con tres o más de tres grupos hidroxilo fenólicos son, por ejemplo, floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hepteno-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 y tetra-(4-hidroxifenil)-metano.

Otros compuestos adecuados con tres y más grupos funcionales son, por ejemplo, ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido trimesínico, cloruro cianúrico y 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

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

- 40 Los ramificadores se usan en general en cantidades, por ejemplo, del 0,02 al 3,6 % en moles, con respecto al compuesto de hidroxiarilo.

- 45 Los compuestos de dihidroxiarilo, carbonatos de diarilo, compuestos de monohidroxiarilo usados, así como también todos los otros materiales de partida, productos químicos y coadyuvantes añadidos a la síntesis, pueden estar contaminados con impurezas generadas en su propia síntesis, su manipulación y su almacenamiento y usarse sin purificación adicional. No obstante, es deseable, pero no necesariamente obligatorio, trabajar con materiales de partida, productos químicos y coadyuvantes lo más limpios posible.

- 50 La adición de al menos un inhibidor se realiza antes de la última etapa de reacción. Esto significa en el marco de la invención que la adición se puede realizar en al menos una etapa de reacción anterior a la última etapa de reacción o también entre dos etapas de reacción. Preferentemente esta adición se realiza en la etapa de reacción inmediatamente anterior a al última etapa de reacción o entre la penúltima y la última etapa de reacción.

Los policarbonatos que se preparan mediante el procedimiento de transesterificación en masa fundida pueden contener después de la preparación impurezas básicas catalíticamente activas. A este respecto, puede tratarse de impurezas no eliminadas insignificantes de las sustancias de partida, de restos básicos no eliminados de catalizadores térmicamente degradables o de sales de catalizadores básicamente estables no eliminadas. Por catalizadores térmicamente degradables se entiende, por ejemplo, las sales de onio descritas anteriormente. Por catalizadores térmicamente estables se entiende, por ejemplo, sales con actividad alcalina de metales alcalinos o alcalinotérreos. Para inhibir estas impurezas básicas catalíticamente activas pueden añadirse a los policarbonatos principalmente en puntos temporales diferentes en el procedimiento correspondiente determinados inhibidores.

Como inhibidores son adecuados componentes ácidos tales como ácidos de Lewis o de Brønsted o ésteres de ácidos fuertes. El valor de pKa del inhibidor no debería ser superior a 5, siendo preferentemente inferior a 3. El componente ácido o sus ésteres se añaden para desactivar las impurezas básicas mencionadas anteriormente logrando el peso molecular deseado y, con ello, en el caso ideal, paralizar la reacción. Dichos inhibidores se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A 1 612 231, EP-A 435 124 o DE-A 44 38 545.

Ejemplos de componentes ácidos adecuados son ácido orto-fosfórico, ácido fosforoso, ácido pirofosfórico, ácido hipofosfórico, ácidos polifosfóricos, ácido bencenosulfónico, hidrogenofosfato de sodio, ácido bórico, ácidos arilborónicos, ácido clorhídrico (cloruro de hidrógeno), ácido sulfúrico, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido dodecylbencenosulfónico y todos los otros ácidos bencenosulfónicos sustituidos con fenilo, ácido nítrico, cloruros de ácido tales como éster fenílico del ácido clorofórmico, acetoxi-BP-A, cloruro de benzoilo, así como ésteres, hemiésteres y ésteres puenteados de los ácidos mencionados anteriormente tales como, por ejemplo, ésteres de ácido toluenosulfónico, ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácido fosforoso, ésteres de ácido fosfónico, sulfato de dimetilo, ésteres de ácido bórico, ésteres de ácido arilborónico y otros componentes generadores de ácidos mediante la influencia del agua tales como triisooctilfosfina, Ultranox 640-y BDP (oligómeros de difosfato de bisfenol).

Preferentemente como inhibidores se usan ácidos orgánicos que contienen azufre, ésteres de ácidos orgánicos que contienen azufre o mezclas de los mismos. Los ácidos orgánicos que contienen azufre pueden ser, por ejemplo, de ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, ácido trimetanosulfónico, ácido naftalinosulfónico o poliestireno sulfonado. Los ésteres de ácidos orgánicos que contienen azufre pueden ser sulfonato de dimetilo, sulfonato de dietilo, ésteres metílicos, etílicos, propílicos, butílicos, octílicos o fenílicos de ácido p-toluenosulfónico o ácido bencenosulfónico. Además, los ésteres completos o parciales de alcoholes polihidroxicos pueden ser, por ejemplo, éster de glicerina del ácido tribencenosulfónico, éster de glicerina del ácido dibencenosulfónico, éster de glicerina del ácido monobencenosulfónico, éster de glicerina del ácido tri-p-toluenosulfónico, éster de glicerina del ácido-di-p-toluenosulfónico, éster de glicerina del ácido mono-p-toluenosulfónico, éster de etilenglicol del ácido dibencenosulfónico, éster de etilenglicol del ácido monobencenosulfónico, éster de etilenglicol del ácido di-p-toluenosulfónico, éster de etilenglicol del ácido mono-p-toluenosulfónico, éster de pentaeritritol del ácido tetrabencenosulfónico, éster de pentaeritritol del ácido tribencenosulfónico, éster de pentaeritritol del ácido dibencenosulfónico, éster de pentaeritritol del ácido monobencenosulfónico, éster de pentaeritritol del ácido tetra-p-toluenosulfónico, éster de pentaeritritol del ácido tri-p-toluenosulfónico, éster de pentaeritritol del ácido di-p-toluenosulfónico, éster de pentaeritritol del ácido mono-p-toluenosulfónico, éster de trimetilol del ácido propanotribenceno-sulfónico, éster de trimetilol del ácido propanodibencenosulfónico, éster de trimetilol del ácido propanomonobencenosulfónico, éster de trimetilol del ácido propanotri-p-toluenosulfónico, éster de trimetilol del ácido propanodi-p-toluenosulfónico, éster de trimetilol del ácido propanomono-p-toluenosulfónico, éster de neopentilglicol del ácido dibencenosulfónico, éster de neopentilglicol del ácido monobencenosulfónico, éster de neopentilglicol del ácido di-p-toluenosulfónico, éster de neopentilglicol del ácido mono-p-toluenosulfónico, así como mezclas de los mismos. Además, estas mezclas pueden contener adicionalmente restos de compuestos de partida (componente ácido y/o componente alcohol). Dichos inhibidores se describen, por ejemplo, pero sin limitación, también en el documento EP-A 1 609 818.

Los inhibidores descritos pueden añadirse individualmente o en mezclas discrecionales entre sí o varias mezclas diferentes a la masa fundida polimérica.

Los inhibidores pueden usarse en cantidades inferiores a 100 ppm con respecto al policarbonato, preferentemente en cantidades de 0,1 a 50 ppm con respecto al policarbonato, de modo particularmente preferente de 0,5 a 10 ppm y de modo muy particularmente preferente en cantidades de 1 a 5 ppm.

Con respecto a la forma de adición de los inhibidores no existe ninguna limitación. Los inhibidores pueden añadirse en forma de sólido, por ejemplo, en forma de polvo, en solución o como masa fundida a la masa fundida polimérica. Otro tipo de dosificación es el uso de una mezcla maestra, es decir, una mezcla de inhibidores con el polímero, preferentemente con policarbonato, que se ha homogeneizado mediante preparación de material compuesto, que también puede contener otros aditivos tales como, por ejemplo, otros estabilizantes o agentes de desmoldeo.

Preferentemente, los ésteres de ácidos orgánicos que contienen azufre se añaden en forma líquida. Dado que las cantidades que se van a dosificar son muy reducidas, se usan preferentemente soluciones de los ésteres o mezclas maestras. Preferentemente, se eligen como disolventes los compuestos que se usan ya como componente adicional en los procesos en cuestión. Eventualmente los restos remanentes, según el perfil de exigencias del producto que se

va a fabricar, no reducen la calidad.

