

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 557 299**

51 Int. Cl.:

C23C 22/50 (2006.01)

C23C 8/10 (2006.01)

C23C 22/06 (2006.01)

C08G 64/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2007 E 07819092 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015 EP 2087148**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de superficies metálicas**

30 Prioridad:

31.10.2006 DE 102006051308

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

25.01.2016

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**EBERT, WOLFGANG;
MELLIS, RAINER;
MEYER, ALEXANDER;
RUYTINX, BERT;
KARBACH, ALEXANDER y
MICHALSKI-VOLLMER, DETLEF**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 557 299 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 para el tratamiento de superficies metálicas

Objeto de la invención es un procedimiento para la pasivación de superficies metálicas así como el uso de estos materiales pasivados en la preparación o el procesamiento de policarbonatos. Mediante este procedimiento se logra preparar policarbonatos con un bajo contenido de partículas fluorescentes.

En caso de estos materiales puede tratarse por ejemplo de tubos eventualmente calentados para el transporte de masas fundidas de policarbonato, de haces de tubos o las superficies internas de intercambiadores de calor, de calderas de reacción o también de aparatos de filtración u otras piezas que conducen masa fundida de prensas extrusoras y bombas. El policarbonato preparado con ayuda de este procedimiento es adecuado sobre todo para artículos de moldeo por inyección cualitativamente de alta calidad, en particular aquéllos en los que son importantes una alta transparencia y un bajo YI (*yellowness index*, índice de amarilleado), tales como por ejemplo memorias de datos ópticas, cristales de dispersión o lunas para el sector del automóvil generalmente. Los granulados de policarbonato o los cuerpos de moldeo por inyección preparados con ayuda de estas partes de plantas presentan un bajo contenido de partículas fluorescentes.

La preparación de policarbonato se realiza por regla general en partes de plantas, es decir tubos, calderas de reacción etc., de acero o de aleaciones especiales de acero. En estas plantas se prepara el policarbonato, se transporta, se concentra, se aísla o se procesa posteriormente.

Se ha encontrado ahora que las superficies metálicas que entran en contacto con masas fundidas de policarbonato pueden tener una influencia desventajosa sobre la calidad del producto.

Así se ha encontrado que el policarbonato preparado en estas partes de plantas presenta una cierta impureza con partículas fluorescentes, lo que es desventajoso para la calidad de cuerpos de moldeo por inyección, materiales extruidos y láminas fabricados a partir de este material.

En particular, los tiempos de permanencia altos de masas fundidas de policarbonato en estas partes de plantas son desventajosos para la calidad del producto y elevan la intensidad de fluorescencia en el material. Así, las masas fundidas de policarbonato preparadas según el procedimiento de transesterificación en masa fundida están en contacto durante más tiempo con superficies metálicas. Por tanto es crítico en particular este procedimiento con respecto a la formación de partículas fluorescentes que reducen la calidad del producto.

No solo los tiempos de permanencia altos sino también el tamaño de la superficie metálica que entra en contacto con la masa fundida polimérica, desempeña un papel serio. Así, por ejemplo las partes de plantas para la filtración de masas fundidas de policarbonato pueden ser críticas para la calidad del producto, dado que en este caso el policarbonato está expuesto a una gran superficie metálica. El tamaño de la superficie metálica se determina entre otras cosas mediante la calidad de la superficie. Así, una superficie pulida es ventajosa en comparación con una no pulida.

Por tanto se desarrolló un procedimiento para el pretratamiento de partes de plantas metálicas que entran en contacto con masas fundidas de policarbonato. Mediante este procedimiento se logra preparar un policarbonato con contenido más bajo de partículas fluorescentes y por consiguiente se logra mejorar claramente la calidad del producto.

Este policarbonato es adecuado, además del uso en memorias de datos ópticas, igualmente bien para la fabricación de piezas moldeadas del sector del acristalamiento de automóviles, tales como por ejemplo de cristales de luz difusa. Este policarbonato es ventajoso en particular en aquellas aplicaciones en las que se requiere una buena calidad de superficie.

Se sabe que el pretratamiento de aceros tiene una repercusión sobre la tendencia a la corrosión. Se han descrito procedimientos de pasivación por ejemplo por Asami *et al.* en "Surface and Interface Analysis", 2004, 36(3), 220-224 o por Virtanen *et al.* en "Material Science Forum" 1995, 185-188 (Passivation of Metals and Semiconductors), 965-974.

Ninguna de estas publicaciones citadas anteriormente se refiere al tratamiento de metales que entran en contacto con masas fundidas de policarbonato. El problema de la corrosión no es comparable con los requerimientos durante una producción de policarbonato. Por tanto, las soluciones encontradas no estaban claras.

Se sabe que mediante superficies que contienen hierro, que se encuentran en contacto con una masa fundida de policarbonato, puede resultar una decoloración del policarbonato. Esto se ha descrito por ejemplo en el documento JP 02233733. Para resolver este problema se usaron aleaciones con bajo contenido de hierro, tal como por ejemplo Alloy 59, en combinación con masas fundidas de policarbonato. Esto se ha descrito por ejemplo en los documentos EP 1222231 B1, WO 2000064554, WO 9954381, WO 2000007684 o en el documento JP 07171873. Partiendo de que las construcciones en Alloy/Hastelloy son muy caras, de modo que siempre pueden construirse zonas parciales de esta panta de estos materiales, no se han descrito en ninguna de estas publicaciones determinados

pretratamientos de las aleaciones, con los que pudiera impedirse la formación de partículas fluorescentes en masas fundidas de policarbonato.

5 En el documento EP 0 410 425 A2 se describen artículos de moldeo por inyección de policarbonato con una baja proporción de polvo. Esto se consigue debido a que determinadas piezas mecánicas de la máquina de moldeo por inyección, tales como por ejemplo los elementos de husillo, están compuestas de determinados materiales resistentes a la corrosión, tal como por ejemplo Hastelloy. No se informa de ninguna relación con cuerpos fluorescentes y no se describe ningún procedimiento de pretratamiento.

10 En el documento JP 2002 12 64 25 se describe una instalación de filtración en masa fundida que está constituida por un filtro de acero inoxidable para la reducción de partículas de gel. No se informa de ninguna relación con cuerpos fluorescentes y no se describe ningún procedimiento de pretratamiento.

15 En el documento EP-A 1156071 se describe una pasivación de medios de filtro con ácidos débiles, tal como por ejemplo fenol. Debido a ello se consigue que se mejore el índice de amarilleado del material filtrado. No se describen partículas fluorescentes. Para la reducción de partículas fluorescentes no es adecuado este procedimiento. En esta publicación se describe un tratamiento térmico en nitrógeno, mientras que la presente invención pretrata de manera oxidativa.

