

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 638 216**

51 Int. Cl.:

C08G 64/18 (2006.01)

C08G 77/448 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.10.2014 PCT/EP2014/071297**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.04.2015 WO15052112**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2014 E 14781172 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 3055343**

54 Título: **Procedimiento de preparación de co-condensados de bloques de polisiloxano-policarbonato**

30 Prioridad:

08.10.2013 EP 13187749

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

19.10.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MEYER, ALEXANDER;
HORN, KLAUS;
PFINGST, THOMAS y
WETZEL, SEBASTIAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 638 216 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de co-condensados de bloques de polisiloxano-policarbonato

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar co-condensados de bloques de polisiloxano-policarbonato procedentes de policarbonatos específicos y polisiloxanos terminados en hidroxiarilo.

5 La invención se refiere además a los co-condensados de bloques de polisiloxano-policarbonato que se han obtenido mediante el procedimiento de acuerdo con la invención y al uso de estos co-condensados en aplicaciones de moldeo por inyección y extrusión.

Se sabe que los co-condensados de bloques de polisiloxano-policarbonato tienen buenas propiedades con respecto a la resistencia al impacto a baja temperatura o a la resistencia al corte por impacto a baja temperatura, a la resistencia química y a la resistencia al desgaste exterior y a las propiedades de envejecimiento y retardante de llama. En términos de estas propiedades, en algunos casos son superiores a los policarbonatos convencionales (homopolicarbonato a base de bisfenol A).

La preparación industrial de estos co-condensados procede de los monómeros, habitualmente a través del procedimiento interfacial con fosgeno. También se conoce la preparación de estos co-condensados de siloxano mediante el procedimiento de transesterificación en masa fundida utilizando carbonato de difenilo. Sin embargo, estos procedimientos tienen la desventaja de que las plantas industriales utilizadas para ello se usan para la preparación de policarbonato estándar y, por lo tanto, tienen un tamaño de planta alto. La preparación de co-condensados de bloques específicos en estas plantas suele ser económicamente inviable debido al menor volumen de estos productos. Además, las materias primas necesarias para la preparación de los co-condensados, por ejemplo, polidimetilsiloxanos, perjudican a la planta, ya que pueden conducir a ensuciar la planta o de los circuitos de disolvente. De forma adicional, se requieren materias primas tóxicas, tales como fosgeno, para la preparación o estos procedimientos implican una alta demanda de energía.

La preparación de copolímeros de bloques de polisiloxano-policarbonato a través del procedimiento interfacial se conoce de la bibliografía y se describe, por ejemplo, en los documentos US-A 3 189 662, US 3 419 634, DE-B 3 34 782 y EP 122 535.

La preparación de copolímeros de bloques de carbonato de polisiloxano mediante el procedimiento de transesterificación en masa fundida a partir de polisiloxanos terminados en bisfenol, carbonato de diarilo y silanol en presencia de un catalizador se describe en el documento US 5 227 449. Los compuestos de siloxano utilizados son telómeros de polidifenilo o polidimetilsiloxano con grupos silanol terminales. Se sabe, sin embargo, que este tipo de dimetilsiloxanos con grupos silanol terminales en contraste con el difenilsiloxano con grupos silanol terminales, tienen una tendencia creciente a la autocondensación con disminución de la longitud de la cadena en un medio ácido o básico, de manera que, como resultado, se dificulta la incorporación en el copolímero a medida que se forma. Los siloxanos cíclicos formados en este procedimiento permanecen en el polímero y tienen un efecto excepcionalmente perjudiciales en aplicaciones en el sector eléctrico/electrónico.

En el documento US 5 504 177 se describe la preparación de un copolímero de bloques de carbonato de polisiloxano mediante transesterificación en masa fundida a partir de una silicona terminada en carbonato con bisfenol y carbonato de diarilo. A causa de la gran incompatibilidad del siloxano con el bisfenol y el carbonato de diarilo, la incorporación homogénea de los siloxanos en la matriz de policarbonato solo puede conseguirse con gran dificultad, si es que es posible, a través del procedimiento de transesterificación en masa fundida. Además, la preparación de los co-condensados de bloques procedentes de los monómeros es muy exigente.