Compuestos adecuados que se han usado ya en el proceso correspondiente son preferentemente los que son químicamente inertes y se evaporan rápidamente. Como tales son adecuados en formas de realización preferentes, por ejemplo, fenol o carbonato de difenilo.

- 5 Como disolventes adicionales se consideran todos los disolventes orgánicos con un punto de ebullición a presión normal de 30 a 300 °C, preferentemente de 30 a 250 °C y de modo particularmente preferente de 30 a 200 °C, así como agua, incluida también agua de cristalización.

10 Disolventes adecuados pueden ser, por ejemplo, agua o alcanos, cicloalcanos o compuestos aromáticos dado el caso sustituidos. Los sustituyentes pueden ser restos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos en distintas combinaciones, así como halógenos o grupos hidroxilo. Los heteroátomos tales como, por ejemplo, oxígeno, también pueden ser elementos de puentes entre restos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, pudiendo ser los restos iguales o diferentes. Disolventes adicionales pueden ser también cetonas y ésteres de ácidos orgánicos, así como carbonatos cíclicos. Además, el inhibidor puede disolverse también en monoestearato de glicerina y dosificarse. Como disolventes pueden usarse también mezclas de los mencionados anteriormente.

15 Ejemplos de dichos disolventes son, además de agua, n-pentano, n-hexano, n-heptano y sus isómeros, clorobenceno, metanol, etanol, propanol, butanol y sus isómeros, fenol, o-, m- y p-cresol, acetona, dietiléter, dimetilcetona, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, éster etílico del ácido acético, carbonato de etileno, carbonato de propileno y mezclas de los mismos.

20 Preferentemente son adecuados agua, fenol, carbonato de propileno, carbonato de etileno, tolueno y mezclas de los mismos.

De modo particularmente preferentemente son adecuados agua, fenol, carbonato de propileno y mezclas de los mismos.

Para un mezclado eficaz del inhibidor son adecuados, por ejemplo, mezcladores estáticos u otros mezcladores dinámicos con los que se logre un mezclado homogéneo, tales como, por ejemplo, una extrusora.

25 En la última etapa de reacción del procedimiento según la invención o después de la misma se añaden a la mezcla de reacción el o los, uno o varios, ácido(s) hidroxicarboxílico(s) aromático(s) o su(s) derivado(s). La adición se realiza, por lo tanto, preferentemente en el denominado reactor de terminación o después del reactor de terminación, de modo especialmente preferente después del reactor de terminación.

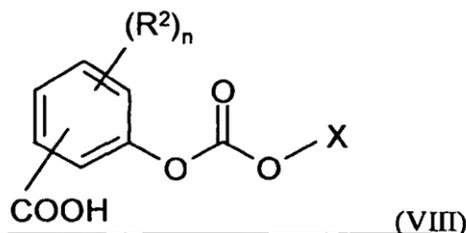
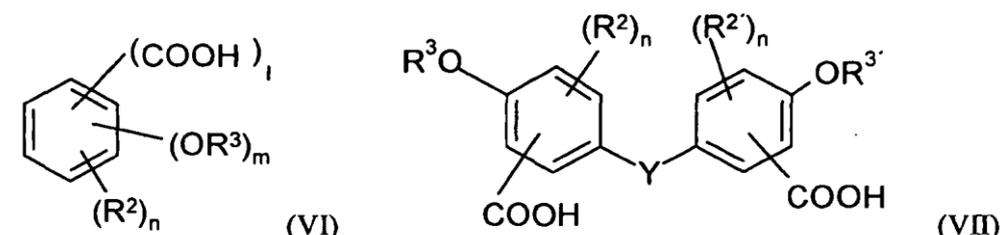
30 Con respecto a la forma de adición del o de los ácido(s) hidroxicarboxílico(s) aromático(s) o su(s) derivado(s) no existe ninguna limitación. Pueden añadirse como sólido, por ejemplo, como polvo, en solución o como masa fundida a la masa fundida polimérica. Un tipo de dosificación es el uso de una mezcla maestra, es decir, una mezcla del o de los ácido(s) hidroxicarboxílico(s) o su(s) derivado(s) con el polímero, preferentemente con policarbonato. Esta mezcla maestra se ha homogeneizado mediante preparación de material compuesto, el policarbonato usado puede contener a este respecto otros aditivos, tales como, por ejemplo, otros estabilizantes o agentes de desmoldeo. Por ejemplo, después de la última etapa de reacción antes de la descarga del polímero de la masa fundida de policarbonato usando una extrusora lateral puede añadirse el ácido hidroxicarboxílico aromático o su derivado preferentemente como mezcla maestra en policarbonato y dado el caso dispersarse posteriormente mediante un dispositivo de mezclado adicional tal como un mezclador estático. Además es posible fundir una vez más el polímero obtenido después de la última etapa del procedimiento en forma de un granulado, preferentemente en una extrusora, y allí mezclarlo con el o los ácido(s) hidroxicarboxílico(s) aromático(s) o su(s) derivado(s), preferentemente en forma de una mezcla maestra con policarbonato.

35

40

Por derivados de ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos se entiende ácidos carboxílicos modificados en los grupos hidroxilo, tales como, por ejemplo, ácidos alcoxycarboxílicos o ácidos alquilocarboxílicos o ariloxycarboxílicos.

Los ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos o sus derivados son los de la fórmula general (VI), (VII) u (VIII),



en las que

$R^2, R^{2'}$  independientemente uno de otro, representan un resto alquilo  $C_1-C_{10}$ , aralquilo  $C_6-C_{34}$ , preferentemente representan un resto alquilo  $C_1-C_4$  lineal o ramificado,

- 5  $R^3, R^{3'}$  independientemente uno de otro, representan H, un resto alquil  $C_1-C_{10}$ -carbonilo o aril  $C_6-C_{34}$ -carbonilo, preferentemente representan H o un resto metilcarbonilo, etilcarbonilo, propilcarbonilo, fenilcarbonilo, butilcarbonilo y de modo muy particularmente preferente representan H o un resto metilcarbonilo,

l representa 1 o 2, preferentemente representa 1,

n representa 0 o un número entero de 1 a 3, preferentemente representa 0 o 1,

- 10 m representa 1 o 2, preferentemente representa 1,

Y representa un resto divalente constituido por 1 a 8 átomos de C y/o heteroátomos, preferentemente representa  $-C(R^5)(R^6)-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-S(=O)-$ ,  $-S(=O)_2-$ ,  $-(C=O)-$ ,  $-O(C=O)O-$ ,  $-O-C(R^5R^6)O-$ , de modo especialmente preferente representa  $-C(R^5)(R^6)-$ , en las que  $R^5$  y  $R^6$ , independientemente uno de otro, representan un resto alquilo  $C_1-C_{10}$ , preferentemente un resto alquilo  $C_1-C_6$ , de modo particularmente preferente representa metilo, y

- 15 X representa un resto alquilo  $C_1-C_{10}$ , alquil  $C_1-C_{10}$ -fenilo o fenilo, de modo particularmente preferente representa un resto fenilo.

Ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos particularmente preferentes o sus derivados son, por ejemplo, ácido 3,5-diisopropilsalicílico, ácido 5,5-metilendisalicílico, ácido salicílico y ácido acetilsalicílico.

- 20 Los ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos o sus derivados se usan en cantidades de 5 a 500 ppm, preferentemente de 10 a 300 ppm, de modo particularmente preferente de 20 a 200 ppm, con respecto al policarbonato, en la última etapa de reacción de procedimiento según la invención o después de la misma.

- 25 Mediante esta combinación de la adición de al menos un inhibidor en una etapa de reacción anterior a la última etapa de reacción y la adición de al menos un ácido hidroxicarboxílico aromático o su derivado en la última etapa de reacción pueden obtenerse policarbonatos mediante el procedimiento de transesterificación en masa fundida con los que se pueden producir en el procesamiento posterior, por ejemplo mediante moldeo por inyección, piezas moldeadas con una carga electrostática reducida en la superficie. Una combinación de inhibidores y ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos adicionales o sus derivados en esta determinada sucesión temporal dentro del procedimiento no se ha descrito en la literatura hasta la fecha. El efecto de una carga electrostática reducida en la superficie de los cuerpos moldeados o los extrudados resultantes es tanto más sorprendente ya que, por ejemplo, la adición de inhibidores del tipo mencionado anteriormente antes del reactor de terminación es ya conocida (véanse, por ejemplo, los documentos EP-A 1 612 231 y DE-A 103 57 161), pero no muestra ningún efecto positivo sobre las propiedades electrostáticas de los cuerpos moldeados o extrudados resultantes.