20 En el documento US 4518440 se describe un procedimiento para la pasivación de superficies metálicas con ácidos minerales. Según el procedimiento descrito se pasivan generalmente estas superficies que presentan, según este procedimiento, un determinado contenido de óxido de cromo y óxido de hierro. No se han descrito las repercusiones sobre la formación de partículas fluorescentes en masas fundidas de policarbonato. Los ensayos comparativos en los que se trataron masas fundidas de policarbonato con óxido de hierro y/u óxido de cromo muestran que se produce en masas fundidas de policarbonato un claro aumento de la fluorescencia. Si se consideran estos resultados, entonces es inadecuado este procedimiento de pasivación para masas fundidas de policarbonato.

25 En el documento JP-4-161210 se describe el revestimiento de medios de filtro que sirven para la filtración de masas fundidas poliméricas, con óxido de cromo. Este revestimiento resulta mediante un procedimiento químico en húmedo. No se han descrito las repercusiones sobre la formación de partículas fluorescentes. Mediante este procedimiento se consigue una reducción de cuerpos de gel. A diferencia de esto se consigue en este caso la pasivación sobre todo mediante un procedimiento térmico. La pasivación de acuerdo con la invención descrita en este caso es claramente más eficaz, con respecto a la formación de partículas fluorescentes en masas fundidas de PC.

30 En el documento JP 2003048975 se describe la preparación de policarbonato en el procedimiento de transesterificación en masa fundida. En este procedimiento se someten las materias primas fundidas a una filtración a través de un filtro pasivado. Esta pasivación se realiza con ácido y/o recocido bajo atmósfera de gas inerte. No se ocupa de la formación de partículas fluorescentes. El procedimiento descrito se diferencia del procedimiento dado a conocer en el presente documento, dado que en este caso se usan procedimientos de pasivación oxidativos. El filtro descrito en el documento JP 2003048975 no se usa para la filtración en masa fundida de policarbonato.

Ninguna de las publicaciones mencionadas anteriormente trata el contenido de impurezas fluorescentes en policarbonato. Los procedimientos mencionados anteriormente no conducen a una reducción eficaz de partículas fluorescentes en policarbonato.

40 Se encontró sorprendentemente que un tratamiento térmico especial de acero inoxidable o aleaciones de acero inoxidable conduce a una reducción significativa de partículas fluorescentes en la matriz de policarbonato. Tanto con acero inoxidable y aleaciones de acero inoxidable no pasivados como con acero inoxidable y aleaciones de acero inoxidable pasivados mediante tratamiento con ácido conduce este procedimiento a una clara reducción de las partículas fluorescentes.

45 Por tanto, el objeto de la invención es un procedimiento para el tratamiento de superficies metálicas que en la preparación o el procesamiento de polímeros, preferentemente de policarbonato, entran en contacto con la masa fundida polimérica, en el que en una primera etapa se tratan las superficies metálicas con ácido mineral y en una segunda etapa se pretratan térmicamente las superficies metálicas en atmósfera oxidativa tal como aire.

50 El pretratamiento térmico se realiza generalmente a temperaturas de 200 °C a 1200 °C, dependiendo del tipo de recocido o de la correspondiente temperatura de recocido. La duración del pretratamiento térmico asciende generalmente a de 1 minuto a 48 horas, preferentemente de 2 minutos a 30 horas y en particular de 10 minutos a 24 horas y depende del tipo de recocido.

El pretratamiento térmico puede realizarse a este respecto mediante calcinación de la superficie metálica en una llama, mediante recocido en un horno de mufla, mediante recocido en el lecho fluidizado con arena o mediante recocido en un horno de ventilación forzada.

55 En la calcinación de las superficies metálicas en una llama de gas se encuentran las temperaturas habitualmente entre 600 °C y 1500 °C, preferentemente entre 800 °C y 1200 °C, en el recocido en el horno de mufla entre 300 °C y

1000 °C, preferentemente entre 600 °C y 900 °C y en el recocido en el horno de ventilación forzada a de 200 °C a 500 °C, preferentemente a de 300 °C a 400 °C.

5 La duración del pretratamiento térmico a temperaturas por encima de 600 °C asciende en general a de 1 minuto a 1 hora, en el intervalo de temperatura de 300 °C a 700 °C, por regla general de 30 minutos a 48 horas, preferentemente de 30 minutos a 30 horas, en particular de 2 a 25 horas, a temperaturas de 300 °C a 500 °C en general a de 1 a 48 horas, preferentemente de 2 a 30 horas, en particular de 4 a 25 horas.

El esculpado a la llama de las piezas de metal tratadas mediante calcinación se realiza en un lecho de arena o lecho fluidizado.

10 De manera especialmente preferente se someten a recocido las superficies metálicas del material no tejido de filtro en el horno de ventilación forzada a de 200 °C a 500 °C, preferentemente de 250 °C a 450 °C, en particular de 300 °C a 400 °C durante hasta 35 horas, preferentemente de 4 a 30 horas, en particular de 8 a 26 horas. En particular se prefiere una temperatura de 350 °C durante 24 horas.

15 Las piezas metálicas que se tienen en cuenta para el pretratamiento son piezas metálicas que entran en contacto con la masa fundida polimérica. A esto pertenecen por ejemplo tubos, conductos, filtros y calderas. Otros ejemplos se mencionan en otro punto de la presente solicitud. Las piezas metálicas pretratadas de acuerdo con la invención han de usarse en general en el intervalo de 14, preferentemente 10, de manera especialmente preferente 8, en particular 3 días tras el recocido.

20 Las piezas metálicas pueden limpiarse, por ejemplo desengrasarse, antes del recocido de manera adecuada, por ejemplo mediante tratamiento con cloruro de metileno. Mediante tratamiento con ácido mineral, en particular ácido nítrico en concentraciones del 0,5 - 65 %, preferentemente del 5 - 30 % en peso, a temperaturas de 10 °C a 100 °C, preferentemente a temperaturas de 15 °C a 80 °C y un tiempo de tratamiento de 10 minutos a 24 horas, preferentemente de 30 minutos a 8 horas o mediante ácido fosfórico en concentraciones del 0,5 % al 85 % en peso, preferentemente del 5 - 40 % en peso, a temperaturas de 10 °C a 150 °C, preferentemente a de 15 °C a 80 °C, con tiempos de tratamiento de 10 minutos a 24 horas, preferentemente de 30 minutos a 8 horas puede conseguirse una pasivación. Esta debe seguirse sin embargo forzosamente de una etapa de tratamiento término de acuerdo con la presente invención para conseguir la acción más deseada.

30 Las piezas metálicas pretratadas de acuerdo con la invención pueden usarse tanto en el procedimiento de superficie límite de fases como en el procedimiento de transesterificación de masa fundida o el procesamiento de polímeros, en todos los sitios de la planta de producción en los entran en contacto piezas metálicas con la masa fundida polimérica. Esto se aplica en particular en partes de plantas que generan una alta carga de temperatura, tales como unidades de concentración, bombas o intercambiadores de calor.