En el documento EP 770636 se describe un procedimiento de transesterificación en masa fundida para la preparación de copolímeros de bloques de carbonatos de polisiloxano procedentes de bisfenol A y carbonato de diarilo usando catalizadores específicos. Un inconveniente de este procedimiento es, asimismo, la síntesis exigente del copolímero procedente de los monómeros.

En el documento US 5 344 908 se describe la preparación de un copolímero de bloques de silicona-policarbonato mediante un procedimiento de dos etapas en el que se hace reaccionar un oligocarbonato de BPA terminado en OH preparado mediante un procedimiento de transesterificación en masa fundida con un poliorganosiloxano terminado en cloro en presencia de un disolvente orgánico y de un secuestrante de ácido. Tales procedimientos en dos etapas son también muy exigentes y solo se pueden realizar con dificultad en plantas a escala industrial.

Las desventajas de todos estos procedimientos son el uso de disolventes orgánicos en al menos una etapa de la síntesis de los copolímeros de bloques de silicona-policarbonato, el uso de fosgeno como materia prima y/o la calidad inadecuada del co-condensado. Más en particular, la síntesis de los co-condensados procedentes de los monómeros es muy exigente, tanto en el procedimiento interfacial como, particularmente, en el procedimiento de transesterificación en masa fundida. Por ejemplo, en el caso del procedimiento de fusión, se tiene que emplear una baja presión relativa y temperaturas bajas, con el fin de evitar la vaporización y, por tanto, la eliminación de los monómeros. Solo en etapas de reacción posteriores en las que se han formado oligómeros con mayor masa molar se pueden emplear presiones más bajas y temperaturas más altas. Esto significa que la reacción tiene que llevarse a

cabo en varias etapas y que los tiempos de reacción son, en consecuencia, largos.

Con el fin de evitar las desventajas descritas anteriormente, también se conocen procedimientos que proceden de policarbonatos comerciales. Esto se describe, por ejemplo, en los documentos US 5 414 054 y US 5 821 321. En el presente documento, se hace reaccionar un policarbonato convencional con un polidimetilsiloxano específico en un procedimiento de extrusión reactiva. Una desventaja de estos procedimientos es el uso de catalizadores de transesterificación altamente activos que permiten la preparación de los co-condensados dentro de tiempos de residencia cortos en un extrusor. Estos catalizadores de transesterificación permanecen en el producto y solo pueden inactivarse de manera inadecuada, si es posible. Por lo tanto, los moldes de inyección hechos a partir de los co-condensados preparados de este modo tienen características de envejecimiento inadecuadas, más particularmente características de envejecimiento térmico inadecuadas. Además, es necesario utilizar bloques de siloxano específicos y, por tanto, caros.