El procedimiento según la invención puede llevarse a cabo de modo discontinuo o también en continuo.

- 35 Una vez que estén presentes como masa fundida los compuestos de dihidroxiarilo y los carbonatos de diarilo, dado el caso con otros compuestos, tales como, por ejemplo, un compuesto de monohidroxiarilo de alto punto de ebullición, se inicia en presencia de un catalizador adecuado la transesterificación. La conversión o el peso

molecular se aumenta a temperaturas crecientes y presiones decrecientes en aparatos y dispositivos adecuados mediante eliminación del compuesto de monohidroxiarilo que se va a disociar hasta que se logre el estado final deseado, es decir, la conversión deseada o el peso molecular deseado. Mediante la elección de la relación de compuestos de hidroxiarilo con respecto al carbonato de diarilo, la tasa de pérdida indicada del carbonato de diarilo mediante la elección del modo de procedimiento o de la instalación para la preparación del policarbonato, por medio del vapor desprendido y dado el caso otros compuestos añadidos, como por ejemplo un compuesto de monohidroxiarilo de punto de fusión elevado, se determina el tipo y la concentración de los grupos terminales.

**Alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>** representa en el marco de la invención, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, **alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>** además representa, por ejemplo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metil-butilo, neo-pentilo, 1-etilpropilo, ciclohexilo, ciclopentilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metil-pentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-di-metilbutilo, 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-metilpropil o 1-etil-2-metilpropilo, **alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>** además representa, por ejemplo, n-heptilo y n-octilo, pinaquilo, adamantilo, los mentilos isoméricos, n-nonilo, n-decilo, **alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>34</sub>** además representa, por ejemplo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo. Esto mismo tiene validez para los restos alquilo correspondientes, por ejemplo en restos aralquilo o alquilarilo, alquifenilo o alquilcarbonilo. Los restos alquilo en los restos hidroxialquilo o aralquilo o alquilarilo representan, por ejemplo, los restos alquilo correspondientes a restos alquilo anteriores.

**Arilo** representa un resto aromático carbocíclico con 6 a 34 átomos de carbono en el esqueleto. Esto mismo tiene validez para la porción aromática de un resto arilalquilo, también denominado resto aralquilo, así como para grupos más complejos constituidos por arilo, tales como, por ejemplo, restos arilcarbonilo.

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 de cadena lineal, cíclico, ramificado o no ramificado según la definición anterior que puede estar monosustituido, polisustituido o totalmente sustituido con restos arilo según la definición anterior.

Las enumeraciones anteriores son a modo de ejemplo y no se entienden como limitantes.

Con respecto al tipo de instalación y al modo de procedimiento en el que se realiza del proceso, no existe en principio ninguna limitación. Preferentemente, el proceso puede llevarse a cabo tal como se describe más adelante.

Además, no existe ninguna limitación especial con respecto a las temperaturas y a las presiones para el procedimiento según la invención. Son posibles todo tipo de condiciones siempre que las temperaturas, presiones y catalizadores elegidos posibiliten una transesterificación en masa fundida con una eliminación correspondientemente rápida del compuesto de monohidroxiarilo disociado.

Las temperaturas a lo largo de la totalidad del procedimiento se encuentran en general entre 180 y 330 °C, las presiones entre 1500 kPa, absolutos, y 1 kPa, absoluto.

Preferentemente, se elige un modo de procedimiento en continuo, ya que este puede ser ventajoso para la calidad del producto.

Preferentemente se lleva a cabo un procedimiento según la invención en continuo de este tipo condensando previamente uno o varios compuestos de dihidroxiarilo con uno o varios carbonato(s) de diarilo y dado el caso otros reactantes usando al menos un catalizador y después de esta condensación previa sin separación del o de los compuesto(s) de monohidroxiarilo formado(s) en varias etapas de reacción- evaporador posteriores a temperaturas gradualmente crecientes y presiones gradualmente decrecientes se aumenta el peso molecular del producto final hasta el nivel deseado.

Los dispositivos, aparatos y reactores adecuados para las etapas individuales de reacción- evaporador son, según el transcurso del procedimiento, intercambiadores de calor, aparatos reductores de la presión, separadores, columnas, evaporadores, recipientes con agitación y reactores u otros aparatos comerciales que proporcionen el tiempo de residencia necesario a temperaturas y presiones seleccionadas. Los dispositivos elegidos deben posibilitar la introducción de calor necesaria y estar construidos de modo que se calcule las viscosidades crecientes de la masa fundida en continuo. Todos los dispositivos tienen acopladas bombas, conducciones tubulares y válvulas entre sí. Las conducciones tubulares entre todos los dispositivos deben ser, por supuesto, lo más cortas posibles y debe mantenerse la curvatura de las conducciones lo más reducida posible para evitar periodos de residencia innecesariamente prolongados. A este respecto, se consideran las condiciones generales y las disposiciones para montajes de instalaciones químicas exteriores, es decir, técnicas.

Para la realización del procedimiento según un modo de procedimiento en continuo preferente, los asociados de reacción pueden fundirse conjuntamente o, si no, se pueden disolver el o los compuesto(s) de hidroxiarilo sólido(s) en la masa fundida de carbonato de diarilo o el o los carbonato(s) de diarilo sólido(s) en la masa fundida del o de los compuesto(s) de dihidroxiarilo o ambas materias primas se juntan como masa fundida, de modo preferente

directamente desde la preparación. Los periodos de permanencia de las masas fundidas de las materias primas separadas, en particular los de la masa fundida del compuesto de dihidroxarilo, se ajustan para que sean lo más cortos posible. La mezcla en forma de masa fundida puede permanecer más tiempo, por el contrario, debido al punto de fusión reducido de la mezcla de materias primas en comparación con las materias primas individuales a temperaturas correspondientemente más reducidas sin pérdidas de calidad.

Después se mezcla(n) el o los catalizador(es), preferentemente disuelto(s) en un disolvente adecuado, tal como, por ejemplo, fenol y la masa fundida se calienta a la temperatura de reacción.

En formas de realización preferentes del procedimiento según la invención se retira de la corriente de masa fundida entre el penúltimo reactor y el reactor de terminación por medio de una bomba de ruedas dentadas una corriente parcial, en la que se dosifica un inhibidor. La mezcla se bombea de nuevo directamente después para un mezclado intenso a través de un mezclador estático a la corriente principal. Detrás del sitio de entrada se encuentra en dirección de la corriente otro mezclador estático que se ocupa de la distribución homogénea en la corriente principal de masa fundida, que después se conduce a un reactor final. En el reactor final, que se usa para reducir los monómeros residuales, se reducen después los monómeros residuales a temperaturas de 260 a 310 °C, preferentemente de 265 a 300 °C y de modo particularmente preferente de 270 a 290 °C y a presiones de 0,01 a 3 hPa, preferentemente de 0,2 a 2,5 hPa y de modo particularmente preferente de 0,4 a 2 hPa. Los niveles de carga en el reactor final se ajustan tan reducidos como sea posible técnicamente. El tiempo de permanencia en el reactor final, también denominado reactor de terminación, se encuentran en el orden de magnitud de algunos minutos a horas, siendo preferentemente de 5 a 180 minutos, de modo particularmente preferente de 10 a 150 minutos y de modo muy particularmente preferente de 15 a 120 minutos. Un aumento del peso molecular reducido posiblemente dado en el reactor final, en el que principalmente debe realizarse la evaporación de los monómeros residuales, puede compensarse de modo que el peso molecular de entrada se reduzca cuando se logre después de la evaporación de los monómeros residuales exactamente el peso molecular final deseado. El policarbonato listo para su uso se descarga por medio de un dispositivo de bombeo del reactor final, equipado según se precise según procedimientos conocidos con áridos para mejorar las propiedades, se extrae en forma de cuerdas, se enfría y se granula. Como dispositivo de bombeo se usa generalmente una bomba de ruedas dentadas. Como alternativa pueden usarse también tornillos sin fin de diferente diseño o bombas volumétricas de diseño especial.