Los filtros o materiales no tejidos de filtro tratados de acuerdo con la invención pueden usarse para la denominada filtración profunda de policarbonato.

35 De esta manera pueden prepararse polímeros, en particular policarbonatos, que se caracterizan por un bajo contenido de partículas fluorescentes.

40 Así, los policarbonatos, que se prepararon o se procesaron usando piezas metálicas pretratadas de acuerdo con la invención, presentan un número de partículas de partículas fluorescentes transparentes del tamaño entre 15 - 250 µm de 0,1 - 1,8 cuentas/g, medido tras disolver el policarbonato en cloruro de metileno y filtrar a través de un filtro de teflón con tamaño de poro de 5 µm a una longitud de onda de excitación de 400 - 440 nm y un aumento total de 25 veces con un tiempo de iluminación de 40 ms.

45 Según esto se detecta automáticamente una zona fluorescente anexa al filtro de teflón en las condiciones indicadas anteriormente (longitud de onda, aumento total, tiempo de iluminación) y se cuenta como 1 "cuenta". Se cuentan las partículas fluorescentes individuales que se encuentran en el filtro de teflón. El número total de las partículas fluorescentes se divide entre la masa de la masa fundida de policarbonato introducida mediante pesada en la respectiva mezcla de reacción y se obtiene el número de partículas (de fluorescencia) con respecto a 1 gramo de policarbonato (cuentas/g).

50 La preparación de los policarbonatos se realiza entre otras cosas según el procedimiento de superficie límite de fases. Este procedimiento para la síntesis de policarbonato se ha descrito de manera variada en la bibliografía; a modo de ejemplo se remite a H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, vol. 9, Interscience Publishers, New York 1964 pág. 33 y siguientes, a Polymer Reviews, vol. 10, "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods", Paul W. Morgan, Interscience Publishers, New York 1965, cap. VIII, pág. 325, a Dres. U. Grigo, K. Kircher y P. R- Müller "Polycarbonate" en Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, volumen 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, pág. 118-145 así como al documento EP-A 0 517 044.

55 De acuerdo con este procedimiento se realiza la fosgenación de una sal de sodio de un bisfenol (o de una mezcla de distintos bisfenoles) dispuesta en solución acuosa-alcalina (o suspensión) en presencia de un disolvente orgánico

inerte o mezcla de disolventes que forma una segunda fase. Los oligocarbonatos producidos, existentes principalmente en la fase orgánica se condensan con ayuda de catalizadores adecuados para dar policarbonatos de alto peso molecular, disueltos en la fase orgánica. La fase orgánica se separa finalmente y el policarbonato se aísla de esto mediante distintas etapas de procesamiento.

- 5 Los difenoles adecuados para la preparación de los policarbonatos que van a usarse de acuerdo con la invención son por ejemplo hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenilo, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis(hidroxi-fenil)-cicloalcanos, sulfuros de bis-(hidroxifenilo), bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, α,α' -bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos, así como sus compuestos alquilados, con núcleo alquilado y con núcleo halogenado.
- 10 Los difenoles preferentes son 4,4'-dihidroxidifenil, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenil-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-fenil-etano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,3-bis-[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno (bisfenol M), 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(3,5-di-metil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfona, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,3-bis-[2-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-propil]benceno, 1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC) así como sus mezclas.

Los difenoles especialmente preferentes son 4,4'-dihidroxidifenil, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-fenil-etano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC) así como sus mezclas.

- 20 Estos y otros difenoles adecuados se han descrito por ejemplo en los documentos US-A -PS 2 999 835, 3 148 172, 2 991 273, 3 271367, 4 982 014 y 2 999 846, en las solicitudes de patente alemanas 1 570 703, 2 063 050, 2 036 052, 2 211 956 y 3 832 396, la patente francesa 1 561 518, en la monografía "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964, pág. 28 y siguientes; pág. 102 y siguientes", y en "D.G. Legrand, J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, pág. 72 y siguientes".

- 25 En el caso de los homopolicarbonatos se usa solo un difenol, en el caso de los copolicarbonatos se usan varios difenoles, pudiendo estar contaminados lógicamente los bisfenoles usados, como también todos los otros productos químicos y coadyuvantes añadidos a la síntesis con las impurificaciones que proceden de su propia síntesis, manipulación y almacenamiento, aunque es deseable trabajar con materias primas lo más puras posible.

- 30 Los agentes interruptores de cadena monofuncionales necesarios para la regulación del peso molecular, tal como fenol o alquilfenoles, en particular fenol, p-terc-butilfenol, iso-octilfenol, cumilfenol, sus ésteres de ácido clorofórmico o cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos o mezclas de estos agentes interruptores de cadena, se alimentan o bien con el bisfenolato o los bisfenolatos a la reacción o se añaden sin embargo en cualquier momento discrecional a la síntesis, mientras que en la mezcla de reacción están presentes aún fosgeno o grupos terminales ácido clorofórmico o en el caso de los cloruros de ácido y ésteres de ácido clorofórmico como agentes interruptores de la
- 35 cadena mientras que estén a disposición de manera suficiente grupos terminales fenólicos del polímero que se forma. Preferentemente se añaden el agente interruptor de cadena o los agentes interruptores de cadena sin embargo tras la fosgenación en un punto o en un momento cuando ya no esté presente fosgeno, sin embargo no se haya dosificado aún el catalizador, o se dosifican antes del catalizador, con el catalizador juntos o de manera paralela a este.

- 40 De la misma manera se añaden a la síntesis eventualmente agentes ramificadores o mezclas de agentes ramificadores que van a usarse, sin embargo habitualmente antes de los agentes interruptores de cadena. Habitualmente se usan trisfenoles, cuaterfenoles o cloruros de ácido de ácidos tri- o tetracarboxílicos o también mezclas de los polifenoles o de los cloruros de ácido.