En el documento DE 19710081 se describe un procedimiento para preparar los co-condensados mencionados en un procedimiento de transesterificación en masa fundida procedente de un oligocarbonato y un hidroxiarilsiloxano específico. La preparación del oligocarbonato también se describe en la presente solicitud. Sin embargo, la preparación a escala industrial de oligocarbonatos para la preparación de co-condensados específicos de volumen relativamente pequeño es muy costosa e inconveniente. Estos oligocarbonatos tienen pesos moleculares relativamente bajos y concentraciones de grupos terminales OH relativamente altos. Frecuentemente, estos oligocarbonatos, debido a su longitud de cadena corta, tienen concentraciones de OH fenólico por encima de 1.000 ppm. Normalmente, tales productos no están disponibles comercialmente y, por lo tanto, tendrían que producirse específicamente para la preparación de los co-condensados. Sin embargo, no es rentable operar plantas a escala industrial con la producción de precursores de pequeño volumen. Además, estos precursores, debido a las impurezas presentes en estos productos, por ejemplo disolventes residuales, catalizadores residuales monómeros sin reaccionar, etc., son mucho más reactivos que los productos comerciales de alto peso molecular a base de policarbonato. Por estas razones, los precursores correspondientes o los oligocarbonatos aromáticos adecuados para la preparación de tales co-condensados de bloques no están comercialmente disponibles. Además, el procedimiento descrito en el documento DE 19710081 no permite la preparación de co-condensado de bloques en tiempos de reacción cortos. Tanto la preparación del oligocarbonato como la preparación del co-condensado de bloques se efectúan en varias etapas con tiempos de residencia que suman bien más de una hora. Además, el material resultante no es adecuado para la preparación de co-condensados, ya que la alta concentración de grupos terminales OH y otras impurezas, por ejemplo constituyentes de residuos de catalizador, conducen a un color pobre en el producto final.

Ninguna de las aplicaciones mencionadas anteriormente describe un procedimiento que procede de policarbonatos convencionales comercialmente disponibles en principio y proporciona co-condensados de bloques de polisiloxano-policarbonato de alta calidad.

En este contexto, alta calidad significa que los co-condensados se pueden procesar en moldeo por inyección o por procedimientos de extrusión y tienen una viscosidad relativa en solución de, preferentemente, al menos 1,26, más preferentemente, de al menos 1,27, especialmente preferentemente de al menos 1,28, determinada en diclorometano a una concentración de 5 g/l a 25 °C usando un viscosímetro Ubbelohde. Además, los productos correspondientes deben tener una alta estabilidad a la fusión. De forma adicional, los productos no deben tener ninguna decoloración, tal como dorado o amarilleamiento.

Los policarbonatos comercialmente disponibles tienen solo reactividad baja y, a diferencia de los precursores de oligocarbonatos o policarbonatos descritos anteriormente, son muy estables a la fusión. En otras palabras, se pueden combinar en las condiciones de procesamiento habituales o pueden procesarse en moldeo por inyección o en extrusión sin restricción y sin ningún cambio en las propiedades. Por lo tanto, el experto en la técnica asume que estos policarbonatos, que pueden contener también estabilizadores o inactivadores, no son adecuados para la preparación de copolímeros debido a su alta estabilidad.

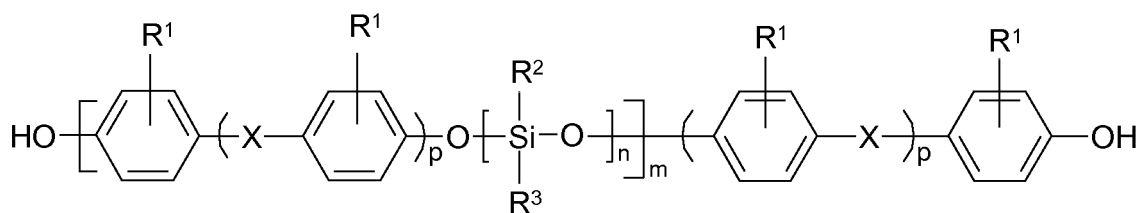
Por consiguiente, a partir de la técnica anterior indicada, el problema abordado fue el de desarrollar un procedimiento económico para la preparación de los co-condensados mencionados, que no requiera materias primas tóxicas, tales como fosgeno. Un objeto adicional era evitar la preparación de tales co-condensados a partir de los monómeros, es decir, procedentes de bisfenoles de bajo peso molecular y carbonatos orgánicos tales como carbonato de difenilo, ya que esto es muy exigente y requiere una síntesis de policarbonato estándar costosa o síntesis de copolicarbonato en una planta de escala industrial correspondiente. En su lugar, el procedimiento de acuerdo con la invención es permitir la preparación de los co-condensados procedentes de policarbonatos disponibles comercialmente en principio. Tales procedimientos son, por ejemplo, procedimientos de transesterificación descritos en principio en la bibliografía, por ejemplo en el documento US 5414054. Sin embargo, no existe un procedimiento conocido que proporcione los co-condensados con una calidad comparable a la del procedimiento interfacial. Otro problema abordado fue, por tanto, el de desarrollar un procedimiento que proporcione co-condensados de bloques de polisiloxano-policarbonato de alta calidad, de manera que los materiales sean adecuados para aplicaciones. Además, el procedimiento es proporcionar el copolímero de bloques en un tiempo de reacción corto. Normalmente, la formación de policarbonatos mediante el procedimiento de transesterificación en masa fundida se desarrolla en varias etapas con tiempos de residencia altos (por ejemplo, más de una hora hasta