La forma de realización particularmente preferente del procedimiento según la invención en la que se hace reaccionar 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A, BPA) y carbonato de difenilo (DPC) entre sí para dar policarbonato se describe en el ejemplo siguiente, pero de forma no limitante:

A este respecto, la temperatura de reacción al comienzo de esta forma de realización particularmente preferente es de 180 a 220 °C, preferentemente de 190 a 210 °C, de modo muy particularmente preferente de 190 °C. En tiempos de permanencia de 15 a 90 min, preferentemente de 30 a 60 min, se ajusta el equilibrio de reacción sin que se extraiga el compuesto de hidroxiarilo formado. La reacción puede realizarse a presión atmosférica, pero por motivos técnicos también a sobrepresión. La presión preferente en instalaciones técnicas es de 2.000 a 15.000 hPa absolutos.

La mezcla en forma de masa fundida se somete a una reducción de la presión en una primera cámara de vacío, cuya presión se ajusta a 100 a 400 hPa, preferentemente a 150 a 300 hPa, y directamente después se calienta en un dispositivo a la misma presión de nuevo a la temperatura de entrada. En el proceso de reducción de la presión se evapora el compuesto de hidroxiarilo generado con monómeros aún presentes. Después de un tiempo de permanencia de 5 a 30 min en un recipiente de decantación, dado el caso con trasvase por bomba a la misma presión y la misma temperatura, la mezcla de reacción se somete a una reducción de la presión en una segunda cámara de vacío, cuya presión es de 50 a 200 hPa, preferentemente de 80 a 150 hPa, y se calienta directamente después en un dispositivo adecuado a la misma presión a una temperatura de 190 a 250 °C, preferentemente de 210 a 240 °C, de modo particularmente preferente de 210 a 230 °C. A este respecto también se evapora el compuesto de hidroxiarilo generado con monómeros aún presentes. Después de un tiempo de permanencia de 5 a 30 minutos en un recipiente de decantación, dado el caso con trasvase por bomba a la misma presión y la misma temperatura, la mezcla de reacción se somete a una reducción de la presión en una tercera cámara de vacío, cuya presión es de 30 a 150 hPa, preferentemente de 50 a 120 hPa, y se calienta directamente después en un dispositivo adecuado a la misma presión a una temperatura de 220 a 280 °C, preferentemente de 240 a 270 °C, de modo particularmente preferente de 240 a 260 °C. A este respecto también se evapora el compuesto de hidroxiarilo generado con monómeros aún presentes. Después de un tiempo de permanencia de 5 a 20 minutos en un recipiente de decantación, dado el caso con trasvase por bomba a la misma presión y la misma temperatura, la mezcla de reacción se somete a una reducción de la presión en otra cámara de vacío, cuya presión es de 5 a 100 hPa, preferentemente de 15 a 100 hPa, de modo particularmente preferente de 20 a 80 hPa y se calienta directamente después en un dispositivo adecuado a la misma presión a una temperatura de 250 a 300 °C, preferentemente de 260 a 290 °C, de modo particularmente preferente de 260 a 280 °C. A este respecto también se evapora el compuesto de hidroxiarilo generado con monómeros aún presentes.

El número de estas etapas, en este caso por ejemplo 4, puede variar entre 2 y 6. Las temperaturas y presiones se deben adaptar a la variación del número de etapas correspondientemente, para obtener resultados comparables. La viscosidad relativa alcanzada en estas etapas del carbonato oligomérico se encuentra entre 1,04 y 1,20,

preferentemente entre 1,05 y aproximadamente 1,15, de modo particularmente preferente entre 1,06 y 1,10.

5 El oligocarbonato producido de este modo después de un tiempo de permanencia de 5 a 20 min se alimenta a un recipiente de decantación dado el caso con trasvase por bomba a la misma presión y la misma temperatura que en la última etapa de evaporación ultrarrápida en un reactor de discos o de cesta y se condensa de nuevo a 250 a 310 °C, preferentemente a 250 a 290 °C, de modo particularmente preferente de 250 a 280 °C, a presiones de 1 a 15 hPa, preferentemente de 2 a 10 hPa, a tiempos de permanencia de 30 a 90 min, preferentemente de 30 a 60 minutos. El producto alcanza una viscosidad relativa de 1,12 a 1,28, preferentemente de 1,13 a 1,26, de modo particularmente preferente de 1,13 a 1,24.

10 Las masas fundidas que abandonan este reactor se llevan en otro reactor de discos o de cesta a la viscosidad final deseada o al peso molecular final deseado. Las temperaturas son de 270 a 330 °C, preferentemente de 280 a 320 °C, de modo particularmente preferente de 280 a 310 °C, la presión de 0,01 a 3 hPa, preferentemente de 0,2 a 2 hPa, para tiempos de permanencia de 60 a 180 minutos, preferentemente de 75 a 150 minutos. Las viscosidades relativas se ajustan al nivel necesario para el uso previsto y son de 1,18 a 1,40, preferentemente de 1,18 a 1,36, de modo particularmente preferente de 1,18 a 1,34.

15 El policarbonato obtenido de este modo contiene de forma ideal menos de 350 ppm de carbonato de difenilo (DPC), menos de 40 ppm de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (BPA) y menos de 150 ppm de fenol, preferentemente menos de 300 ppm de DPC, menos de 30 ppm de BPA y menos de 100 ppm de fenol, de modo particularmente preferente menos de 250 ppm de DPC, menos de 20 ppm de BPA y menos de 80 ppm de fenol, así como de modo especialmente particularmente preferente menos de 200 ppm de DPC, menos de 15 ppm de BPA y menos de 70 ppm de fenol.

La función de ambos reactores de cesta puede agruparse en un reactor de cesta.

25 Los vapores procedentes de todas las etapas del procedimiento se desvían inmediatamente, se agrupan y se procesan. Este procesamiento se realiza generalmente de forma destilativa para obtener purezas elevadas de las sustancias recuperadas. Esto puede realizarse, por ejemplo, según el documento DE-A 10 100 404. Una recuperación y un aislamiento del compuesto de monohidroxarilo disociado en forma pura son obvios desde un punto de vista económico y ecológico. El compuesto de monohidroxarilo puede usarse directamente en la preparación de un compuesto de dihidroxarilo o un carbonato de diarilo.

30 Los reactores de discos y de cesta se caracterizan porque proporcionan para tiempos de permanencia elevados una superficie muy grande que se renueva constantemente. Los reactores de discos y de cesta se diseñan geométricamente de forma correspondiente a las viscosidades de las masas fundidas de los productos. Son adecuados reactores, por ejemplo, tal como se describen en los documentos DE 44 47 422 C2 y EP-A 1 253 163, o reactores de dos ejes tal como se describen en el documento WO-A 99/28 370.

35 La forma de realización particularmente preferente descrita anteriormente del procedimiento según la invención puede aplicarse también a la reacción de compuestos de hidroxarilo o carbonatos de diarilo diferentes de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A, BPA) y carbonato de difenilo (DPC). A este respecto, pueden ser necesarias, dado el caso, adaptaciones en los ajustes de la temperatura y la presión a las etapas de procedimiento individuales.

Los oligocarbonatos, también de pesos moleculares muy reducidos, y los policarbonatos listos para su uso se transportan generalmente por medio de bombas de ruedas dentadas, tornillos sin fin de distinto diseño o bombas volumétricas de diseño especial.