- 45 Algunos de los compuestos que pueden usarse 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, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

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

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

- 55 Los catalizadores usados en la síntesis de superficie límite de fases son aminas terciarias, en particular trietilamina, tributilamina, trioctilamina, N-etilpiperidina, N-metilpiperidina, N-i/n-propilpiperidina; sales de amonio cuaternario tales como hidróxido / cloruro / bromuro / hidrogeno-sulfato / tetrafluoroborato de tetrabutilamonio / tributilbencilamonio / tetraetilamonio; así como los compuestos de fosfonio que corresponden a los compuestos de amonio. Estos compuestos se han descrito en la bibliografía como catalizadores de superficie límite de fases típicos, pueden

5 obtenerse comercialmente y son familiares para el experto. Los catalizadores pueden añadirse a la síntesis individualmente, en mezcla o también uno junto a otro y sucesivamente, eventualmente también antes de la fosgenación, prefiriéndose sin embargo dosificaciones tras la entrada de fosgeno, a no ser que se use un compuesto onio o mezclas de compuestos onio como catalizadores, entonces se prefiere una adición antes de la dosificación de fosgeno. La dosificación del catalizador o de los catalizadores puede realizarse en sustancia, en un disolvente inerte, preferentemente aquél de la síntesis de policarbonato, o también como solución acuosa, en el caso de las aminas terciarias entonces como sus sales de amonio con ácidos, preferentemente ácidos minerales, en particular ácido clorhídrico. Con el uso de varios catalizadores o de la dosificación de cantidades parciales de la cantidad total de catalizador pueden realizarse naturalmente también distintos modos de dosificación en diferentes sitios o en diferentes tiempos. La cantidad total de los catalizadores usados se encuentra entre el 0,001 % y el 10 % en mol, con respecto a moles de bisfenoles usados, preferentemente del 0,01 % al 8 % en mol, de manera especialmente preferente del 0,05 % al 5 % en mol.

15 La realización de la síntesis de policarbonato puede realizarse de manera continua o discontinua. La reacción puede realizarse por tanto en calderas agitadoras, reactores tubulares, reactores con trasvase por bomba o cascadas de calderas agitadoras o sus combinaciones. Los medios preferentes para estos calderas agitadoras o reactores tubulares y tuberías etc. son por ejemplo acero V4A o Hastelloy-C.

El lavado de la solución de policarbonato se realiza mediante pasos por calderas decantadoras, calderas agitadoras, dispositivos coalescentes o separadores o combinaciones de estas medidas. También estas partes de plantas están constituidas igualmente por los materiales mencionados anteriormente.

20 El aislamiento del polímero de la solución puede realizarse mediante evaporación del disolvente por medio de la temperatura, vacío o de un gas arrastrador calentado. Otros procedimientos de aislamiento son cristalización y precipitación. También estas etapas de procedimiento se realizan en recipientes constituidos por los medios mencionados anteriormente. En un procedimiento de procesamiento térmico tiene especial importancia el material usado como consecuencia de la temperatura más alta. Un procedimiento de procesamiento térmico de este tipo es por ejemplo la separación por destilación del disolvente mediante sobrecalentamiento y distensión, un denominado "procedimiento ultrarrápido" (véase también "Thermische Trennverfahren", VCH Verlagsanstalt 1988, pág. 114). Todos estos procedimientos se han descrito en la bibliografía de patentes y en libros de texto y son familiares para el experto.

30 En la separación del disolvente mediante temperatura (separación por destilación) o el procedimiento ultrarrápido técnicamente más eficaz se obtienen masas fundidas poliméricas altamente concentradas.

35 A partir de las masas fundidas poliméricas altamente concentradas así obtenidas pueden separarse los restos del disolvente o bien directamente de la masa fundida con prensas extrusoras de evaporación (documentos BE-A 866 991, EP-A 0 411 510, US-A 4 980 105, DE-A 33 32 065), evaporadores de capa fina (documento EP-A 0 267 025), evaporadores de película descendente, evaporadores por extrusión o mediante compactación por fricción (documento EP-A 0 460 450), eventualmente también con adición de un agente arrastrador, tal como nitrógeno o dióxido de carbono o usando vacío (documentos EP-A 0 039 96, EP-A 0 256 003, US-A 4 423 207). También en este caso tiene un especial papel el material usado que entra en contacto con la masa fundida polimérica (también estos materiales están compuestos de los medios anteriormente mencionados).

40 En particular es importante el pretratamiento de acuerdo con la invención de las superficies metálicas en aparatos y tubos con temperaturas por encima de 200 °C, en particular cuando estas piezas está calentadas eléctricamente, mediante líquidos o mediante vapor, especialmente cuando las temperaturas de pared se encuentran por encima de 240 °C, preferentemente por encima de 300 °C y el tiempo de contacto de la superficie con la masa fundida polimérica asciende a más de 10 segundos o la diferencia de temperatura entre la masa fundida que entra y la superficie calentada (temperatura de pared de la pieza metálica) es mayor de 60 °C. El tiempo de contacto en etapas de concentración en el procedimiento de superficie límite de fases asciende habitualmente a más de 10 segundos y es por regla general menor de 20 minutos, preferentemente menor de 15 minutos. El tiempo de contacto en procedimientos de masa fundida asciende en general a de 30 minutos a 12 horas, preferentemente de 1 hora a 6 horas.

50 Además, el uso de las superficies pretratadas de acuerdo con la invención es positivo cuando la masa fundida polimérica contiene aún restos de monómeros en particular aquéllos con grupos terminales OH o Cl, como con un contenido residual de disolvente, en particular disolventes clorados tales como clorobenceno, diclorometano, cloroformo o tetracloruro de carbono y sus mezclas. Por tanto es especialmente ventajoso el uso de las superficies metálicas tratadas de acuerdo con la invención en el área de vías de transporte de masa fundida, etapas de concentración térmica y unidades de mezclado térmicas, o sea tuberías calentadas, intercambiadores de calor, etapas ultrarrápidas, evaporadores de capa fina, evaporadores de película descendente y evaporadores tubulares, evaporadores por extrusión, partes de prensas extrusoras y calderas, siempre que éstos tenga contacto de pared con la masa fundida de PC.

55 Los granulados se obtienen, cuando sea posible, mediante separación por centrifugación directa de la masa fundida y posterior granulación o sin embargo usando prensas extrusoras de descarga de las que se separa por

centrifugación, en aire o con líquido, la mayor parte del agua. Si se usan prensas extrusoras entonces pueden añadirse aditivos a la masa fundida, antes de esta prensa extrusora, eventualmente usando mezcladoras estáticas o mediante prensas extrusoras laterales en la prensa extrusora.

5 Además es posible la preparación de policarbonatos también a partir de diarilcarbonatos y difenoles según el procedimiento de policarbonato conocido en la masa fundida, el denominado procedimiento de transesterificación en fundido, que se ha descrito por ejemplo en el documento WO-A 01/05866 y WO-A 01/05867. Además se describen procedimientos de transesterificación (procedimiento de acetato y procedimiento de éster fenílico) por ejemplo en los documentos US-A 34 94 885, 43 86 186, 46 61 580, 46 80 371 y 46 80 372, en los documentos EP-A 26 120, 26 121, 26 684, 28 030, 39 845, 39 845, 91 602, 97 970, 79 075, 14 68 87, 15 61 03, 23 49 13 y 24 03 01 así como en los documentos DE-A 14 95 626 y 22 32 977.

