

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 500**

51 Int. Cl.:

C08G 64/30 (2006.01)

B29C 41/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.08.2006 PCT/US2006/029976**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.03.2007 WO07024425**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.08.2006 E 06800627 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017 EP 1971632**

54 Título: **Método de producción de artículos de policarbonato mediante moldeo por rotación y artículos moldeados por rotación preparados por este método**

30 Prioridad:

24.08.2005 US 210451

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

07.06.2017

73 Titular/es:

**SABIC GLOBAL TECHNOLOGIES B.V. (100.0%)
Plasticslaan 1
4612 PX Bergen op Zoom, NL**

72 Inventor/es:

GOOSSENS, JOHANNES, MARTINUS, DINA

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 615 500 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

Método de producción de artículos de policarbonato mediante moldeo por rotación y artículos moldeados por rotación preparados por este método

5

Campo de la invención

Esta invención se refiere a un método para la fabricación de artículos de policarbonato mediante moldeo por rotación. Más específicamente, esta invención se refiere a un método para la fabricación de artículos de policarbonato moldeados por rotación a partir de una composición de policarbonato fundido. En otra forma de realización, la invención se refiere a un artículo moldeado por rotación que difunde la luz.

10

El moldeo por rotación es una técnica ampliamente utilizada para preparar artículos de polímero grandes moldeados a coste relativamente bajo, tales como canoas, muñecas, lámparas, muebles, etc. En comparación con el moldeo por inyección, no se necesitan moldes caros o equipo de alta presión, lo que permite una baja inversión, proporcionando una producción rentable en una serie pequeña de artículos. Los artículos moldeados por rotación se producen con condiciones de baja presión y por lo tanto tienen tensiones en el moldeo muy bajas. Los polímeros comunes que se utilizan para el moldeo por rotación, o roto-moldeo como se denomina a menudo, son poliolefinas tales como polietileno y polipropileno.

15

20

El policarbonato aromático es un polímero que se caracteriza por su transparencia y excelentes propiedades mecánicas cuando se usa en una gran variedad de aplicaciones. Por ejemplo, el policarbonato se utiliza para soportes de datos ópticos tales como CD y DVD, piezas de automóviles, láminas y electrodomésticos. Los artículos de policarbonato fabricados mediante moldeo por rotación tienen la ventaja de una resistencia química intrínsecamente mejor debido a una baja tensión en el moldeo. El agrietamiento por tensión química es un problema conocido con los artículos moldeados por inyección de policarbonato. Las tensiones en el moldeo pueden hacerse visible al inspeccionar un artículo bajo luz polarizada. Hasta ahora el moldeo por rotación de policarbonato no se ha llevado a la práctica de forma generalizada debido a dificultades técnicas. El policarbonato requiere temperaturas y presiones de procesamiento relativamente altas para un moldeo eficaz. Habitualmente se requieren temperaturas superiores a 300 °C, y presiones altas como las empleadas en la extrusión o con el equipo de moldeo por inyección. Solo a estas altas presiones y temperaturas la viscosidad del policarbonato es lo suficientemente baja como para rellenar eficientemente un molde. Sin embargo, se sabe que el policarbonato es sensible a la degradación a las altas temperaturas y a los largos tiempos de residencia, que se utilizan habitualmente en el moldeo por rotación. Para mitigar estos problemas de viscosidad, los intentos anteriores tales como los descritos por la patente JP 2003/0266815 sobre policarbonato moldeado por rotación se han centrado en el moldeo a una temperatura relativamente baja (por debajo de 300 °C) de policarbonato de bajo peso molecular, que tiene una viscosidad relativamente baja. La patente de Estados Unidos 6.495.654 describe el uso de desactivadores catalíticos, pero su uso no se ha considerado previamente para el moldeo rotacional.

25

30

35

40

El policarbonato de bajo peso molecular no presenta muy buenas propiedades mecánicas, y, en particular, carece de resistencia al impacto. Otras cuestiones problemáticas encontradas en el moldeo por rotación de policarbonato son defectos de la superficie y problemas de liberación del molde. A causa de estos problemas, previamente no se ha utilizado el policarbonato aromático de forma generalizada en rotomoldeo comercial. En consecuencia, existe una necesidad de un método para el moldeo por rotación de policarbonato aromático que aborde uno o más de los problemas anteriores.

45

Sumario de la invención

En este documento se describe un método para fabricar un artículo de policarbonato que comprende:

50

la producción de un policarbonato aromático en estado fundido que tiene un peso molecular promedio en peso de 25.000 a 36.000 por un proceso de reacción en estado fundido que comprende las etapas de:

55

transesterificación de un carbonato de diarilo y un compuesto hidroxilo en presencia de un sistema catalítico para formar un policarbonato aromático intermedio, en el que dicho sistema catalítico comprende:

un catalizador alfa seleccionado del grupo que consiste en sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos; y

60

un catalizador beta seleccionado del grupo que consiste en compuestos de amonio cuaternario y compuestos de fosfonio cuaternario; y

65

2. moldear por rotación el artículo a una temperatura de moldeo por rotación, caracterizado por que el método comprende la etapa de añadir un desactivador catalítico a dicho policarbonato aromático intermedio; y por que la temperatura de moldeo por rotación oscila desde 305 °C a 360 °C.

Descripción detallada de la invención

En este documento se describen varias formas de realización de un artículo de policarbonato moldeado por rotación y métodos para fabricar dicho artículo de policarbonato moldeado por rotación.

5 En una forma de realización se describe un método para la fabricación de un artículo de policarbonato que comprende las etapas de:

10 1) la producción de un policarbonato aromático mediante un proceso de reacción en estado fundido que comprende las etapas de:

a) transesterificación de un carbonato de diarilo y un compuesto hidroxilado en presencia de un sistema catalítico para formar un policarbonato aromático intermedio, en el que dicho sistema catalítico comprende,

15 (i) un catalizador alfa seleccionado del grupo que consiste en sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos; y

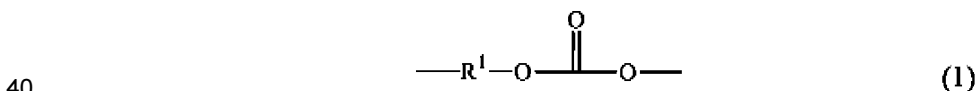
(ii) un catalizador beta seleccionado del grupo que consiste en compuestos de amonio cuaternario y compuestos de fosfonio cuaternario; y

20 2) el moldeo por rotación del policarbonato en un artículo a una temperatura de moldeo por rotación, caracterizado por que el método comprende la etapa de añadir un desactivador catalítico a dicho policarbonato aromático intermedio; y por que la temperatura de moldeo por rotación oscila desde 305 °C a 360 °C.

25 En otra forma de realización, se describe un artículo de policarbonato aromático producido mediante moldeo por rotación en el que el policarbonato aromático se produce mediante el método anterior y tiene un peso molecular promedio en peso de 25.000 a 36.000, medido por GPC frente a patrones de policarbonato.

30 En otra forma de realización, el método anterior se utiliza para el moldeo por rotación de una composición de policarbonato que comprende la resina de policarbonato en estado fundido; del 0,01 al 5 % en peso de la composición total de un agente de difusión a base de polialquil silsesquioxano; y del 0 al 0,5 % en peso de estabilizante basado en la composición total, incluyendo el estabilizante.

35 Como se ha indicado anteriormente, el método de la presente invención se refiere a artículos producidos mediante moldeo por rotación de policarbonato aromático fundido. En la presente memoria, los términos "policarbonato", "composición de policarbonato", "policarbonato aromático" y "composición que comprende unidades de cadena de carbonato aromático" incluyen polímeros y composiciones que tienen unidades estructurales de la fórmula (1):



en la que más o igual a aproximadamente el 60 por ciento del número total de grupos R¹ son radicales aromáticos y el resto de los mismos son radicales alifáticos, alicíclicos, o aromáticos. Específicamente, R¹ es un radical aromático y, más específicamente, un radical de la fórmula (2):



50 en la que cada uno de A¹ y A² es un radical arilo monocíclico divalente e Y¹ es un radical puente que tiene cero, uno, o dos átomos que separan A¹ de A². En una forma de realización a modo de ejemplo, un átomo separa A¹ de A². Ejemplos no limitantes ilustrativos de los radicales Y¹ son -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)₂-, -C(O)-, metileno, ciclohexilmetileno, 2-[2, 2,1] bicicloheptilideno, etilideno, isopropilideno, neopentilideno, ciclohexilideno, ciclohexilideno, ciclohexilideno, ciclohexilideno, ciclohexilideno y adamantilideno. En otra forma de realización, cero átomos separan A¹ de A², con un ejemplo ilustrativo que es bifenilo. El radical puente Y¹ puede ser un grupo hidrocarbonado saturado tal como metileno, ciclohexilideno o isopropilideno.