40 Materiales particularmente adecuados para la fabricación de los aparatos, reactores, conducciones tubulares, bombas y accesorios son aceros inoxidables del tipo Cr Ni (Mo) 18/10 tales como, por ejemplo, 1.4571 o 1. 4541 (Stahlschlüssel 2001, Verlag: Stahlschlüssel Wegst GmbH, Th-Heuss-Strasse 36, D-71672 Marbach) y aleaciones basadas en Ni del tipo C, tales como, por ejemplo, 2.4605 o 2.4610 (Stahlschlüssel 2001, Verlag: Stahlschlüssel Wegst GmbH, Th-Heuss-Strasse 36, D-71672 Marbach). Los aceros inoxidables se usan hasta temperaturas del proceso de aproximadamente 290 °C y las aleaciones a base de Ni a temperaturas del proceso superiores a aproximadamente 290 °C.

50 Los parámetros de procedimiento esenciales tales como la relación de carbonato de diarilo con respecto al compuesto de dihidroxarilo al comienzo del proceso, la presión, la temperatura y el tiempo de permanencia en la totalidad de la instalación antes del reactor final o de terminación se eligen de modo que antes de la entrada de la masa fundida de reacción en el reactor final o de terminación se logre un peso molecular suficiente y un determinado contenido en grupos terminales OH para el uso previsto del producto que se va fabricar. El peso molecular final es esencialmente dependiente de la temperatura de entrada del reactor, de la presión y de la concentración de grupos terminales OH elegidos. Estas condiciones se eligen también en el penúltimo reactor de modo que pueda fabricarse el producto final deseado. El peso molecular promedio en peso  $M_w$  se ajusta de modo que se logre como máximo un  $M_w$  de 40.000 g/mol, preferentemente como máximo un  $M_w$  de 36.000 g/mol y de modo particularmente preferente como máximo un  $M_w$  de 30.000 g/mol. El contenido en grupos terminales OH en los policarbonatos es preferentemente superior al 150 ppm, de modo particularmente preferente superior a 200 ppm, de modo muy particularmente preferente superior a 250 ppm. Es particularmente preferente un contenido en grupos terminales OH

entre 150 y 750 ppm, preferentemente entre 150 y 600 ppm, de modo particularmente preferente entre 200 y 550 ppm y de modo muy particularmente preferente entre 250 y 500 ppm.

5 Para obtener un contenido reducido en monómeros residuales puede mezclarse la masa fundida antes del reactor de terminación, preferentemente entre el penúltimo reactor y el último o antes de un aparato de desgasificación con al menos uno de los inhibidores adecuados mencionados anteriormente de forma intensiva para detener la reacción. Después pueden evaporarse los monómeros en el reactor de terminación (o aparato de desgasificación).

10 El policarbonato producido con el procedimiento según la invención es adecuado especialmente para soportes de datos ópticos dado el caso reescribibles con buena recubribilidad y humectabilidad, así como una tendencia reducida al ensuciamiento. Además, aparecen en el procesamiento del policarbonato para dar piezas moldeadas o extrudados pocos sedimentos en herramientas o sobre las piezas moldeadas o los extrudados correspondientes.

15 El policarbonato producido según el procedimiento según la invención es adecuado, además, para la fabricación de artículos moldeados por inyección, que sorprendentemente presentan valores reducidos de intensidad de campo eléctrico. Para los artículos moldeados por inyección que se han fabricado mediante procesos de inyección sin usar ionizadores pueden lograrse para la intensidad de campo eléctrico, por ejemplo, valores en un intervalo aceptable de -18 kV/m a +18 kV/m.

Dichos policarbonatos no se han podido proporcionar hasta la fecha por medio del procedimiento de transesterificación en masa fundida y no se describen en la literatura.

20 Estos policarbonatos producidos según el procedimiento según la invención presentan preferentemente un contenido en grupos terminales OH fenólicos de más de 150 ppm, preferentemente más de 200 ppm, de modo particularmente preferente más de 250 ppm.

25 La determinación de cantidades en grupos terminales OH puede realizarse mediante medición RMN, medición IR o mediante medición IR en línea de los grupos terminales OH. Además, la determinación de grupos OH puede realizarse fotométricamente. Los procedimientos IR y los fotométricos se describen por Horbach, A.; Veiel, U.; Wunderlich, H., Makromolekulare Chemie 1965, volumen 88, página 215-231. Los valores indicados en el marco de la invención para el contenido en grupos OH fenólicos se determinaron mediante medición IR.

30 Los cuerpos moldeados por inyección de policarbonato habitual según el proceso de transesterificación en masa fundida tienen la propiedad de formar campos eléctricos elevados en la superficie del artículo moldeado por inyección. Así, por ejemplo, discos para almacenadores de datos ópticos de este policarbonato forman durante su fabricación en el procedimiento de moldeo por inyección un campo eléctrico alto. Estas intensidades de campo altas sobre el sustrato producen durante la fabricación del almacenador de datos óptico, por ejemplo, una atracción de polvo del ambiente o a una adhesión del artículo moldeado por inyección, por ejemplo de discos entre sí, lo que reduce la calidad del artículo moldeado por inyección listo para su uso y dificulta además el procedimiento de moldeo por inyección. Además, la carga electrostática produce, especialmente de discos (para soportes de datos ópticos) una carencia de humectabilidad sobre todo con medios no polares, tales como, por ejemplo, un colorante no polar o una aplicación de colorante de disolventes, tales como, por ejemplo, dibutiléter, etilciclohexano, tetrafluoropropanol, ciclohexano, metilciclohexano u octafluoropropanol. Así, una carga eléctrica alta en la superficie del sustrato durante la aplicación de colorante en almacenadores de datos reescribibles, por ejemplo, produce un recubrimiento irregular e incompleto con colorante y conduce, por lo tanto, a defectos en la capa de información.

40 Se ha demostrado que los policarbonatos producidos según el procedimiento según la invención se pueden convertir de modo particularmente adecuado en artículos moldeados por inyección que después de un determinado periodo de preparación no sobrepasan una intensidad de campo eléctrico determinado, medido a una distancia definida con respecto a la superficie del sustrato y a una temperatura y una humedad del aire definidas. Para lograr un comportamiento de recubrimiento aceptable es deseable que no se sobrepasen 618 kV/m después de 2 horas de un proceso de moldeo por inyección en continuo. Los valores logrados para los policarbonatos según la invención se encuentran preferentemente entre -18 y +18 kV/m después de 2 horas de un proceso de moldeo por inyección en continuo. El valor de la intensidad de campo eléctrico se ajusta en general dentro de un periodo de una hora y se modifica por unidad de tiempo después solo mínimamente o no se modifica absolutamente nada. Los valores mencionados anteriormente de la intensidad del campo eléctrico para materiales de sustrato según la invención pueden lograrse además sin usar ionizadores, de modo que en el procesamiento posterior de los policarbonatos el uso de ionizadores se puede reducir ampliamente.

55 Un cuerpo moldeado por inyección de policarbonato, tal como, por ejemplo, un disco óptico con las propiedades mencionadas anteriormente con respecto a la intensidad de campo eléctrico, destacan por una buena recubribilidad con colorantes. Esto es importante para una aplicación sin faltas de la capa escribible y, con ello, para asegurar un proceso de preparación sin averías. Esto tiene como consecuencia una tasa de rechazo claramente reducida frente a los materiales de sustratos habituales.

La intensidad de campo eléctrico provocada por cargas superficiales sobre el sustrato correspondiente depende de la geometría y las dimensiones del cuerpo moldeado por inyección y del tipo del proceso moldeado por inyección. Por lo tanto, la medición de la intensidad del campo eléctrico puede llevarse a cabo en un cuerpo moldeado por

inyección listo para su uso, tal como, por ejemplo, un disco para un soporte de datos ópticos.

Los valores reducidos para la intensidad del campo eléctrico son especialmente sorprendentes en vista de la cantidad relativamente alta de grupos OH fenólicos en los policarbonatos producidos mediante el procedimiento según la invención.