que se alcanza la respectiva viscosidad objetivo). Por el contrario, el copolímero de bloques debe prepararse en la viscosidad objeto apropiada en tiempos de reacción cortos.

Además, para la preparación de co-condensados de bloques se deben usar componentes de siloxano que se puedan preparar con costes bajos. Frecuentemente, se necesitan varias etapas de reacción, algunas bajo catálisis de platino o rutenio, para la preparación de los bloques de siloxano. Esto aumenta considerablemente los costes de preparación de estos bloques de siloxano y conduce a la decoloración en el producto de co-condensado de bloques polisiloxano-policarbonato. Por lo tanto, en el procedimiento de acuerdo con la invención, se pretende utilizar bloques de siloxano que no tengan que prepararse mediante procedimientos que impliquen catálisis de rutenio y/o platino y que no contengan impurezas que pudieran ser perjudiciales para las propiedades del producto co-condensado resultante. Tales impurezas no deseadas podrían ser, por ejemplo, bases fuertes en general, sales de iones hidroxilo o halógeno, aminas y metales pesados.

Ha sido posible, sorprendentemente, desarrollar un procedimiento en el que policarbonatos particulares que contienen estructuras de reordenamiento particulares con concentraciones específicas de grupos terminales OH y polisiloxanos terminados en hidroxialquilo específicos pueden convertirse en condiciones particulares en co-condensados de bloques de polisiloxano-policarbonato. Se ha descubierto, adicionalmente, sorprendentemente, que, los policarbonatos correspondientes tienen que tener estructuras de reordenamiento particulares que sean adecuadas para el procedimiento de acuerdo con la invención. El procedimiento de acuerdo con la invención tiene además la ventaja de no requerir disolventes y menos o ninguna etapa de purificación posterior en comparación con los procedimientos de la técnica anterior.

Por tanto, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar co-condensados de bloques de polisiloxano-policarbonato, en los que al menos un siloxano terminado en hidroxialquilo de la fórmula (1) (componente de siloxano)



(1)

en la que

R¹ es H, Cl, Br o alquilo C₁ a C₄, preferentemente H o metilo, y especialmente preferentemente H,

R² y R³ son iguales o diferentes y cada uno independientemente uno del otro seleccionado de arilo, alquilo de C₁ a C₁₀ y alquilarilo de C₁ a C₁₀, preferentemente, R² y R³ son metilo,

X es un enlace sencillo, -CO-, -O-, alquileno de C₁ a C₆, alquilideno de C₂ a C₅, cicloalquilideno de C₅ to C₁₂ a arileno de C₆ a C₁₂ o que puede estar, opcionalmente, fusionado a otros anillos aromáticos que contienen heteroátomos, siendo X, preferentemente, un enlace sencillo, alquileno de C₁ a C₅, alquilideno de C₂ a C₅ cicloalquilideno de C₅ a C₁₂, -O- o -CO-, siendo X, más preferentemente, un enlace sencillo, isopropilideno, cicloalquilideno de C₅ a C₁₂ u oxígeno, y, lo más preferentemente, isopropilideno,