10 Preferentemente, el procedimiento continuo para la preparación de policarbonatos según el procedimiento de transesterificación en masa fundida está caracterizado porque uno o varios compuestos de dihidroxiarilo con el diarilcarbonato, eventualmente también otros reactivos añadidos usando catalizadores, tras una condensación previa sin separación del compuesto de monohidroxiarilo formado en varias etapas de reacción-evaporador que siguen a esto entonces a temperaturas gradualmente crecientes y presiones gradualmente decrecientes se constituye el peso molecular hasta el nivel deseado.

15 Los dispositivos, aparatos y reactores individuales adecuados para las etapas de reacción-evaporador son de manera correspondiente al desarrollo del procedimiento intercambiadores de calor, aparatos de distensión, separadores, columnas, evaporadores, recipientes agitadores y reactores u otros aparatos que pueden adquirirse que facilitan el tiempo de permanencia necesario a temperaturas y presiones seleccionadas. Los dispositivos seleccionados pueden pasivar a través del procedimiento explicado en el presente documento.

20 Mediante una filtración en masa fundida de la masa fundida de policarbonato, preparada según el procedimiento de transesterificación en masa fundida o según el procedimiento de superficie límite de fases, puede liberarse la masa fundida de impurezas, tales como por ejemplo partículas extrañas o policarbonato carbonizado. La masa fundida puede fluir a este respecto por un tamiz metálico sencillo con anchos de malla de 10 - 100 μm . Para una filtración más eficaz es adecuada la filtración profunda con ayuda de tejido metálico delgado de múltiples capas o metales sinterizados con tamaños de poro de 5 - 40 μm . Se prefieren filtros de materiales no tejidos de metal con hilos con diámetros de 1 -10 μm y un ancho de poro de 5 a 40 μm , preferentemente de 5 a 25 μm . Una filtración en masa fundida de este tipo se ha descrito por ejemplo en el documento EP 1199325.

30 Los siguientes ejemplos explican la invención, sin embargo no son limitativos.

Ejemplos

Procedimiento para la determinación del contenido de partículas fluorescentes:

35 El análisis del contenido de partículas fluorescentes se realiza mediante filtración de la respectiva muestra de policarbonato (50 g), disuelta en diclorometano (LiChrosolv; Merck:1.06044 K33506244 430) (700 ml) a través de una membrana de filtro de teflón (empresa Bohlender GmbH, D-97847 Grünsfeld) con 5 μm de diámetro de poro. Los discos de filtro se secan a vacío y se protegen frente al polvo del ambiente mediante una cubierta. Tras la filtración se examina (se escanea) la superficie del filtro por medio de un microscopio de fluorescencia Axioplan 2 de la empresa Zeiss AG, Alemania. Se trabaja con una longitud de onda de excitación de 400 - 440 nm, un tiempo de exposición a la luz de 40 ms por escaneo y un aumento total de 25 veces. Las partículas fluorescentes se detectan y los datos se evalúan a través de un software de procesamiento de imágenes (KS 300 3.0 de la empresa Zeiss AG). Se cuentan solo partículas con un color característico, es decir otras partículas, tales como por ejemplo polvo, no se consideran (determinadas según el modelo de color HSI, véase abajo). Los parámetros de color para el reconocimiento de las partículas fluorescentes se ajustan de modo que se igualen a los parámetros de las partículas halladas en discos ópticos en caso de alteraciones de flujo. El barrido de la superficie del filtro se realiza automáticamente por medio de una platina controlada por ordenador (empresa Zeiss AG).

45 Se recuentan las partículas fluorescentes individuales que se encuentran en el filtro de teflón. El número total de partículas fluorescentes se divide entre la masa de la masa fundida de policarbonato introducida mediante pesada en la respectiva mezcla de reacción y se obtiene el número de partículas (de fluorescencia) con respecto a 1 gramo (cuentas/g).

50 Dependiendo de los ajustes de ensayo seleccionados pueden formarse también partículas fluorescentes muy grandes. Para incluir también el tamaño de las partículas en la evaluación se indica como segundo valor la densidad del tamaño de partícula. Este valor se obtiene tal como sigue: las partículas se dividen en clases de diámetro con anchuras de 10 μm . El número de las partículas de una clase se suma y se multiplica por el diámetro (en μm) de esta clase. Mediante la suma de estos valores de todas las clases de diámetro y la división entre la masa de la masa fundida de policarbonato usada se obtiene la densidad de tamaño de partícula (PD).

$$c = 1/m \times \sum_i n_i$$

c : número de partículas en cuentas/g; m : masa de la masa fundida polimérica usada; n_i : número de partículas de una clase de diámetro

$$PD = 1/m \times \sum_{i=0}^n n_i \times d_i$$

5 PD : densidad de tamaño de partícula en cuentas* $\mu\text{m/g}$; d_i : diámetro de la respectiva clase de diámetro.

10 Para poner de relieve la influencia de la superficie metálica se usó un acero inoxidable con alta superficie. En estos ensayos se usó el material no tejido metálico interno de un filtro de lecho profundo que es adecuado para la filtración de masas fundidas poliméricas. Se trata del material no tejido de filtro (es decir de la parte relevante para la filtración) de un filtro de disco (Hydac Disc 12-63-M-44-2402107/Mat.319418) en caso del cual se usó solo el material no tejido de filtro externo, es decir se eliminaron el tejido de soporte y el diafragma perforado. Las fibras metálicas del filtro están compuestas de fibras prensadas V4A con diámetros de aproximadamente 5 - 7 μm . El tamaño de poro del filtro asciende a aproximadamente 5 μm .

Modelo de color HSI:

15 Se irradian las partículas con luz de una lámpara de vapor de mercurio mediante un filtro escalonado con paso a partir de 470 nm. El color de las partículas se determina con una cámara de color digital Axiocam HRC de la empresa Zeiss incorporada en un microscopio Axioplan 2 de la empresa Zeiss según el modelo de color HSI (*hue, saturation, intensity*, matiz, saturación, intensidad). El procedimiento se ha descrito por ejemplo en "Digitale Bildverarbeitung mit dem PC", Hans-Jürgen Schlicht, Addison-Wesley, 1993. Si se mide el color de las partículas fluorescentes con ajuste dado de la iluminación, entonces se encuentra un valor de matiz en promedio de aproximadamente 80 °, una saturación de color en promedio de 150 dígitos y una intensidad de color en promedio de 190 dígitos. El color de la matriz se encuentra en el caso de policarbonato (disco compacto) con un valor de matiz de aproximadamente 75 °, una saturación de color en promedio de 133 dígitos y una intensidad de color en promedio de 36 dígitos. Para la indicación del punto de color correcto de las partículas y de la matriz ha de considerarse de manera combinada los valores de matiz, saturación e intensidad.