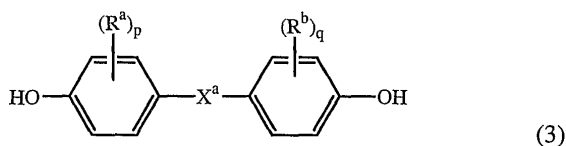
55 El proceso de fabricación de policarbonato comprende la etapa de hacer reaccionar un compuesto dihidroxilado aromático con un compuesto capaz de introducir un enlace carbonato. En la reacción de Schotten-Baumann, conocida habitualmente como reacción 'interfacial', se hace reaccionar un compuesto hidroxilado con un haluro de carbonilo en un sistema disolvente que contiene un disolvente orgánico tal como cloruro de metileno y agua. A menudo se emplea fosgeno como haluro de carbonilo. Para el control del pH, como captador de ácido, se introduce una base durante la reacción.

60

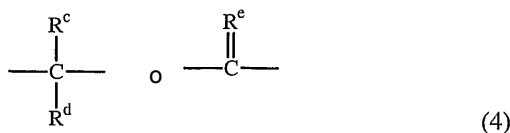
Otro proceso para la producción de policarbonato utiliza un diéster de ácido carbónico como fuente de carbonato. El compuesto hidroxilado y el diéster de ácido carbónico se hacen reaccionar en una reacción de transesterificación en la masa fundida. Este proceso tiene la ventaja de que no emplea el fosgeno altamente tóxico, ni se emplean disolventes orgánicos. Los diésteres de ácido carbónico utilizados habitualmente son carbonatos de diarilo, tales como carbonato de difenilo (DPC) o carbonato bismetil salicílico (BMSC).

Entre estos procesos, el uso del proceso de transesterificación en estado fundido es el proceso preferido para esta invención.

Compuestos dihidroxilados adecuados son aquellos en los que solo un átomo separa A¹ y A². Tal como se utiliza en este documento, el término "compuesto hidroxilado" incluye, por ejemplo, compuestos de bisfenol que tienen la fórmula general (3) siguiente:



en la que R^a y R^b representan cada uno un átomo de halógeno o un grupo hidrocarbonado monovalente y pueden ser iguales o diferentes; p y q son cada uno independientemente números enteros de 0 a 4; y X^a representa uno de los grupos de fórmula (4):

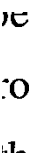


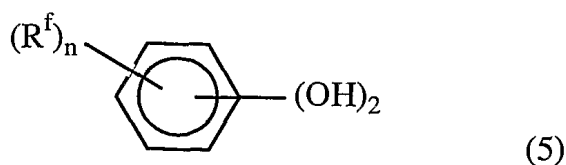
en la que R^c y R^d representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado monovalente lineal o cíclico y R^e es un grupo hidrocarbonado divalente.

Algunos ejemplos ilustrativos no limitantes de compuesto hidroxilado adecuados para la formación de los oligómeros de policarbonato incluyen los hidrocarburos aromáticos sustituidos con dihidroxilados descritos por su nombre o fórmula (genérica o específica) en la patente de Estados Unidos 4.217.438. Una lista no exclusiva de ejemplos específicos de los tipos de compuestos de bisfenol que pueden estar representados por la fórmula (3) incluye bis (hidroxiaril) alcanos tales como bis (4-hidroxifenil) metano; 1,1-bis (4-hidroxifenil) etano; 2,2-bis (4-hidroxifenil) propano (también conocido como bisfenol A); 2,2-bis (4-hidroxifenil) butano; 2,2-bis (4-hidroxifenil) octano; bis (4-hidroxifenil) fenilmetano; 2,2-bis (4-hidroxil-1-metilfenil) propano; 1,1-bis (4-hidroxil-t-butilfenil) propano; y 2,2-bis (4-hidroxil-3-bromofenil) propano; bis (hidroxiaril) cicloalcanos tales como 1,1-(4-hidroxifenil) ciclopentano y 1,1-bis (4-hidroxifenil) ciclohexano; éteres dihidroxiarilicos tales como éter de 4,4'-dihidroxi-difenilo y éter de 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilo; sulfuros de dihidroxidiarilo tales como sulfuro de 4,4'-dihidroxi-difenilo y sulfuro de 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilo; sulfóxidos de dihidroxidiarilo tales como sulfóxido de 4,4'-dihidroxi-difenilo y sulfóxido de 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilo; y dihidroxidiaril sulfonas tales como 4,4'-dihidroxi-difenil sulfona y 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenil sulfona.

También es posible emplear dos o más fenoles dihidroxilados diferentes o un copolímero de un fenol dihidroxilado con un glicol o con un poliéster terminado en hidroxilado o ácido o con un ácido dibásico o hidroxilado ácido en el caso de que para su uso se desee un copolímero de carbonato en lugar de un homopolímero. También se pueden emplear poliariatos y resinas de poliéster-carbonato o sus mezclas. Preferentemente, los policarbonatos son homopolicarbonatos lineales que son capaces de ramificarse tras la adición del agente de ramificación de acuerdo con esta divulgación.

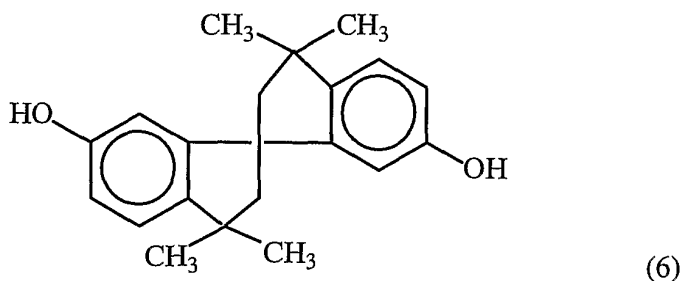
Otros compuestos de bisfenol que se pueden utilizar en la policondensación de policarbonato incluyen los de fórmula (5):



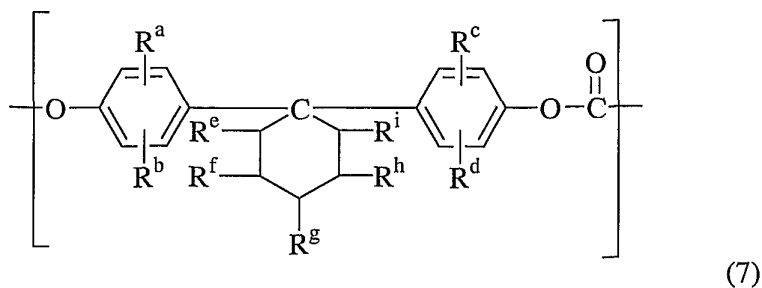


5 en la que R^f es un átomo de halógeno de un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono o un grupo hidrocarbonado sustituido con halógeno; n tiene un valor de 0 a 4. Cuando n es al menos 2, R^f puede ser igual o diferente. Ejemplos no limitantes de compuestos de bisfenol que pueden estar representados por la fórmula (5) son el resorcinol, compuestos de resorcinol sustituidos tales como 5-metil resorcinol, 5-etil resorcinol, 5-propil resorcinol, 5-butil resorcinol, 5-t-butil resorcinol, 5-fenil resorcinol y 5-cumil resorcinol; catecol, hidroquinona, hidroquinonas sustituidas, tales como 3-metil hidroquinona, 3-etil hidroquinona, 3-propil hidroquinona, 3-butil hidroquinona, 3-t-butil hidroquinona, 3-fenil hidroquinona y 3-cumil hidroquinona; o combinaciones que comprenden al menos dos de los compuestos de bisfenol anteriores.