5 El promedio en peso del peso molecular del policarbonato es en general  $M_w = 10.000$  a  $40.000$  g/mol, preferentemente de  $15.000$  a  $36.000$  y de modo especialmente preferente de  $18.000$  a  $35.000$  g/mol. El promedio en peso del peso molecular se determina, a este respecto, mediante la viscosidad límite según la correlación Mark-Houwink (G.V. Schulz, H. Horbach, Makromol. Chem. 1959, 29, 93). La viscosidad límite se obtiene cuando se determina la viscosidad de una solución de policarbonato en cloruro de metileno a  $25$  °C por medio de un viscosímetro capilar de Ubbelohde según la norma DIN EN ISO 1628. Mediante la relación Mark-Houwink se obtiene el promedio en peso del peso molecular para policarbonato según  $[\eta] = K \times M_w^\alpha$  ( $[\eta]$ : Viscosidad límite; K:  $11,1 \times 10^{-3}$  ml/g;  $\alpha$ : 0,82).

15 Los policarbonatos tienen además preferente un contenido extraordinariamente pequeño de impurezas en forma de sales. La cantidad resultante de impurezas en forma de sal de iones alcalinos o alcalinotérreos se determina mediante espectroscopia de absorción atómica debería ser inferior a 60 ppb, preferentemente inferior a 40 ppb y de modo particularmente preferente inferior a 20 ppb. Las impurezas en forma de sal pueden proceder, por ejemplo, de impurezas procedentes de materias primas usadas y de sales de fosfonio y de amonio. Otros iones tales como iones Fe, Ni, Cr, Zn, Sn, Mo, Al y sus homólogos pueden estar contenidos en las materias primas o generarse mediante desgaste o corrosión de los materiales de las instalaciones usadas. El contenido de estos iones es en conjunto inferior a 2 ppm, preferentemente inferior a 1 ppm y de modo particularmente preferente inferior a 0,5 ppm.

20 Como aniones están presentes los de ácidos inorgánicos y de ácidos orgánicos en cantidades equivalentes (por ejemplo cloruro, sulfato, carbonato, fosfato, fosfito, oxalato, entre otros).

25 Se pretenden cantidades reducidas de dichos cationes y aniones, por lo que el uso de materias primas lo más puras posibles es ventajoso. Las materias primas puras de este tipo pueden obtenerse a partir de las materias primas técnicas parcialmente contaminadas, por ejemplo mediante operaciones de purificación adicionales antes de su uso, tales como, por ejemplo, mediante cristalización, destilación, arrastre con lavados, entre otros.

30 Además, el policarbonato obtenido según el procedimiento según la invención, para la alteración de propiedades, pueden proveerse de otros aditivos habituales, (por ejemplo, coadyuvantes y materiales de refuerzo). La adición de aditivos y áridos sirve para prolongar la vida útil (por ejemplo estabilizantes contra la hidrólisis o la degradación), para mejorar la estabilidad del color (por ejemplo estabilizantes térmicos y UV), para facilitar el procesamiento (por ejemplo, agentes de desmoldeo, coadyuvantes de fluidez), para mejorar las propiedades de uso, para mejorar la ignofugacidad, para influir en la impresión óptica (por ejemplo, colorantes orgánicos, pigmentos) o para ajustar las propiedades del polímero a determinadas cargas (modificadores de resistencia elevada al choque, minerales finamente triturados, materiales de fibra, harinas de cuarzo y fibras de vidrio y de carbono). Dichos áridos y aditivos se describen, por ejemplo, en "Plastics Additives", R. Gächter y H. Müller, Hanser Publishers 1983.

35 Las cantidades de materiales ignífugos, agentes de desmoldeo, estabilizantes UV, termoestabilizantes, se eligen de maneras que son conocidas por el experto para policarbonatos aromáticos. No obstante, por los motivos descritos al principio, la cantidad de aditivos usados se mantiene lo más reducida posible. Ejemplos de aditivos de este tipo son agentes de desmoldeo a base de ácido esteárico y/o alcohol esteárico, de modo particularmente preferente estearato de pentaeritritol, triestearato de trimetilolpropano, diestearato de pentaeritritol, estearato de estearilo y monoestearato de glicerina, así como termoestabilizantes habituales.

40 Para lograr las propiedades deseadas se pueden combinar los distintos aditivos entre sí. Estos aditivos y áridos 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.

45 A este respecto, los aditivos y áridos o sus mezclas pueden añadirse como sólidos, es decir como polvo, o como masa fundida a la masa fundida de polímeros. Otro tipo de dosificación es el uso de mezclas maestras, es decir, una mezcla del aditivo o del árido con el polímero, preferentemente con policarbonato, que se ha homogeneizado mediante formación de material compuesto, o mezclas de mezclas maestras de los aditivos o mezclas de aditivos.

50 La adición de estas sustancias se realiza preferentemente en equipos habituales para el policarbonato listo para su uso.

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

55 Los policarbonatos producidos según el procedimiento según la invención son muy adecuados como materiales de sustrato para piezas moldeadas por inyección transparentes, especialmente para piezas moldeadas por inyección que se van a recubrir, tales como, por ejemplo, placas transparentes, lentes, medios de almacenamiento ópticos o

5 soportes para medios de almacenamiento ópticos o también artículos en el sector de acristalamientos de automóvil tales como vidrios de dispersión. Así, se pueden fabricar a partir del policarbonato según la invención especialmente medios de almacenamiento ópticos o soportes para medios de almacenamiento ópticos tales como, por ejemplo, almacenadores de datos ópticos escribibles, que presentan una buena recubribilidad y humectabilidad y, por ejemplo, son adecuados para la aplicación de colorantes a partir de una solución especialmente de medios no polares. Además, las piezas moldeadas por inyección ópticas que se han fabricado a partir de estos policarbonatos presentan una tendencia al ensuciamiento reducida.

Los ejemplos siguientes sirven de explicación ejemplar de la invención y no se consideran de ningún modo como limitación.

## 10 Ejemplos

### Viscosidad relativa de solución:

La viscosidad relativa de solución se determinó en diclorometano a una concentración de 5 g/l a 25 °C.

### Contenido de grupos terminales OH fenólicos:

15 El contenido de grupos terminales OH fenólicos se obtuvo mediante medición IR. Para este fin se realizó una medición de la diferencia de una solución de 2 g de polímero en 50 ml de diclorometano frente a diclorometano puro y se determinó la diferencia de extinción a  $3582\text{ cm}^{-1}$ .

### Ensayo de sedimentos:

El ensayo de sedimentos simuló cómo se comporta el material correspondiente en el proceso de moldeo por inyección con respecto a la formación de sedimentos. El ensayo de sedimentos se llevó a cabo como sigue:

20 Se introdujeron 20 g de granulado de polímero después de secado a 120 °C durante 4 horas en una carcasa pequeña de aluminio de 80 mm de diámetro. Esta carcasa pequeña se introdujo a continuación en un bloque metálico que presenta una entalladura circular con un diámetro de 85 mm y una profundidad de 50 mm, habiéndose calentado el bloque metálico ya eléctricamente a 300 °C.

25 Esta depresión del bloque metálico se recubrió con una película de aluminio de 0,03 mm de espesor y a su vez se cargó desde el lado posterior con un bloque metálico enfriable. Este bloque metálico está provisto de canales de enfriamiento, a través de los que fluye agua con una temperatura aproximada de 20 °C.

Durante el tiempo de medición, que es de 4 horas, condensan desde el granulado componentes volátiles evaporables en la película de aluminio. En la realización de la medición debe tenerse en cuenta que la película del espacio de muestra debe ser hermética en dirección al exterior.

30 A continuación se enfrió el aparato de ensayo a temperatura ambiente. Después de alcanzar la temperatura ambiente se retiró la película de aluminio y se pesó en una microbalanza. La cantidad de condensado se determinó a partir de la diferencia de peso de la película antes y después del ensayo. El valor de sedimentos es el peso de los sedimentos depositados en la película con respecto a la cantidad de granulado pesada en porcentaje.