25 **Ejemplo de referencia 1** (valor de ensayo en blanco / aire)

Carga térmica de policarbonato sin influencia de metal

30 Un matraz de 250 ml se recubre con 130 g de granulado de policarbonato (Makrolon® DP1-1265, Bayer MaterialScience AG). Este matraz se sumerge al aire en un baño de metal precalentado hasta 350 °C. La masa fundida se agita por medio de un agitador KPG (agitador de vidrio) durante 1 hora. La velocidad de agitación se selecciona de modo que la masa fundida no se suba en el agitador. Tras el tiempo indicado se vierte la masa fundida de policarbonato en un cuenco de aluminio.

35 Se disuelven 50 g de la masa fundida solidificada así obtenida en 700 ml de diclorometano (LiChrosolv; Merck:1.06044) y se filtran a través de una membrana de filtro de teflón (membrana de filtro de bola, diámetro de poro de 5 μm ; espesor de membrana de filtro: 1 mm, empresa Bohlender GmbH, D-97847 Grünsfeld). La evaluación de las partículas retenidas en el filtro se realiza tal como se ha descrito anteriormente por medio de una detección automatizada con un microscopio de fluorescencia. Como resultado de la medición de fluorescencia se obtienen 0,68 cuentas/g.

El resultado del estudio se muestra en la tabla 1.

Ejemplo de referencia 2 (valor de ensayo en blanco bajo Ar)

40 Se procede tal como en el ejemplo de referencia 1, sin embargo se trabaja con argón. A continuación se evalúa el número de partículas fluorescentes. Como resultado de la medición de fluorescencia se obtienen 1,03 cuentas/g (véase la tabla 1).

Ejemplo comparativo 3 (con metal no pasivado en aire)

45 En un matraz de 250 ml se introducen 130 g de granulado de policarbonato (Makrolon® DP1-1265, Bayer MaterialScience AG), que se secó durante aproximadamente 4 horas a 120 °C a vacío. En un agitador de vidrio que está dotado en el extremo inferior de un lazo de vidrio, se fija y se dobla con ayuda del ojal una tira de metal (metal de un filtro de disco: Hydac Disc 12-63-M-44-2402107/Mat.319418 cortado en 48 x 11 x 1 mm; se usa solo el material no tejido de filtro externo que es eficaz para la filtración, se eliminan el tejido de soporte y el "diafragma perforado"; la tira de filtro se desengrasa antes del uso con cloruro de metileno y entonces se seca a alto vacío). Este matraz se sumerge al aire en un baño metálico precalentado hasta 350 °C. La masa fundida se agita durante 1

hora por medio de un agitador KPG en el que se ha fijado el agitador de vidrio dotado del metal. La velocidad de agitación se selecciona de modo que la masa fundida no se suba en el agitador. Tras el tiempo indicado se vierte la masa fundida de policarbonato que contiene la pieza de filtro de metal en un cuenco de aluminio.

Como resultado de la medición de fluorescencia se obtienen más de 140 cuentas/g (véase la tabla 1).

5 **Ejemplo comparativo 4** (con metal no pasivado bajo Ar)

El ensayo se realizó tal como en el ejemplo 3, sin embargo se agitó la masa fundida bajo atmósfera de gas protector (argón).

Como resultado de la medición de fluorescencia se obtienen 112,39 cuentas/g (véase la tabla 1).

Ejemplo comparativo 5 (con metal pasivado al aire)

10 El ensayo se realizó tal como en el ejemplo 3, sin embargo se trató la tira metálica tal como sigue: el metal se desengrasa con cloruro de metileno y se secó a vacío. Después se recoció el metal en un armario térmico de ventilación forzada a 350 °C durante 24 horas. La tira metálica se usó directamente tras el secado.

15 Como resultado de la medición de fluorescencia se obtienen 1,45 cuentas/g (véase la tabla 1). El resultado de la medición de fluorescencia muestra que se producen claramente menos partículas fluorescentes como consecuencia del pretratamiento de acuerdo con la invención.

Ejemplo comparativo 6 (con metal pasivado bajo argón)

La tira metálica se trató tal como se ha descrito en el ejemplo 5. La tira metálica así pretratada se trata entonces de acuerdo con el ejemplo 3 en la masa fundida polimérica bajo argón (en lugar de aire) en el matraz.

Como resultado de la medición de fluorescencia se obtienen 1,59 cuentas/g (véase la tabla 1).

20 El resultado muestra que se producen claramente menos partículas fluorescentes como consecuencia del pretratamiento de acuerdo con la invención.

Los siguientes ensayos muestran que el pretratamiento de piezas metálicas de filtro en comparación con la pasivación de piezas metálicas de filtro sin pretratamiento de las piezas metálicas de acuerdo con la invención conduce a una clara reducción de las partículas fluorescentes en el policarbonato:

25 **Ejemplo comparativo 7** (pasivación del metal en ácido cítrico)

El metal se trata antes del contacto con la masa fundida de policarbonato con ácido cítrico al 10 % a 50 °C durante 1 hora y después se lava bien con agua y a continuación se seca. El metal se pretrata no de acuerdo con la invención. El recocido del metal en la masa fundida polimérica se realiza en aire tal como se ha descrito en el ejemplo 3.

Como resultado de la medición de fluorescencia se obtienen 46,33 cuentas/g (véase tabla 1).

30 Este resultado de la medición de fluorescencia muestra que una pasivación que corresponde al estado de la técnica es claramente inferior al procedimiento de acuerdo con la invención.

Ejemplo comparativo 8 (pasivación con fenol)

35 El metal se trata antes del recocido en masa fundida de policarbonato con fenol a 100 °C durante 1 hora. El metal se pretrata no de acuerdo con la invención. El recocido en la masa fundida polimérica se realiza en aire tal como se ha descrito en el ejemplo 5.

Como resultado de la medición de fluorescencia se obtienen 61,09 cuentas/g (véase tabla 1).

Este resultado muestra que una pasivación que corresponde al estado de la técnica es claramente inferior al procedimiento de acuerdo con la invención.

Ejemplo comparativo 9 (ensayo comparativo - pasivación con HNO₃)

40 El material no tejido de metal se trata antes del recocido en la masa fundida de policarbonato en ácido nítrico (20 %) a 80 °C durante una hora (se aplica varias veces un vacío por chorro de agua para desgasificar completamente el metal y humedecerlo con la solución de pasivación). Tras el tratamiento con ácido nítrico se lava el material no tejido de metal tras un lavado neutral aún varias veces con agua Millipore y entonces se seca a alto vacío. El metal se pretrata no de acuerdo con la invención. El recocido en masa fundida polimérica se realiza en aire tal como se ha descrito en el ejemplo 3.