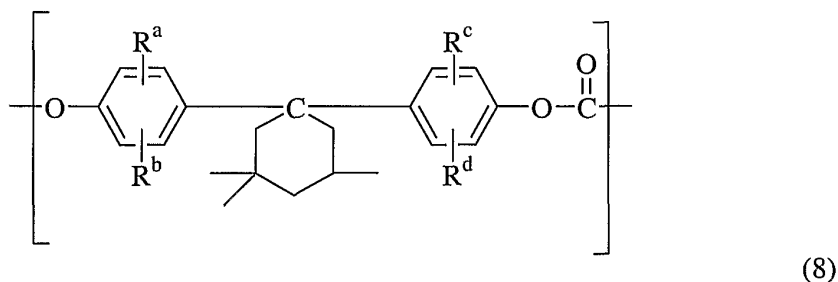
También se pueden usar compuestos de bisfenol tales como 2,2,2',2'-tetrahidro-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-spirobi-[1H-inden]-6,6'-diol representados por la fórmula (6).



Los policarbonatos adecuados incluyen además los derivados de bisfenoles que contienen unidades alquil ciclohexano. Dichos policarbonatos tienen unidades estructurales correspondientes a la fórmula (7):



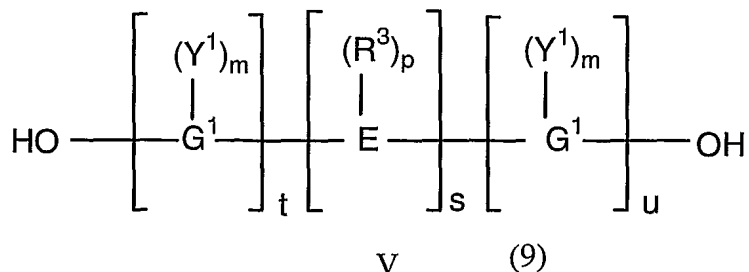
20 en la que R^a-R^d son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C₁₋₁₂, o halógeno; y R^e-Rⁱ son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C₁₋₁₂. El resto puede ser alifático o aromático, de cadena lineal, cíclico, bicíclico, ramificado, saturado, o insaturado. El resto alquilo puede contener heteroátomos por encima y por debajo de los miembros de carbono e hidrógeno del resto sustituyente. Así, cuando se indique específicamente como que contiene tales heteroátomos, el resto alquilo también puede contener grupos carbonilo, grupos amino y grupos hidroxilo, o puede contener heteroátomos dentro de la cadena principal del resto alquilo. Los bisfenoles que contienen alquil ciclohexano, por ejemplo el producto de reacción de dos moles de un fenol con un mol de una isoforona hidrogenada, son útiles para la fabricación de polímeros de policarbonato con temperaturas de transición vítrea y temperaturas de distorsión de calor elevadas. Dichos policarbonatos que contienen bisfenol isoforona tienen unidades estructurales correspondientes a la fórmula (8):



en la que R^a-R^d se definen como antes. Estos polímeros basados en bisfenol isoforona, incluyendo los copolímeros de policarbonato preparados que contienen bisfenoles sin alquil ciclohexilo y mezclas de policarbonatos bisfenol que contienen alquil ciclohexilo con policarbonatos bisfenol sin alquil ciclohexilo, se suministran por Bayer Co. con el nombre comercial APEC

5

En algunas formas de realización más típicas, el compuesto dihidroxi aromático tiene la estructura de fórmula (9):



10 en la que cada G¹ es independientemente un grupo aromático, tal como, por ejemplo fenileno, bifenileno, naftileno, etc. E puede ser un grupo alquileno o alquilideno tal como metileno, etileno, etilideno, propileno, propilideno, isopropilideno, butileno, butilideno, isobutilideno, amileno, amilideno, isoamilideno, etc., y puede consistir en dos o más grupos alquileno o alquilideno conectados por un resto diferente al alquileno o alquilideno, tal como un enlace aromático; un enlace amino terciario; un enlace éter; un enlace carbonilo; un enlace que contiene silicio; un enlace
15 que contiene azufre tal como sulfuro, sulfóxido, sulfona, etc.; o un enlace que contiene fósforo tal como fosfinilo, fosfonilo, etc. Además, E puede ser un grupo cicloalifático. R³ es hidrógeno o un grupo hidrocarbonado monovalente tal como alquilo, arilo, aralquilo, alcarilo, o cicloalquilo. Y¹ puede ser un átomo inorgánico tal como halógeno (flúor, bromo, cloro, yodo); un grupo inorgánico tal como nitro; un grupo orgánico tal como alqueno, alilo, hidrógeno o un grupo hidrocarbonado monovalente, o un grupo oxi tal como OR; solo siendo deseable que Y¹ sea inerte hacia y no resulte afectado por los reactivos y condiciones de reacción usados para preparar el polímero. La letra m es un número entero desde y que incluye cero hasta el número de posiciones en G¹ disponibles para su sustitución; p es un número entero desde y que incluye cero hasta el número de posiciones en E disponibles para su sustitución; t es un número natural igual a al menos uno; s es cero o uno; y u es cualquier número natural incluyendo el cero.
20 Ejemplos particulares adecuados de E incluyen ciclopentilideno, ciclohexilideno, 3,3,5-trimetilciclohexilideno, metilciclohexilideno, 2-[2.2.1] bicicloheptilideno, neopentilideno, ciclopentadecilideno, ciclododecilideno, adamantilideno, etc.; un enlace que contiene azufre, tal como sulfuro, sulfóxido o sulfona; un enlace que contiene fósforo, tal como fosfinilo, fosfonilo; un enlace éter; un grupo carbonilo; un grupo de nitrógeno terciario; o un enlace que contiene silicio tal como silano o siloxi.

30 En el compuesto dihidroxi aromático (9) anterior, cuando está presente más de un sustituyente Y¹, pueden ser iguales o diferentes. Lo mismo es cierto para el sustituyente R³. Cuando s es cero en la fórmula (9) y u no es cero, los anillos aromáticos están unidos directamente sin que intervenga el alquilideno u otro puente (por ejemplo, 4,4'-dihidroxibifenilo). Las posiciones de los grupos hidroxilo e Y¹ sobre los restos nucleares aromáticos G¹ se pueden modificar en las posiciones orto, meta o para y las agrupaciones pueden estar en una relación vecinal, asimétrica o
35 simétrica, en la que dos o más átomos de carbono del anillo del resto hidrocarbonado están sustituidos con grupos Y¹ e hidroxilo. En algunas formas de realización particulares, los parámetros t, s, y u son cada uno de ellos uno; los dos radicales G¹ son radicales fenileno no sustituidos; y E es un grupo alquilideno tal como isopropilideno. En algunas realizaciones particulares, los dos radicales G¹ son p-fenileno, aunque ambos pueden ser o- o m-fenileno o uno o- o m-fenileno y el otro p-fenileno.

40

Algunos ejemplos no limitantes de compuesto hidroxis aromáticos de fórmula (9) se ilustran en la lista siguiente: 2,4'-dihidroxi-difenilmetano, bis (2-hidroxifenil) metano, bis (4-hidroxifenil) metano, bis (4-hidroxi 5-nitrofenil) metano, bis (4-hidroxi-2,6-dimetil-3-metoxifenil) metano, 1,1-bis (4-hidroxifenil) etano, 1,1-bis (4-hidroxi-2-clorofenil) etano, 2,2-bis (4-hidroxifenil) propano (bisfenol A); 2,2-bis (3-cloro-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis (3-bromo-4-hidroxifenil) propano;
45 2,2-bis (4-hidroxi-3-metilfenil) propano; 2,2-bis (4-hidroxi-3-isopropilfenil) propano; 2,2-bis (3-t-butil-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis (3-fenil-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis (3,5-dicloro-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis (3,5-dibromo-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis (3,5-dimetil-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis (3-cloro-4-hidroxi-5-metilfenil) propano; 2,2-bis (3-bromo-4-hidroxi-5-metilfenil) propano; 2,2-bis (3-cloro-4-hidroxi-5-isopropilfenil) propano; 2,2-bis (3-bromo-4-hidroxi-5-isopropilfenil) propano; 2,2-bis (3-t-butil-5-cloro-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis (3-bromo-5-t-butil-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis (3-cloro-5-fenil-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis (3-bromo-5-fenil-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis (3,5-diisopropil-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis (3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis (3,5-difenil-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis (4-hidroxi-2,3,5,6-tetraclorofenil) propano; 2,2-bis (4-hidroxi-2,3,5,6-tetrabromofenil) propano; 2,2-bis (4-hidroxi-2,3,5,6-tetrametilfenil) propano; 2,2-bis (2,6-dicloro-3,5-dimetil-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis (2,6-dibromo-3,5-dimetil-4-hidroxifenil) propano; 2,2-bis (4-hidroxi-3-etilfenil) propano, 2,2-bis (4-hidroxi-3,5-dimetilfenil) propano, 2,2-bis (3,5,3',5'-tetracloro-4,4'-dihidroxifenil) propano, bis (4-hidroxifenil) ciclohexilmetano, 2,2-bis (4-hidroxifenil)-1-fenilpropano, 1,1-bis (4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis (3-cloro-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis (3-bromo-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis (4-hidroxi-3-metilfenil) ciclohexano; 1,1-bis (4-hidroxi-3-isopropilfenil)