### Medición de la intensidad de campo eléctrico:

35 La influencia del procedimiento según la invención se analizó por medio de mediciones de la intensidad del campo eléctrico en piezas moldeadas por inyección listas, en el caso presente en discos. Para fabricar estos discos ópticos se ajustaron los parámetros de moldeo por inyección y las condiciones siguientes:

Máquina: Netstal Discjet

Matriz: grabador de audio

40 Tiempo de ciclo: 4,4 s

Temperatura de la masa: 310 – 330 °C

Dimensiones del sustrato: CD de audio

Temperatura de la herramienta en el lado de la matriz: 60 °C

45 Antes del comienzo del proceso de moldeo por inyección se usó un nuevo grabador de audio. Antes de usar del nuevo grabador se purificó la totalidad de la instalación de moldeo por inyección de material contaminado, para que no se falsearan los valores de medición.

Para medir la intensidad de campo eléctrico se usó un medidor de campo de la empresa Eltec (EMF 581230). Inmediatamente después de finalizar el proceso de moldeo por inyección se recogió y se depositó el disco mediante

un brazo robótico. A este respecto, el disco no debe entrar en contacto con metales, ya que si no se perjudicaría la medición. Además, los ionizadores dado el caso presentes deben estar desconectados.

5 El medidor de campo se posicionó por encima del disco a una distancia de 100 mm de la superficie horizontal del disco. La distancia del medidor de campo al borde interior del disco fue, a este respecto, de 29 mm y estaba orientado con ello de forma centrada sobre la superficie escribible. El disco, a este respecto, no se movió. La medición del campo se realizó, por lo tanto, en un periodo de 3 – 10 segundos después de finalizar el proceso de moldeo por inyección.

10 El aparato de medición estaba conectado a un aparato registrador x/y, en el que se registraron los valores correspondientes. Cada disco medido se asoció, por lo tanto, con un valor integral determinado del campo eléctrico. Para limitar la cantidad de datos se llevaron a cabo después de iniciar el proceso 100 mediciones, es decir, se registró la intensidad de campo eléctrico correspondiente en la superficie de los 100 primeros discos. Después de 60 minutos en cada caso se llevaron a cabo otras 100 mediciones. Después de la 3ª serie de mediciones, es decir, después de aproximadamente 2 horas se suspendió la medición.

15 En la realización de la medición se tuvo en cuenta, además, que la humedad del aire durante la medición era del 20 al 50 % y la temperatura ambiente de 22 a 28 °C.

### Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)

20 A partir de un recipiente se bombearon 7500 kg/h de mezcla en masa fundida de 3741 kg/h de carbonato de difenilo (17,45 kmol/h) y 3759 kg/h de bisfenol A (16,47 kmol/h), con adición de 4,19 kg/h de una mezcla catalítica, a través de un intercambiador de calor, se calentó a 190 °C y se condujo a través de una columna de maduración a 1200 kPa y 190 °C. El tiempo de permanencia promedio fue de 50 minutos. La mezcla catalítica estaba constituida por 0,52 kg del producto de fenol de fenolato de tetrafenilfosfonio (que contenía el 65,5 % en peso de fenolato de tetrafenilfosfonio, 0,786 mol) disuelto en 4,5 kg de fenol.

25 La masa fundida se condujo después a través de una válvula de descompresión a un separador que presentaba una presión de 200 hPa. La masa fundida evacuada se calentó de nuevo a 200 °C en un evaporador molecular por gravedad que presentaba también una presión de 200 hPa y se recogió en un recipiente. Después de un tiempo de permanencia de 20 minutos, la masa fundida se bombeó a las siguientes tres etapas diseñadas de forma similar. Las condiciones presión, temperatura y tiempo de permanencia en la etapa 2ª / 3ª / 4ª fueron de 90 / 70 / 40 hPa; 223 / 252 / 279 °C y 20 / 10 / 10 minutos. Todos los vapores se condujeron a través de reguladores de presión a una columna que estaba al vacío y se descargaron como condensado.

30 Después, el oligómero se condensó en un reactor de cesta posterior a 280 °C y 4,7 hPa con un tiempo de permanencia de 45 minutos dando un producto de alto peso molecular cuya viscosidad relativa era de 1,195. Los vapores se condensaron.

35 De la corriente de masa fundida que conducía a otro reactor de cesta se desvió por medio de una bomba de ruedas dentadas una corriente parcial de 150 kg/h de masa fundida, se añadieron 2,0 g/h de tris(4-bencenosulfonato) de 1,2,3-propanotriol, se condujo a través un mezclador estático con una relación longitud-diámetro de 20 y de nuevo se recirculó a la corriente de masa fundida principal. Directamente después del encuentro se distribuyó homogéneamente el tris(4-bencenosulfonato) de 1,2,3-propanotriol en la corriente de masa fundida total por medio de otro mezclador estático. La masa fundida tratada de este modo se expuso en otro reactor de cesta a 294 °C, 0,7 hPa y a un tiempo de permanencia promedio de 130 minutos posteriormente a las condiciones del proceso. A la masa fundida se añadieron aún 250 ppm de monoestearato de glicerina, que actúa como agente de desmoldeo, en forma líquida, así como 50 ppm de fosfato de tris(2-etil-hexilo) (Nº CAS: 78-42-2) como estabilizante, se descargó y se granuló.

45 La fabricación de las piezas moldeadas ópticas (discos) y la medición de la intensidad de campo eléctrico se realizó tal como se ha descrito anteriormente. Además, el granulado obtenido se secó durante 6 horas y después se procesó mediante una máquina de moldeo por inyección Netstal Discjet (véase anteriormente) a un tiempo de ciclo de 4,4 segundos con los parámetros indicados anteriormente para dar discos. Como matriz se usó un grabador de audio. De los primeros 100 discos se midió en cada caso en campo eléctrico con un medidor de campo tal como se ha descrito anteriormente. Después de una hora se midieron otros 100 discos consecutivamente; el proceso de moldeo por inyección, a este respecto, no se interrumpió. Después de otra hora se midieron también  
50 correspondientemente 100 discos consecutivamente. Para la valoración se consultaron los valores de medición de los últimos 100 discos después de 2 horas de proceso de moldeo por inyección en continuo.

El valor medio de la intensidad de campo eléctrico de los últimos 100 discos (después de 2 horas de proceso de moldeo por inyección) era de -25,0 kV/m.

El ensayo de sedimentos dio un condensado del 0,0967 % en peso.

55 Contenido de grupos OH fenólicos: 470 ppm

La viscosidad límite del polímero fue de 36,5. Esto corresponde a un peso molecular de aproximadamente  $M_w = 19.450$  g/mol.

#### **Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)**

5 Se procedió como en el ejemplo 1 con la modificación de que antes del reactor de terminación se añadieron 2 ppm de tris (4-bencenosulfonato) de 1,2,3-propanotriol. Adicionalmente, a diferencia del ejemplo 1, después del último reactor de cesta, es decir, de la última etapa del procedimiento, se añadieron al material 10 ppm de tris (4-bencenosulfonato) de 1,2,3-propanotriol. Después se formaron hilos y se granularon.

10 La fabricación de los discos y la medición de la intensidad de campo eléctrico se realizó tal como se ha descrito anteriormente. El valor medio de la intensidad de campo eléctrico de los últimos 100 discos (después de 2 horas de proceso de moldeo por inyección) era de -24,6 kV/m.

El ensayo de sedimentos dio un condensado del 0,0957 % en peso.

Contenido de grupos OH fenólicos: 500 ppm

La viscosidad límite del polímero fue de 35,4. Esto corresponde a un peso molecular de aproximadamente  $M_w = 18.740$  g/mol.

#### **15 Ejemplo 3 (según la invención)**

Se procedió como en el ejemplo 1 con la modificación de que después del último reactor de cesta, es decir, de la última etapa del procedimiento, se añadieron al material 300 ppm de ácido salicílico. Después se formaron hilos y se granularon.

20 La fabricación de los discos y la medición de la intensidad de campo eléctrico se realizó tal como se ha descrito anteriormente.

El valor medio de la intensidad de campo eléctrico de los últimos 100 discos (después de 2 horas de proceso de moldeo por inyección) era de -15,8 kV/m.

El ensayo de sedimentos dio un condensado del 0,0974 % en peso.