45 Como resultado de la medición de fluorescencia se obtienen 89,86 cuentas/g (véase tabla 1).

Ejemplo comparativo 10 (pasivación de acuerdo con el documento JP 2001-026452)

El material no tejido de metal desengrasado se pretrata antes del recocido en la masa fundida de policarbonato tal como sigue:

- 5 una solución de 15 g de hidróxido de sodio, 3 g de fosfato de sodio, 2 g de nitrito de sodio, 2 g de óxido de plomo(VI) y 0,1 g de hidróxido de hierro (FeO(OH)) en 78 ml de agua se calienta hasta el reflujo. El material no tejido de metal de filtro se trata en esta solución durante 15 minutos. Tras el lavado neutro con agua se lava aún varias veces con agua Millipore. El metal se pretrata no de acuerdo con la invención.

El recocido en la masa fundida polimérica se realiza en aire tal como se ha descrito en el ejemplo 3. Como resultado de la medición de fluorescencia se obtienen 85,85 cuentas/g.

10 **Ejemplo comparativo 11** (ensayo comparativo - pasivación de acuerdo con el documento US-A 4.518.440)

Un material no tejido de metal de filtro desengrasado se pretrata antes del recocido en la masa fundida de policarbonato tal como sigue:

El material no tejido de filtro se almacena durante 5 horas a 510 °C en un armario de secado de ventilación forzada. Después se trata el metal con una solución de pasivación, que se aplica tal como sigue:

- 15 se disuelven 2,5 g de ácido oxálico libre de agua, 1,3 g de solución al 30 % en peso de peróxido de hidrógeno y 0,1 g de ácido sulfúrico concentrado en 100 ml de agua desmineralizada.

El material no tejido de filtro se trata a 60 °C en esta solución durante 30 minutos con agitación.

Después se lava el material no tejido de filtro abundantemente con agua y se seca. El metal se pretrata no de acuerdo con la invención.

- 20 El recocido en la masa fundida polimérica se realiza en aire tal como se ha descrito en el ejemplo 3.

Como resultado de la medición de fluorescencia se obtienen 3,99 cuentas/g. Además, las partículas formadas en comparación con el ensayo en el que se pretrató el material no tejido de metal de acuerdo con la invención son claramente mayores (véase tabla 1).

Ejemplo comparativo 12 (filtro en masa fundida en reposo; no pasivado;)

- 25 De un paquete de filtro (filtro de disco: Hydac Disc 12-63-M-44-2402107/Mat.319418 con tamaño de poro de 5 µm) se cortan piezas de 15 mm x 15 mm x 2 mm de tamaño.

Las piezas de 15 mm x 15 mm x 2 mm de tamaño se colocaron en un embudo Büchner y se extrajo con vacío por chorro de agua una mezcla de clorobenceno/cloruro de metileno (1:1, 200 ml) para el desengrasado a través del filtro. A continuación se seca la pieza de material no tejido de filtro durante 5 min a 200 °C en el armario de secado.

- 30 La pieza de material no tejido de filtro se dispone ahora junto con 30 g de granulado de policarbonato secado (12 h, 120 °C, vacío por chorro de agua) (Bayer MaterialScience AG, Makrolon® DPI-1265) en un matraz de un solo cuello de 50 ml y se intercambia la atmósfera en el matraz por nitrógeno (3x evacuar y gasificar con nitrógeno). Entonces se calienta el matraz con el contenido en un baño metálico hasta 340 °C. A continuación se mantiene la temperatura durante 20 minutos a 340 °C, a continuación se evacúa a esta temperatura con vacío por chorro de agua y se mantiene durante 20 minutos a 340 °C y vacío por chorro de agua, después se gasifica con nitrógeno y se mantiene otros 50 minutos a 340 °C y a continuación se enfría. En total se somete a recocido la masa fundida de policarbonato con el material no tejido de filtro, por tanto, durante 90 minutos a 340 °C.

- 40 El material no tejido de filtro se extrae antes de la solidificación de la masa fundida de policarbonato. La masa fundida de policarbonato se disuelve en cloruro de metileno y se determinan las proporciones fluorescentes de acuerdo con el procedimiento explicado.

Ejemplo comparativo 13 (masa fundida en reposo; material no tejido de filtro pasivado con H₃PO₄)

- 45 La pieza de material no tejido de filtro se pasivó tras el desengrasado durante 30 min con ácido fosfórico al 85 % a 100 °C, se lavó con agua, se secó y entonces se usó tal como se ha descrito en el ejemplo 12. El metal se pretrata no de acuerdo con la invención. Las proporciones fluorescentes se determinan según el procedimiento descrito. El resultado se muestra en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 14 (masa fundida en reposo; material no tejido de filtro pasivado con HNO₃)

La pieza de material no tejido de filtro se pasivó tras el desengrasado durante 30 min con ácido nítrico al 65 % a 100 °C, se lavó con agua, se secó y entonces se usó tal como se ha descrito en el ejemplo 12. El metal se pretrata no de acuerdo con la invención.

Las proporciones fluorescentes se determinan según el procedimiento descrito. El resultado se muestra en la tabla 2.

Ejemplo comparativo 15 (masa fundida en reposo; extinción de un “material no tejido de filtro no pasivado”)

- 5 La pieza de material no tejido de filtro sacada de un ensayo que corresponde al ejemplo 12 se extingue en una llama de mechero Bunsen durante 5 min, se enfría y se usa en un ensayo análogo (tal como el ejemplo 12 tras el desengrasado y secado). Las proporciones fluorescentes se determinan según el procedimiento descrito. El resultado se muestra en la tabla 2.

Ejemplo 16 (masa fundida en reposo; de acuerdo con la invención)

Extinción de un “material no tejido de filtro pasivado con H_3PO_4 ”

- 10 La pieza de material no tejido de filtro pretratada según un ensayo que corresponde al ejemplo 13 con ácido fosfórico se extingue en una llama de mechero Bunsen durante 5 min, se enfría y se usa en un ensayo análogo (tal como el ejemplo 12 tras el desengrasado y secado). Las proporciones fluorescentes se determinan según el procedimiento descrito. El resultado se muestra en la tabla 2.

Ejemplo 17 (masa fundida en reposo; de acuerdo con la invención)

- 15 Extinción de un “material no tejido de filtro pasivado con HNO_3 ”.

La pieza de material no tejido de filtro pretratada según un ensayo que corresponde al ejemplo 14 con ácido nítrico se extingue en una llama de mechero Bunsen durante 5 min, se enfría y se usa en un ensayo análogo (tal como el ejemplo 12 tras el desengrasado y secado). Las proporciones fluorescentes se determinan según el procedimiento descrito. El resultado se muestra en la tabla 2.

- 20 **Ejemplo comparativo 18** (de acuerdo con la invención)

Calcinado de un “material no tejido de filtro no pretratado”

- 25 La pieza de material no tejido de filtro sacada de un ensayo que corresponde al ejemplo 12 se calcina en un horno de mufla durante 10 minutos a $800\text{ }^\circ\text{C}$, se enfría y se usa en un ensayo análogo (tal como el ejemplo 12 tras el desengrasado y secado). Las proporciones fluorescentes se determinan según el procedimiento descrito. El resultado se muestra en la tabla 2.