55

ciclohexano; 1,1-bis (3-t-butil-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis (3-fenil-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis (3,5-dicloro-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis (3,5-dibromo-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis (4'-hidroxi-3'-metilfenil) ciclohexano (DMBPC), 1,1-bis (3,5-dimetil-4-hidroxifenil) ciclohexano; 4,4'-[1-metil-4-(1-metil-etil)-1,3-cyclohexandiil] bisfenol (1,3 BHPM), 4-[1-[3-(4-hidroxifenil)-4-metilciclohexil]-1-metil-etil] fenol (2,8 BHPM), 3,8-dihidroxi-5a,10b-difenilcoumarano-2',3',2,3-coumarano (DCBP), 2-fenil-3,3-bis (4-hidroxifenil) ftalimidina (PPBP) 1,1-bis (3-cloro-4-hidroxi-5-metilfenil) ciclohexano; 1,1-bis (3-bromo-4-hidroxi-5-metilfenil) ciclohexano; 1,1-bis (3-cloro-4-hidroxi-5-isopropilfenil) ciclohexano; 1,1-bis (3-bromo-4-hidroxi-5-isopropilfenil) ciclohexano; 1,1-bis (3-t-butil-5-cloro-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis (3-bromo-5-t-butil-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis (3-cloro-5-fenil-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis (3-bromo-5-fenil-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis (3,5-diisopropil-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis (3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis (3,5-difenil-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis (4-hidroxi-2,3,5,6-tetraclorofenil) ciclohexano; 1,1-bis (4-hidroxi-2,3,5,6-tetrabromofenil) ciclohexano; 1,1-bis (4-hidroxi-2,3,5,6-tetrametilfenil) ciclohexano; 1,1-bis (2,6-dicloro-3,5-dimetil-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis (2,6-dibromo-3,5-dimetil-4-hidroxifenil) ciclohexano; 1,1-bis (4-hidroxifenil) 3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (3-cloro-4-hidroxifenil) 3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (3-bromo-4-hidroxifenil) 3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (4-hidroxi-3-metilfenil) 3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (4-hidroxi-3-isopropilfenil) 3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (3-t-butil-4-hidroxifenil) 3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (3-fenil-4-hidroxifenil) 3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (3,5-dicloro-4-hidroxifenil) 3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (3,5-dibromo-4-hidroxifenil) 3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (3,5-dimetil-4-hidroxifenil) 3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (3-cloro-4-hidroxi-5-metilfenil) 3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (3-bromo-4-hidroxi-5-metilfenil) 3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (3-cloro-4-hidroxi-5-isopropilfenil) 3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (3-bromo-4-hidroxi-5-isopropilfenil) 3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (3-t-butil-5-cloro-4-hidroxifenil) 3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (3-bromo-5-t-butil-4-hidroxifenil) 3,3,5-trimetilciclohexano; bis (3-cloro-5-fenil-4-hidroxifenil) 3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (3-bromo-5-fenil-4-hidroxifenil) 3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (3,5-diisopropil-4-hidroxifenil) 3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil) 3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (3,5-difenil-4-hidroxifenil) 3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (4-hidroxi-2,3,5,6-tetraclorofenil) 3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (4-hidroxi-2,3,5,6-tetrabromofenil) 3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (4-hidroxi-2,3,5,6-tetrametilfenil) 3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (2,6-dicloro-3,5-dimetil-4-hidroxifenil) 3,3,5-trimetilciclohexano; 1,1-bis (2,6-dibromo-3,5-dimetil-4-hidroxifenil) 3,3,5-trimetilciclohexano; 4,4'-bis (4-hidroxifenil) heptano, 4,4'-dihidroxi-1,1-bifenilo; 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetil-1,1-bifenilo; 4,4'-dihidroxi-3,3'-dioctil-1,1-bifenilo; 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexiliden) difenol, 4,4'-bis (3,5-dimetil) difenol, 4,4'-dihidroxidifeniléter; 4,4'-dihidroxidifeniltioéter; 1,3-bis (2-(4-hidroxifenil)-2-propil) benceno; 1,3-bis (2-(4-hidroxi-3-metilfenil)-2-propil) benceno; 1,4-bis (2-(4-hidroxifenil)-2-propil) benceno, 1,4-bis (2-(4-hidroxi-3-metilfenil)-2-propil) benceno 2,4'-dihidroxifenil sulfona, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona (BPS), BPF, 2,6-dihidroxi naftaleno; hidroquinona; resorcinol, resorcinoles sustituidos con alquilo C₁₋₃, 3-(4-hidroxifenil)-1,1,3-trimetilindan-5-ol, 1-(4-hidroxifenil)-1,3,3-trimetilindan-5-ol, y 2,2,2',2'-tetrahidro-3,3,3',3'-tetrametil-1,1'-espirobi [1H-indeno]-6,6'-diol. El compuesto dihidroxi aromático más típico es el bisfenol A (BPA).

En la preparación del policarbonato, por lo general se utilizan de aproximadamente 1,0 mol a aproximadamente 1,30 moles de un diéster de ácido carbónico por cada 1 mol del compuesto hidroxilado. En una forma de realización, se utilizan de aproximadamente 1,01 moles a aproximadamente 1,20 moles del diéster carbónico. Opcionalmente, el componente diéster de ácido carbónico para preparar el policarbonato puede contener una parte, hasta el 50 % molar de un ácido dicarboxílico o su éster, como ácido tereftálico o isoftalato de difenilo, para preparar policarbonatos de poliéster.

La síntesis de policarbonatos se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador, por ejemplo, para promover la reacción de transesterificación. Ejemplos de catalizadores adecuados incluyen compuestos de amonio cuaternario, compuestos de fosfonio cuaternario, sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos, tales como óxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos, hidróxidos, compuestos de amida, alcoholatos y fenolatos, óxidos metálicos básicos como ZnO, PbO y Sb₂O₃, compuestos de organotitanio, compuestos solubles de manganeso, compuestos básicos que contienen nitrógeno; acetatos de calcio, magnesio, zinc, plomo, estaño, manganeso, cadmio y cobalto; y sistemas catalíticos de compuestos como un compuesto básico que contiene nitrógeno y un compuesto de boro; una combinación de un compuesto básico que contiene nitrógeno y un compuesto de metal alcalino (alcalinotérreo); una combinación de un compuesto que contiene nitrógeno básico, un compuesto de metal alcalino (alcalinotérreo), y un compuesto de boro; o combinaciones que comprenden al menos dos de los catalizadores anteriores. Cuando se emplea más de un catalizador, cada uno puede incorporarse en la masa fundida en la misma etapa o en diferentes etapas de la reacción. Preferentemente, el catalizador es un compuesto de amonio cuaternario o un compuesto de fosfonio cuaternario. Ejemplos no limitantes ilustrativos incluyen hidróxido de tetrametilamonio, acetato de tetrametil amonio, fluoruro de tetrametil amonio, tetrafenilborato de tetrametil amonio, fluoruro de tetrafenil fosfonio, tetrafenilborato de tetrafenil fosfonio, hidróxido de tetrabutil fosfonio, acetato de tetrabutil fosfonio e hidróxido de dimetil difenil amonio.

El nivel apropiado de catalizador dependerá en parte de la cantidad de catalizador empleado. En general, la cantidad total de catalizador normalmente se encuentra en el intervalo de aproximadamente 1×10^{-8} a aproximadamente 1,0 moles por mol del compuesto hidroxilado. Opcionalmente, cuando se emplea más de un catalizador, cada uno se puede incorporar a la masa fundida en una fase diferente de la reacción.

En una forma de realización particularmente preferida se utiliza un sistema catalítico que comprende una sal de metal alcalino o una sal de metal alcalinotérreo (conocido como un catalizador alfa), en combinación con un

compuesto de amonio cuaternario o de fosfonio cuaternario (conocido como catalizador beta). En una forma de realización ambos catalizadores se añaden a la mezcla de reacción al mismo tiempo. En otra forma de realización el catalizador beta se añade a la mezcla de reacción en una primera etapa de oligomerización, y el catalizador alfa se añade posteriormente en una segunda etapa.