Contenido de grupos OH fenólicos: 470 ppm

25 La viscosidad límite del polímero fue de 36,3. Esto corresponde a un peso molecular de aproximadamente  $M_w = 19.320$  g/mol

#### **Ejemplo 4 (según la invención)**

30 Se procedió como en el ejemplo 1 con la modificación de que después del último reactor de cesta, es decir, de la última etapa del procedimiento, se añadieron al material 100 ppm de ácido acetilsalicílico. Después se formaron hilos y se granularon.

La fabricación de los discos y la medición de la intensidad de campo eléctrico se realizó tal como se ha descrito anteriormente. El valor medio de la intensidad de campo eléctrico de los últimos 100 discos (después de 2 horas de proceso de moldeo por inyección) era de -11,1 kV/m.

El ensayo de sedimentos dio un condensado del 0,089 % en peso.

35 Contenido de grupos OH fenólicos: 470 ppm

La viscosidad límite del polímero fue de 36,1. Esto corresponde a un peso molecular de aproximadamente  $M_w = 19.190$  g/mol.

#### **Ejemplo 5 (según la invención)**

40 Se procedió como en el ejemplo 1 con la modificación de que después del último reactor de cesta, es decir, de la última etapa del procedimiento, se añadieron al material 300 ppm de ácido acetilsalicílico. Después se formaron hilos y se granularon.

La fabricación de los discos y la medición de la intensidad de campo eléctrico se realizó tal como se ha descrito anteriormente. El valor medio de la intensidad de campo eléctrico de los últimos 100 discos (después de 2 horas de proceso de moldeo por inyección) era de +9,0 kV/m.

45 El ensayo de sedimentos dio un condensado del 0,063 % en peso.

Contenido de grupos OH fenólicos: 460 ppm (en peso)

La viscosidad límite del polímero fue de 36,0. Esto corresponde a un peso molecular de aproximadamente  $M_w = 19.130$  g/mol.

**Ejemplo 6 (según la invención)**

- 5 Se procedió como en el ejemplo 1 con la modificación de que después del último reactor de cesta, es decir, de la última etapa del procedimiento, se añadieron al material 100 ppm de 5,5-metilenbis(ácido salicílico). Después se formaron hilos y se granularon.

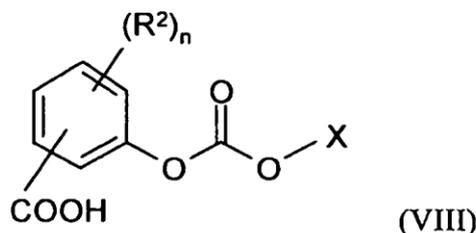
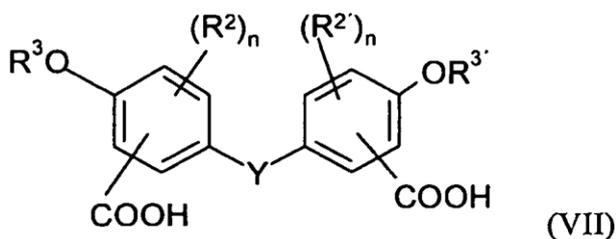
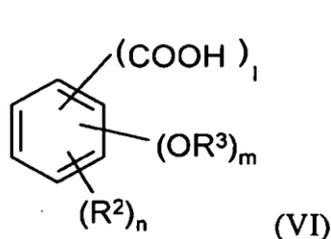
La fabricación de los discos y la medición de la intensidad de campo eléctrico se realizó tal como se ha descrito anteriormente. El valor medio de la intensidad de campo eléctrico de los últimos 100 discos (después de 2 horas de proceso de moldeo por inyección) era de +10,0 kV/m.

- 10 Los ejemplos según la invención anteriores muestran frente a los ejemplos comparativos sorprendentemente una carga electrostática claramente reducida y, a pesar de los aditivos adicionales una deposición de sedimentos comparativamente reducida sobre los discos.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de policarbonato según el procedimiento de transesterificación en masa fundida, en el que se hace reaccionar al menos un compuesto de dihidroxiarilo con al menos un carbonato de diarilo, usando al menos un catalizador en un proceso de varias etapas, **caracterizado porque** a la masa fundida de la última etapa de reacción se le añade al menos un inhibidor y en la última etapa de reacción o después de la misma se añaden uno o varios ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos, en el que

el o los ácido(s) hidroxicarboxílico(s) son uno o varios compuesto(s) de las fórmulas generales (VI), (VII) o (VIII), que se usan en un intervalo de 5 a 500 ppm con respecto al policarbonato,



10 en las que

$R^2$ ,  $R^2$ , independientemente uno de otro representan un resto alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ , aralquilo  $C_6$ - $C_{34}$ , preferentemente representan un resto alquilo  $C_1$ - $C_4$  lineal o ramificado,

$R^3$ ,  $R^3$ , independientemente uno de otro, representan H, un resto alquil  $C_1$ - $C_{10}$ -carbonilo o aril  $C_6$ - $C_{34}$ -carbonilo, preferentemente representan H o un resto metilcarbonilo, etilcarbonilo, propilcarbonilo, fenilcarbonilo, butilcarbonilo y de modo muy particularmente preferente representan H o un resto metilcarbonilo,

l representa 1 o 2, preferentemente representa 1,

n representa 0 o un número entero de 1 a 3, preferentemente representa 0 o 1,

m representa 1 o 2, preferentemente representa 1,

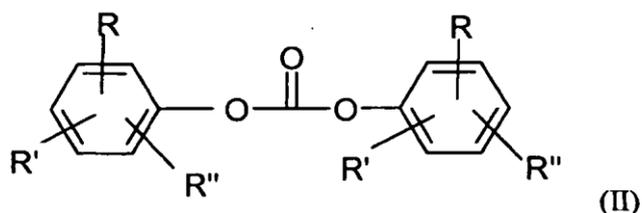
Y representa un resto divalente constituido por 1 a 8 átomos de C y/o heteroátomos, preferentemente representa  $-C(R^5)(R^6)-$ ,  $-(C R^5 R^6)_m-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-S(=O)-$ ,  $-S(=O)_2-$ ,  $-(C=O)-$ ,  $-O(C=O)O-$ ,  $-O-C(R^5 R^6)O-$ , de modo especialmente preferente representa  $-C(R^5)(R^6)-$ , en los que  $R^5$  y  $R^6$ , independientemente uno de otro, representan un resto alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ , preferentemente representan un resto alquilo  $C_1$ - $C_6$ , de modo particularmente preferente representan metilo, y

X representa un resto alquilo  $C_1$ - $C_{10}$ , alquil  $C_1$ - $C_{10}$ -fenilo o fenilo, de modo particularmente preferente representa un resto fenilo.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el o los ácido(s) hidroxicarboxílico(s) aromático(s) o su(s) derivado(s) son uno o varios compuesto(s) seleccionado(s) de ácido 3,5-diisopropilsalicílico, ácido 5,5-metilendisalicílico, ácido salicílico y ácido acetilsalicílico.
3. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** el inhibidor es un ácido que contiene azufre, un éster de ácidos orgánicos que contienen azufre o mezclas de los mismos.
4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** como compuesto(s)

de dihidroxiarilo se usan uno o varios compuesto(s) seleccionado(s) del grupo de los dihidroxibencenos, dihidroxi-difenilos, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos, bis-(hidroxifenil)-arilos, bis-(hidroxifenil)-éteres bis-(hidroxifenil)-cetonas, sulfuros de bis-(hidroxifenilo), bis-(hidroxifenil)-sulfonas, sulfóxidos de bis-(hidroxifenilo), 1,1'-bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos, así como sus compuestos alquilados en el núcleo y halogenados en el núcleo.

- 5
5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como carbonato(s) de diarilo se usan uno o varios compuestos de la fórmula general (II)



en la que

- 10
- R, R' y R'', independientemente unos de otros, son iguales o diferentes y 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 además también puede significar -COO-R''', en donde R''' representa 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>.

- 15
6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** como catalizador(es) se usan uno o varios compuesto(s) seleccionado(s) del grupo de sales alcalinas, alcalinotérreas y de onio, preferentemente sales de onio.