Ejemplo 19 (de acuerdo con la invención)

Calcinado de un “material no tejido de filtro pasivado con H_3PO_4 ”

- 30 La pieza de material no tejido de filtro pretratada según un ensayo que corresponde al ejemplo 13 con ácido fosfórico se calcina en un horno de mufla durante 10 minutos a $800\text{ }^\circ\text{C}$, se enfría y se usa en un ensayo análogo (tal como el ejemplo 12 tras el desengrasado y secado). Las proporciones fluorescentes se determinan según el procedimiento descrito. El resultado se muestra en la tabla 2.

Ejemplo 20 (de acuerdo con la invención)

Calcinado de un “material no tejido de filtro pasivado con HNO_3 ”

- 35 La pieza de material no tejido de filtro pretratada según un ensayo que corresponde al ejemplo 14 con ácido nítrico se calcina en un horno de mufla durante 10 minutos a $800\text{ }^\circ\text{C}$, se enfría y se usa en un ensayo análogo (tal como el ejemplo 12 tras el desengrasado y secado). Las proporciones fluorescentes se determinan según el procedimiento descrito. El resultado se muestra en la tabla 2.

Ejemplo de referencia 21 (valor de ensayo en blanco sin metal)

- 40 Este ejemplo corresponde al ejemplo 12, sin embargo no se añade a la masa fundida de policarbonato ningún material no tejido de filtro.

Tabla 1: filtro de metal en masa fundida de policarbonato (agitada)

Ejemplo	Descripción	Realización	Número de partículas (de fluorescencia)	Densidad de tamaño de partícula cuentas $\mu\text{m/g}$
1	valor de ensayo en blanco	350 °C / aire / sin metal	0,68 cuentas / g	30,5
2	valor de ensayo en blanco	350 °C / argón / sin metal	1,03 cuentas / g	44,6
3	ensayo comparativo	350 °C / aire / con metal (no pasivado)	> 140 cuentas/g	16815,2
4	ensayo comparativo	350 °C / argón / con metal (no pasivado)	112,39 cuentas / g	12079,1
5	ensayo comparativo	350 °C / aire / con metal (pasivado)	1,45 cuentas / g	73,6
6	ensayo comparativo	350 °C / argón / con metal (pasivado)	0,91 cuentas / g	31,5
7	ensayo comparativo	350 °C / aire / con metal (pasivado según el estado de la técnica) ácido cítrico	46,33 cuentas / g	6086,1
8	ensayo comparativo	350 °C / aire / con metal (pasivado según el estado de la técnica) fenol	61,09 cuentas / g	6177,9
9	ensayo comparativo	350 °C / aire / con metal (pasivado según el estado de la técnica) HNO_3	89,86 cuentas/g	10948
10	ensayo comparativo	350 °C / aire / con metal (pasivado de acuerdo con el documento JP 2001-026542)	85,85 cuentas / g	12779,6
11	ensayo comparativo	350 °C / aire / con metal (pasivado de acuerdo con el documento US-A 4.518.440)	3,99 cuentas / g	477,1

Los resultados muestran que el procedimiento de acuerdo con la invención conduce a una formación significativamente más baja de manchas fluorescentes. Los valores que resultan del procedimiento de acuerdo con la invención no son más altos o solo de manera insignificante en comparación con un recocido de policarbonato que no estaba en contacto con una superficie metálica. Esto significa que el procedimiento de acuerdo con la invención es un procedimiento eficaz para evitar la formación de manchas fluorescentes. Todos los otros procedimientos de pretratamiento que corresponden al estado de la técnica son claramente menos eficaces, lo que se refiere a la formación de partículas fluorescentes.

Tabla 2 Filtro de metal en masa fundida de policarbonato (no agitada)

Ejemplo	Descripción	Descripción	Número de partículas (de fluorescencia) (cuentas/g de PC)
12	ensayo comparativo	material no tejido de filtro no pasivado	60,4
13	ensayo comparativo	material no tejido de filtro pasivado con H_3PO_4	63,3

(continuación)

Ejemplo	Descripción	Descripción	Número de partículas (de fluorescencia) (cuentas/g de PC)
14	ensayo comparativo	material no tejido de filtro pasivado con HNO ₃ "	81,5
15	ensayo comparativo	material no tejido de filtro extinguido en llama de mechero Bunsen durante 5 min	1,4
16	de acuerdo con la invención	extinción de un material no tejido de filtro pasivado con H ₃ PO ₄	0,4
17	de acuerdo con la invención	extinción de un material no tejido de filtro pasivado con HNO ₃	0,2
18	ensayo comparativo	calcinación de un material no tejido de filtro no pasivado	2,2
19	de acuerdo con la invención	calcinación de un material no tejido de filtro pasivado con H ₃ PO ₄	0,7
20	de acuerdo con la invención	calcinación de un material no tejido de filtro pasivado con HNO ₃	1,2
21	valor de ensayo en blanco	sin adición de una tira de filtro	0,7

5 Los resultados muestran claramente que la pasivación por medio de ácido fosfórico o ácido nítrico no produce una reducción significativa de las partículas fluorescentes, sino el tratamiento térmico por medio de la llama de mechero Bunsen o el horno de mufla. Un metal pasivado previamente con ácido mineral puede obtener sin embargo mediante otro tratamiento térmico una pasivación favorable para policarbonato.

Los distintos valores entre ejemplos en los que se agitó la masa fundida polimérica en comparación con aquéllos en los que la masa fundida polimérica estaba en contacto de manera estacionaria con el metal se explican mediante los distintos procedimientos (lavado del filtro).

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el tratamiento de superficies metálicas que en la preparación o el procesamiento de policarbonatos entran en contacto con la masa fundida polimérica, **caracterizado porque** en una primera etapa se tratan las superficies metálicas antes del tratamiento térmico con ácido mineral y en la segunda etapa se pretratan térmicamente las superficies metálicas en atmósfera oxidativa.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el pretratamiento térmico se realiza a temperaturas de 200 °C a 1200 °C.
- 10 3. Procedimiento para la filtración en masa fundida de policarbonato por medio de filtros de acero inoxidable, en el que el filtro para masa fundida se trató antes del contacto con la masa fundida polimérica de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3.
4. Procedimiento para la preparación o el procesamiento de policarbonato de acuerdo con la reivindicación 4, en el que se trataron superficies metálicas de tubos, calderas, piezas de prensas extrusoras, en particular calentados, a temperaturas de 200 °C a 1200 °C de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3 antes de su uso.
- 15 5. Procedimiento según la reivindicación 1 para el tratamiento de superficies metálicas que en la preparación de policarbonatos entran en contacto con la masa fundida polimérica.