5 También se pueden usar terminadores o agentes de protección terminal durante la fabricación del policarbonato. Los ejemplos de terminadores incluyen fenol, p-terc-butilfenol, p-cumilfenol, octilfenol, nonilfenol y otros agentes de protección terminal bien conocidos en la técnica.

10 Con el fin de obtener una acumulación más rápida y/o mayor en el peso molecular del policarbonato, también se puede añadir al policarbonato un agente de acoplamiento tal como un carbonato de bis-alquilsalicilo. Los ejemplos de carbonatos de bis-alquilsalicilo incluyen, pero no se limitan a, carbonato de bis-metil, etil o propil salicilo, carbonato de bis-fenil o bencil salicilo, carbonato de bis (2-benzoilfenilo), carbonato de BPA-bis-2-alcoxifenilo, carbonato de BPA bis-2-ariloxifenilo y carbonato de BPA-bis-2-benzoilfenilo.

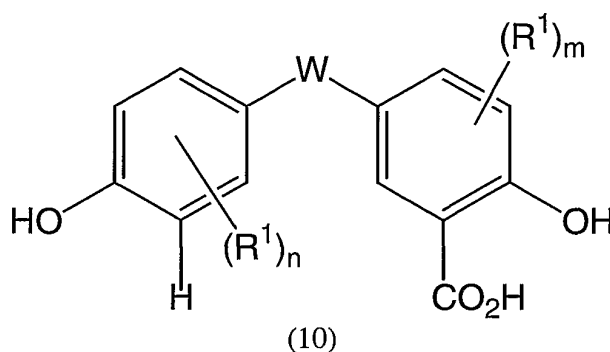
15 El proceso de fabricación de policarbonatos generalmente tiene lugar en una serie de reactores, habitualmente denominado en la técnica tren de reactores. En general, a lo largo del tren de reactores la temperatura aumenta y la presión se reduce. Puesto que la reacción es una reacción de equilibrio, se elimina continuamente el subproducto de alcohol arílico (por ejemplo, fenol) de los reactores para asegurar el peso molecular deseado u objetivo. La reacción
20 tiene lugar preferentemente a temperaturas superiores a aproximadamente 230 °C, siendo más preferida de aproximadamente 270 °C a aproximadamente 310 °C. La presión de la reacción preferentemente se reduce a una presión inferior a aproximadamente 100 Pa, siendo más preferida de aproximadamente 20 a aproximadamente 50 Pa. Una vez que se han alcanzado las especificaciones de los objetivos finales de policarbonato, se puede añadir si se desea una composición de inactivación. La mezcla se pasa a través de un extrusor y se granula. La reacción se
25 puede llevar a cabo de modo discontinuo o de modo continuo.

La composición de inactivación generalmente comprende un ácido o derivado de ácido disuelto en un vehículo. Los compuestos de inactivación adecuados son compuestos de la clase de ácido sulfónico o derivados de los mismos. Los ejemplos no limitantes de compuestos de la clase de ácido sulfónico incluyen sulfonatos tales como
30 bencenosulfonato, p-toluenosulfonato, bencenosulfonato de metilo, sulfonato de etilbenceno, bencenosulfonato de butilo, bencenosulfonato de octilo y bencenosulfonato de fenilo, ésteres de ácidos sulfónicos tales como p-toluenosulfonato de metilo, p-toluenosulfonato de etilo, p-toluenosulfonato de butilo, p-toluenosulfonato de octilo y p-toluenosulfonato de fenilo, y sales de amonio del ácido sulfónico tales como p-toluenosulfonato de amonio. Por otra parte, también se pueden utilizar compuestos de ácido sulfónico tales como ácido trifluorometanosulfónico y ácido
35 naftalenosulfónico. Otra clase de compuestos de inactivación incluyen compuestos que tienen al menos un resto ácido o éster de ácido y al menos un resto amina. Los ejemplos no limitantes incluyen ácido N-(2-hidroxi)etil) piperazina-N'-3-propanosulfónico, ácido bis 1,4-piperazina (etanosulfónico) y ácido 5-dimetilamino-1-naftalenosulfónico. Entre estas sustancias se prefieren el p-toluenosulfonato de metilo, p-toluenosulfonato de etilo y p-toluenosulfonato de butilo. En una forma de realización, la composición de inactivación se añade en un vehículo que comprende monómeros empleados en la reacción, opcionalmente en combinación con un disolvente. Una forma
40 de realización a modo de ejemplo utiliza p-toluenosulfonato de butilo en un vehículo de carbonato de difenilo/tolueno.

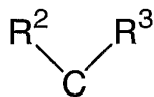
En general, la composición de inactivación se añade en un exceso molar de 2 a 20 veces de compuesto de inactivación activo en la composición de inactivación en relación con el catalizador de metal alcalino o de metal
45 alcalinotérreo. En una forma de realización el desactivador se añade aproximadamente de 5 a 10 veces en exceso molar de compuesto de inactivación activo en la composición de inactivación. La cantidad de compuesto de inactivación activo en la composición de inactivación total (compuesto de inactivación activo + soporte) oscila generalmente del 1 al 30 % en peso de la composición de inactivación total.

50 En una forma de realización del método de la presente invención, una primera etapa de reacción comprende cargar al menos un compuesto dihidroxi aromático, al menos un carbonato de diarilo y al menos un catalizador de transesterificación de amonio cuaternario o de fosfonio cuaternario (beta) en un reactor y hacerlo reaccionar en condiciones que comprenden el calentamiento a una temperatura en un intervalo entre aproximadamente 150 y
55 aproximadamente 300 °C, preferentemente entre aproximadamente 170 y aproximadamente 280 °C, y una presión entre aproximadamente 2 atmósferas (202 kPa) y aproximadamente 1,0 mm de Hg (133 Pa), preferentemente entre aproximadamente presión atmosférica y aproximadamente 10 mm de Hg (1333 Pa), durante un periodo de tiempo de entre aproximadamente 15 minutos y aproximadamente 3 horas, preferentemente entre aproximadamente 30 minutos y aproximadamente 2 horas. La primera etapa de reacción proporciona un policarbonato oligomérico que tiene un peso molecular promedio en peso, M_w , inferior a aproximadamente 10.000 Daltons y que comprende
60 unidades estructurales derivadas del carbonato de diarilo y de los compuestos dihidroxi aromáticos empleados. El carbonato de diarilo y los compuestos dihidroxi aromáticos cada uno se emplean en una cantidad que corresponde a entre aproximadamente 0,90 y aproximadamente 1,30, preferentemente entre aproximadamente 0,95 y aproximadamente 1,20 moles de carbonato de diarilo por mol de compuesto dihidroxi aromático. El catalizador de transesterificación beta se emplea en una cantidad que corresponde a entre aproximadamente 1×10^{-7} y
65 aproximadamente 1×10^{-3} , preferentemente entre aproximadamente 1×10^{-6} y aproximadamente 1×10^{-3} moles de dicho catalizador beta por mol de compuesto hidroxilo.

Después de la primera etapa de reacción, la mezcla de reacción que comprende el policarbonato oligomérico se hace reaccionar adicionalmente, de acuerdo con el método de la presente invención, en una segunda etapa de reacción en condiciones que comprenden el calentamiento a una temperatura en un intervalo entre aproximadamente 250 y aproximadamente 350 °C, preferentemente entre aproximadamente 260 y aproximadamente 310 °C, y una presión de entre aproximadamente 10.000 Pa y aproximadamente 100 Pa, preferentemente entre aproximadamente 2000 Pa y aproximadamente 100 Pa, durante un periodo de tiempo de entre aproximadamente 15 minutos y aproximadamente 3 horas, preferentemente entre aproximadamente 1 y aproximadamente 2 horas. Además de los regímenes de temperatura y de presión que se diferencian de los regímenes de temperatura y presión empleados en la primera etapa de reacción, la segunda etapa de reacción comprende la adición de un co-catalizador (catalizador alfa) de una sal de metal alcalino o sal de metal alcalinotérreo a la mezcla de reacción. El co-catalizador alfa normalmente se añade al comienzo de la segunda etapa de reacción, pero se puede añadir en cualquier momento durante la segunda etapa de reacción siempre que durante dicha segunda etapa de reacción quede tiempo suficiente para que se manifieste el efecto catalítico del co-catalizador alfa. El co-catalizador alfa se añade en cualquier cantidad catalíticamente eficaz, sin embargo, es ventajoso introducir tan poco co-catalizador como sea posible dado que se sabe que los co-catalizadores alfa catalizan la transposición de Fries en los policarbonatos. Normalmente, el co-catalizador alfa se emplea en una cantidad correspondiente a entre aproximadamente 1×10^{-8} y aproximadamente 1×10^{-4} , preferentemente entre aproximadamente 1×10^{-8} y aproximadamente 1×10^{-5} moles de co-catalizador alfa por mol de compuesto dihidroxi aromático. Una parte del subproducto de alcohol arílico (fenol) generado durante la primera etapa de reacción está presente durante la segunda etapa de reacción. Además, la reacción de polimerización de la segunda etapa de reacción da lugar a subproducto de alcohol arílico (fenol) adicional. Por lo tanto, la segunda etapa de reacción comprende la destilación de subproductos fenólicos de la mezcla de reacción con el fin de llevar la reacción de polimerización hacia su terminación. La reacción de polimerización que se produce durante la segunda etapa de reacción proporciona un policarbonato producto que comprende unidades estructurales derivadas del carbonato de diarilo y del compuesto hidroxilado empleado, y tiene un peso molecular promedio en peso, M_w , de al menos 25.000 y más preferentemente de aproximadamente 27.000. En una forma de realización, el policarbonato producto preparado para su uso en el método de la presente invención comprende entre aproximadamente 200 y aproximadamente 3000, preferentemente entre aproximadamente 100 y aproximadamente 2000 partes por millón (ppm) del producto de Fries, dicho producto de Fries que se obtiene tras la hidrólisis completa del policarbonato producto, un carboxi bisfenol que tiene una estructura (10)



en la que R^1 es en cada caso un átomo de halógeno, un grupo nitro, un grupo ciano, un grupo alquilo C_1-C_{20} , un grupo cicloalquilo C_4-C_{20} , o un grupo arilo C_6-C_{20} ; n y m son independientemente 0, 1, 2 o 3; W es un enlace, un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un grupo SO_2 , un radical alifático C_1-C_{20} , un radical aromático C_6-C_{20} , un radical cicloalifático C_6-C_{20} o el grupo



en la que R^2 y R^3 son independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo C_1-C_{20} , un grupo cicloalquilo C_4-C_{20} , o un grupo arilo C_4-C_{20} ; o R^2 y R^3 juntos forman un anillo cicloalifático C_4-C_{20} que está opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo C_1-C_{20} , arilo C_6-C_{20} , aralquilo C_5-C_{21} , cicloalquilo C_5-C_{20} o una combinación de los mismos. Ejemplos de carboxi bisfenoles que tienen la estructura (10) incluyen 2-(3-carboxi-4-hidroxifenil)-2-(4-hidroxifenil) propano; 2-(3-carboxi-4-hidroxifenil)-2-(4-hidroxifenil) propano y 2-(3-carboxi-4-hidroxifenil)-2-(4-hidroxifenil) propano también se denomina carboxi bisfenol A.

Generalmente, en el método de la presente invención, el peso molecular promedio en peso del policarbonato fundido puede ser de 25.000 a 36.000. En una forma de realización, el peso molecular promedio en peso es de 25.000 a 35.000. En otra forma de realización, el peso molecular promedio en peso es de 27.000 a 31.000. Los pesos moleculares promedio en peso se midieron por cromatografía de exclusión molecular y se expresan frente a

patrones de policarbonato.

5 En general durante el ciclo de moldeo por rotación, el molde se llena con el polímero a baja temperatura, se calienta hasta la temperatura de moldeo por rotación para permitir que el polímero se ablande y se distribuya y adopte la forma del molde. Después de un periodo a la temperatura de moldeo por rotación, la temperatura del molde se reduce a la temperatura de partida para enfriar el artículo de modo que se pueda retirar del molde. El tiempo de ciclo del moldeo por rotación se ha de entender como el tiempo desde el llenado del molde a baja temperatura hasta que el molde está listo para volverse a llenar.

10 Generalmente, la temperatura de moldeo por rotación se selecciona de tal manera que el tiempo de ciclo del ciclo de moldeo por rotación se reduce al mínimo mientras al mismo tiempo se garantiza un llenado del molde y una apariencia del producto excelentes. La temperatura de moldeo por rotación se ha de entender como la temperatura máxima alcanzada durante el ciclo de moldeo por rotación. Normalmente la temperatura de moldeo por rotación será de aproximadamente 305 °C a aproximadamente 360 °C. En una forma de realización, la temperatura será de aproximadamente 315 °C a aproximadamente 340 °C, o de aproximadamente 320 °C a aproximadamente 335 °C.

20 El método de la presente invención permitirá el moldeo por rotación de artículos que requieren un tiempo de ciclo sustancialmente largo. En general, durante el ciclo de moldeo por rotación, el molde se llena con el polímero a baja temperatura, se calienta hasta la temperatura de moldeo por rotación para permitir que el polímero se ablande, se distribuya y adopte la forma del molde. Después de un periodo a la temperatura de moldeo por rotación, la temperatura del molde se reduce a la temperatura de partida para enfriar el artículo de modo que se pueda retirar del molde. Los artículos con formas complejas y/o un espesor de pared sustancial, en consecuencia, se pueden preparar por el método de la presente invención, manteniendo una excelente calidad en términos de transparencia, aspecto de la superficie y facilidad de liberación del molde. En una forma de realización de la invención, los tiempos de ciclo pueden ser superiores a 25 minutos. En otra forma de realización, el tiempo de ciclo puede ser superior a 50 minutos. En aún otra forma de realización, el tiempo de ciclo puede ser superior a 75 minutos. En otra forma de realización, el tiempo de ciclo será superior a 100 minutos.

30 La composición además puede comprender un aditivo de absorción de luz UV. El aditivo de absorción de luz UV facilita la preservación del aditivo de absorción de luz IR al aumentar su estabilidad hidrolítica. Los ejemplos adecuados no limitantes de aditivos de absorción de luz UV son benzofenonas tales como 2,4-dihidroxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-n-octoxibenzofenona, 4-dodeciloxi-2-hidroxibenzofenona, 2-hidroxi-4-octadeciloxi-2-hidroxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4-metoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4 metoxibenzofenona, 2,2',4,4'-tetrahidroxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-5-sulfobenzofenona, 2-hidroxi-4-metoxi-2'-carboxibenzofenona, 2,2'-dihidroxi-4,4'-dimetoxi-5-sulfobenzofenona, 2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-metilarioxi)propoxibenzofenona y 2-hidroxi-4-clorobenzofenona; benzotriazoles tales como 2-(2-hidroxi-5-terc-octilfenil) benzotriazol, 2-hidroxi-4-n-octoxi benzofenona, 2-(2-hidroxi-5-metil fenil) benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3',5'-di-terc-butyl fenil) benzotriazol, y 2-(2-hidroxi-X-terc-butyl-5'-metil-fenil) benzotriazol; salicilatos tales como salicilato de fenilo, salicilato de carboxifenilo, salicilato de p-octilfenilo, salicilato de estroncio, salicilato de p-terc-butylfenilo, salicilato de metilo y salicilato de dodecilo; y también otros absorbentes ultravioleta tales como monobenzoato de resorcinol, cinamato de 2-etil-hexil-2-ciano-3-fenilo, acrilato de 2-etil-hexil-2-ciano-3,3-difenilo, acrilato de etil-2-ciano-3,3-difenilo y 2,2'-tio-bis-(4-t-octilfenolato)-1-n-butilamina, o combinaciones que comprenden al menos uno de los aditivos de absorción de luz UV anteriores. Los absorbentes de luz UV preferidos disponibles en el mercado son TINUVIN™ 234, TINUVIN™ 329, TINUVIN™ 350 y TINUVIN™ 360, disponibles en el mercado en Ciba Specialty Chemicals; absorbentes de luz UV CYASORB™, disponible en Cyanamide, tales como 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametil-butyl) fenol (CYASORB™ 5411); 2-hidroxi-4-n-octiloxibenzofenona (CYASORB™ 531); 2-[4,6-bis (2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazin-2-il]- 5-(octiloxi) fenol (CYASORB™ 1164); 2,2'-(1,4-fenilen) bis (4H-3,1-benzoxazin-4-ona) (CYASORB UV™ 3638); 1,3-bis [(2-ciano-3,3-difenilacriloil) oxi]-2,2-bis [(2-ciano-3,3-difenilacriloil) oxi] metil] propano (UVINUL 3030); 2,2'-(1,4-fenileno) bis (4H-3,1-benzoxazin-4-ona); 1,3-bis [(2-ciano-3,3-difenilacriloil) oxi]-2,2-bis [(2-ciano-3,3-difenilacriloil) oxi] metil] propano.

55 La composición puede comprender, además, estabilizantes térmicos. Los estabilizantes térmicos adecuados incluyen fosfitos, fosfonitos, fosfinas, aminas impedidas, hidroxil aminas, fenoles, fenoles modificados con acrililoilo, agentes de descomposición de hidroperóxidos y derivados de benzofuranona, o combinaciones que comprenden al menos dos de los estabilizantes térmicos anteriores. Los estabilizantes térmicos adecuados que están disponibles en el mercado son fosfitos tales como IRGAPHOS 168, DOVERPHOS S-9228, ULTRANOX 641 y ALKANOX 240. Si se desea, también se puede añadir un co-estabilizante opcional tal como un epoxi alifático o un antioxidante fenólico impedido tal como IRGANOX 1076 o IRGANOX 1010, ambos de Ciba Specialty Chemicals para mejorar la estabilidad térmica de la composición. Los estabilizantes térmicos típicos son fosfitos.

60 En general, es deseable añadir el estabilizante térmico en una cantidad de aproximadamente el 0,001 a aproximadamente el 3 % en peso, basado en el peso total de la composición. En una forma de realización, el estabilizante térmico se puede añadir en cantidades de aproximadamente el 0,002 a aproximadamente el 0,5 % en peso, basado en el peso total de la composición. En otra forma de realización, el estabilizante térmico se puede añadir en cantidades de aproximadamente el 0,005 a aproximadamente el 0,2 % en peso, basado en el peso total de la composición. En aún otra forma de realización, el estabilizante térmico se puede añadir en cantidades de

aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 0,1 % en peso, basado en el peso total de la composición. Si se añade un co-estabilizante, generalmente es deseable añadirlo en una cantidad de aproximadamente el 0,001 a aproximadamente el 2 % en peso, basado en el peso total de la composición.

5 La composición puede comprender, además, sales de retardantes de llama. Los ejemplos no limitantes de sales de retardantes de llama adecuados incluyen sales de metales alcalinos o metales alcalinotérreos de sulfonatos de alquilo; sales de metales alcalinos o metales alcalinotérreos de sulfonatos de alquilo perfluorados y aril sulfonatos alcalinos sulfonados. Las sales de retardantes de llama comerciales que están fácilmente disponibles son Rimar® Salt (perfluoro butil sulfonato de potasio) y KSS (difenilsulfon-3-sulfonato de potasio).

10 En una forma de realización es deseable producir piezas de ópalo de difusión de luz. Un ejemplo es un accesorio decorativo de luz, en el que el efecto del ópalo permite una iluminación difusa mediante el apantallamiento de la fuente de luz, por ejemplo, una bombilla de luz incandescente o luz halógena clara, de la visión directa por parte del espectador. Con el fin de obtener piezas de ópalo de difusión de luz, habitualmente se añade a la composición un agente de difusión de luz tal como sulfato de bario o perlas reticuladas de PMMA. En combinación con pigmentos como el dióxido de titanio y colorantes opcionales se puede obtener el efecto opalescente de difusión de luz deseado. Sin embargo, el uso de la composición de policarbonato que contiene sulfato de bario en un proceso de moldeo por rotación puede dar lugar a un amarilleamiento y una degradación del polímero significativos debido a la estabilidad limitada de la composición de policarbonato. Del mismo modo, las perlas de PMMA reticuladas tienden a descomponerse a temperaturas superiores a 300 °C y por lo tanto a generar componentes volátiles durante el proceso de moldeo por rotación. Los componentes volátiles pueden causar un aspecto irregular de la superficie y una estética del artículo inaceptable. Los presentes inventores han comprobado que cuando en lugar de sulfato de bario o del PMMA reticulado se utiliza un agente de difusión de luz de polialquilsilsesquioxano, se puede obtener un efecto de ópalo de difusión de luz excelente con una buena estética del artículo. Un ejemplo de un agente de difusión de luz de polialquilsilsesquioxano adecuado disponible en el mercado es Tospearl™ 120, disponible en GE Toshiba Silicones. Este efecto de ópalo ha sido descrito en la patente de Estados Unidos n.º 6.773.787 de Maas et al., titulada " Light Diffusing Articles And Methods To Manufacture Thereof ".

30 El método de la invención y los artículos formados por moldeo rotacional se ilustran adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes, que se prepararon a partir de los componentes expuestos en la Tabla 1.

Tabla 1

PC-1	Resina de policarbonato de bisfenol A fabricada por un proceso interfacial con un Mw de 29.500 (Blendex® PC105)	GE Plastics
PC-2	Resina de policarbonato BPA fabricada por un proceso de fusión con un Mw de 28.800. $M_w/M_n = 2,5$; MVR 300 °C/1,2 kg = 7 cc/10 min. El sistema catalítico era NaOH/hidróxido de tetra-metil amonio. El desactivador era tosilato de butilo.	GE Plastics
Difusor de luz 1	Octafenil silsesquioxano (Tospearl™ 120)	GE Toshiba Silicones
Difusor de luz 2	Sulfato de bario (BaSO ₄ , Velvolux K3)	Sachtleben
Colorante	Dióxido de titanio (TiO ₂ revestido, tamaño de partícula de 5-20 µm)	Kronos
UV5411	Estabilizante UV (2-(2-hidroxi-5-t-octilfenil) benzotriazol)	Cytec Industries BV
KSS	Sal retardante de llama (difenilsulfon-3-sulfonato de potasio)	Sloss Industrias
Alkanox™ 240	Estabilizante de fosfito	Great Lakes Chemical

35 Las composiciones de policarbonato que figuran en la Tabla 2 se extruyeron a 300 °C en una extrusora de doble husillo y se cortó en granulado. El granulado se molió posteriormente en polvo.

Todos los artículos se produjeron usando un proceso de moldeo por rotación de la siguiente manera:

40 La pared interna del molde en el aparato de moldeo por rotación se revistió con un agente de liberación de silicona y se inactivó con nitrógeno. A continuación, el polvo granulado de policarbonato se transfirió al molde esférico giratorio. A través de una camisa de calentamiento el molde se calienta de 40 °C a 330 °C durante un periodo de 15 a 20 minutos bajo rotación multi-axial hasta que se obtiene una masa fundida uniformemente dispersa. La temperatura se mantiene a 330 °C durante unos 3 minutos, después de lo cual la temperatura se reduce a 40 °C durante un periodo de aproximadamente 15 minutos. Después de enfriar el globo obtenido se saca del molde y se inspecciona para su estética. Se presta especial atención a defectos superficiales con forma de cráter que se asemejen a 'piel de naranja'. También se observa la facilidad de liberación del molde. El proceso de moldeo por rotación de una parte requiere un tiempo de aproximadamente 50 minutos. Según este proceso se moldearon dos tipos de globos. Ambos tienen un espesor de pared de entre 3 y 2,5 mm. El peso del globo más

pequeño era de 1545 gramos (128 cm de circunferencia). El segundo tipo de globo era de 2150 gramos (143,5 cm de circunferencia).

Ejemplos 1-6

5 Se llevaron a cabo estos experimentos para demostrar que se producen excelentes artículos con el método de la presente invención. Se produjeron globos utilizando PC-1 (Ej. 1), PC-2 (Ex. 2) y mezclas de PC-1 y PC-2 (Ej. 3-6). Las formulaciones y los resultados se muestran en la Tabla 2 a continuación.

10

Tabla 2

Ingrediente (% en peso)	Ej. 1*	Ej. 2	Ej. 3*	Ej. 4*	Ej. 5*	Ej. 6
PC-1	99,77	-	13,77	24,77	37,77	-
PC-2	-	100	86	75	62	99,77
Alkanox™ 240	0,15		0,15	0,15	0,15	0,15
UV5411	0,05		0,05	0,05	0,05	0,05
KSS	0,03	-	0,03	0,03	0,03	0,03
Resultados						
Desmoldeo	Malo	Bueno	Malo	Malo	Malo	Bueno
Aspecto de la superficie	Malo	Bueno	Malo	Malo	Malo	Bueno
* Ejemplo comparativo						

Ejemplos 7-11:

15 Se llevaron a cabo estos ejemplos para demostrar que con las composiciones según la invención se pueden preparar artículos de difusión de luz. Con el fin de probar si las formulaciones son adecuadas para el moldeo por rotación, se someten a un ensayo de estabilidad en estado fundido. El moldeo por rotación utiliza tiempos de ciclo largos y por lo tanto es importante una buena estabilidad de fusión para obtener resultados consistentes y una buena apariencia de la superficie. La estabilidad en estado fundido se analiza midiendo el índice de estabilidad de fusión que se define como el porcentaje de incremento en la tasa de la viscosidad de fusión (MVR, según la norma ISO 1133, 300 °C, 1,2 kg de carga) a 2 tiempos de residencia diferentes en el equipo de MVR. Para este ensayo, el Índice de estabilidad de fusión se define como el aumento de la tasa de la viscosidad de fusión medida a tiempos de residencia de 4 y 12 minutos. El aumento en el valor MVR obtenido después de 12 minutos de tiempo de espera en comparación con los 4 minutos de tiempo de espera se puede observar como una indicación de la estabilidad de fusión.

20 En general, es deseable que el incremento en el valor del índice de estabilidad de fusión sea tan bajo como sea posible. En una forma de realización, el aumento en valor del índice de estabilidad de fusión es inferior al 8 %, preferentemente inferior al 6 %, más preferentemente inferior al 5 % cuando se mide a tiempos de espera de 4 y 12 minutos, respectivamente. Las formulaciones y los resultados se enumeran en la Tabla 3.

30

Tabla 3

Ingrediente (% en peso)	Ej. 7 *	Ej. 8 *	Ej. 9	Ej. 10 *	Ej. 11 *
PC-2	99,8	97,3	99,6	97,2	-
Alkanox™ 240	0,05	0,05	0,05	0,05	-
UV5411	0,15	0,15	0,15	0,15	
Difusor de luz 2	-	2,5	-	2,5	-
Difusor de luz 1	-	-	0,2	-	-
Colorante	-	-	-	0,1	-
Makrolon 3103 **	-	-	-	-	100
Resultados					
MVR (cc/10 min) 4 min de espera	7,36	7,88	7,35	6,88	7,73
MVR (cc/10 min) 12 min de espera	7,46	10,63	7,65	7,53	8,41
Índice de estabilidad de fusión (%)	1,4	34,9	4,1	9,4	8,8
* Ejemplo comparativo.					
** MAKROLON® 3103-020046 es un nombre comercial de un material de policarbonato fabricado mediante un					

proceso interfacial y suministrado por Bayer AG. El análisis de este material indica que contiene el 2,5 % de BaSO₄ (difusor de luz 2) y el 0,1 % de TiO₂ (colorante).

A partir de los resultados de la Tabla 3 se puede concluir que la composición con Tospearl® 120 (difusor de luz 1) es claramente superior en cuanto a la estabilidad de fusión y por tanto más adecuada para el moldeo por rotación que las composiciones con BaSO₄ (difusor de luz 2) y TiO₂ (colorante).

5 **Ejemplos 12-21:**

10 Estos ejemplos se realizaron para demostrar que las composiciones de difusión de luz con Tospearl® 120 y el policarbonato de la presente invención tienen una estabilidad de color superior a altas temperaturas y tiempos de residencia más largos que las composiciones con otros difusores de luz y por lo tanto son más adecuadas para el moldeo por rotación. Las formulaciones que se enumeran en la Tabla 4 se moldearon por inyección a una temperatura de fusión nominal de 330 °C. Basándose en las dimensiones del cañón y el volumen de tiro, se calculó el tiempo de residencia de la máquina. Las placas producidas (espesor: 2,5 mm) se asemejan al rendimiento esperado con un proceso de moldeo por rotación en el que el policarbonato se somete a un extenso periodo de tiempo a temperaturas elevadas. La transmisión de luz (T) y la turbidez (ASTM D1003) se midieron en placas producidas después de un tiempo de residencia de 0,5 min y 24,5 min. El aumento en el amarilleamiento (delta YI) se mide (ASTM E313-73) para las placas con un tiempo de residencia en la máquina de 24,5 minutos en comparación con las placas con un tiempo de residencia de la máquina de 0,5 minutos. Los resultados se pueden encontrar en la Tabla 4.

20

Tabla 4

Ingrediente (% en peso)	12	13	14	15*	16*	17	18	19	20 *	21 *
PC-2	99,8	99,7	99,6	97,3	99,68	99,68	99,65	99,55	97,28	97,25
Alkanox™ 240	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
UV5411	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Difusor de luz 2	-	-	-	2,5	-	-	-	-	2,5	2,5
Difusor de luz 1	-	0,1	0,2	-	-	0,1	0,1	0,2	-	-
Colorante	-	-	-	-	0,12	0,025	0,05	0,05	0,025	0,05
Resultados										
ΔYI	0,6	-0,1	-0,3	3,2	0	0	-0,3	-0,7	2,1	3,2
T (% 0,5 min)	90,8	81,2	69,4	83,9	34,7	47,7	41,4	40,6	50,4	35,5
Turbidez (% 0,5 min)	0,48	98	100	89	100	100	100	100	100	100
* Ejemplo comparativo										

25 Las formulaciones que contienen Tospearl® 120 vuelven a demostrar menos amarilleamiento con el aumento del tiempo de residencia a 330 °C que las formulaciones que contienen sulfato de bario, lo que indica una mejor adecuación para su uso en el moldeo por rotación.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar un artículo de policarbonato que comprende las etapas de:
 - 5 1) producción de un policarbonato aromático que tiene un peso molecular promedio en peso de 25.000 a 36.000 mediante un proceso de reacción en estado fundido que comprende las etapas de:
 - 10 a) transesterificación de un carbonato de diarilo y un compuesto dihidroxi en presencia de un sistema catalítico para formar un policarbonato aromático intermedio, en donde dicho sistema catalítico comprende
 - 15 (i) un catalizador alfa seleccionado del grupo que consiste en sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos; y
 - (ii) un catalizador beta seleccionado del grupo que consiste en compuestos de amonio cuaternario y compuestos de fosfonio cuaternario; y
 - 2) moldeo por rotación del policarbonato para dar un artículo a una temperatura de moldeo por rotación, **caracterizado por que** el método comprende la etapa de añadir un desactivador catalítico a dicho policarbonato aromático intermedio, y **por que** la temperatura de moldeo por rotación oscila desde 305 °C a 360 °C.
 - 20 2. El método de la reivindicación 1, en el que se somete el policarbonato aromático a una etapa de trituración antes del moldeo por rotación de dicho policarbonato para dar un artículo.
 3. El método de la reivindicación 1, en el que dicho policarbonato aromático tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 27.000.
 - 25 4. El método de la reivindicación 1, en el que el proceso de moldeo por rotación tiene un tiempo de residencia total de 25 a 100 minutos.
 5. El método de la reivindicación 1, en el que el policarbonato aromático comprende además del 0,01 al 5 % en peso de la composición total de un agente de difusión a base de polialquil silsesquioxano, y del 0 al 0,5 % en peso de la composición total de un estabilizante.
 - 30 6. El método de la reivindicación 1 o de la reivindicación 5, en el que el carbonato de diarilo es carbonato de difenilo y el compuesto hidroxilo es bisfenol A.
 - 35 7. El método de la reivindicación 1, en el que el catalizador alfa se selecciona del grupo que consiste en NaOH, KOH y LiOH y combinaciones de los mismos, y en el que el catalizador beta se selecciona del grupo que consiste en hidróxido de tetrametil amonio, acetato de tetrametil amonio, hidróxido de tetrabutil fosfonio y acetato de tetrabutil fosfonio y combinaciones de los mismos.
 - 40 8. El método de la reivindicación 1, en el que el desactivador es un ácido sulfónico o un éster de ácido sulfónico.
 9. El método de la reivindicación 1, que comprende el moldeo por rotación de una composición que comprende
 - 45 a. el policarbonato aromático;
 - b. del 0,01 al 5 % en peso de la composición total de un agente de difusión a base de polialquil silsesquioxano; y
 - c. del 0 al 0,5 % en peso de la composición total de un estabilizante en donde el artículo se produce mediante moldeo por rotación.