n es un número de 1 a 500, preferentemente de 10 a 400, especialmente preferentemente de 10 a 100, lo más preferentemente de 20 a 60,

m es un número de 1 a 10, preferentemente de 1 a 6, especialmente preferentemente de 2 a 5, y

p es 0 o 1, preferenteente 0,

y el valor de n por m es,preferentemente, entre 12 y 400, más preferentemente entre 15 y 200;

se hace reaccionar con al menos un policarbonato en la masa fundida a temperaturas de 280 °C a 400 °C, preferentemente de 300 °C a 390 °C, más preferentemente de 320 °C a 380 °C y, lo más preferentemente de 330 °C a 370 °C, y presiones de 0,001 mbares a 50 mbares, preferentemente de 0,005 mbares esa 40 mbares, especialmente preferentemente de 0,02 a 30 mbares, y, lo más preferentemente, de 0,03 a 5 mbares, preferentemente en presencia de un catalizador

Preferentemente, el policarbonato tiene un peso molecular promedio en peso de 16.000 a 28.000 g/mol, preferentemente de 17.000 a 27.000 g/mol, y, especialmente preferentemente, de 18.000 a 26.500 g/mol determinado por medio de cromatografía de permeación en gel y BPA (bisfenol A) estándar y grupos OH fenólicos

en una cantidad de 250 ppm a 1000 ppm, preferentemente de 300 a 900 ppm y, especialmente preferentemente, de 350 a 800 ppm

En una realización preferente, el policarbonato tiene una viscosidad relativa en solución (*eta rel*) de 1,16 a 1,30, preferentemente de 1,17 a 1,28 y, más preferentemente, de 1,18 a 1,27, determinada en diclorometano a una concentración de 5 g/l a 25 °C usando un viscosímetro Ubbelohde.

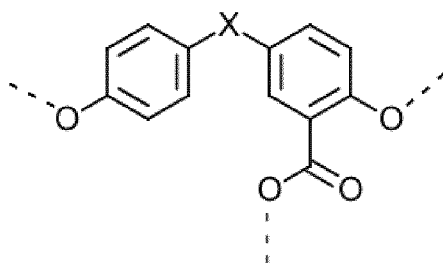
5

10

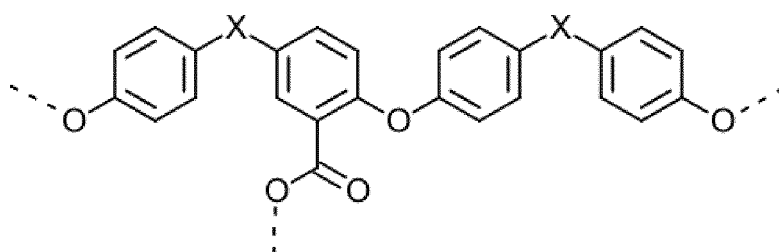
15

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, los correspondientes co-condensados de bloques se pueden obtener en tiempos de reacción cortos. En este contexto, "tiempo de reacción corto" significa el tiempo de reacción que se requiere para condensar el policarbonato de bajo peso molecular (desde un estado de masa fundida) al co-condensado de bloques que tiene la viscosidad objeto y que incorpora el componente de siloxano. El tiempo de reacción es, preferentemente, menos de una hora, especialmente preferentemente menos de 50 minutos y, lo más preferentemente, menos de 40 minutos. Especialmente preferentemente, el copolímero de bloques se prepara en un procedimiento que tiene menos de 3 etapas, de manera especialmente preferente que tiene menos de dos etapas, sin contar la fusión y mezcla de reactivos y cualquier catalizador como etapa. Etapas individuales significan, por ejemplo, la realización de la reacción a temperaturas y presiones particulares (por ejemplo, una etapa a 200 °C y 100 mbares, una segunda etapa a 50 mbares y 250 ° y una tercera etapa a 10 mbares y 300 °C, cada uno con tiempos de residencia particulares).

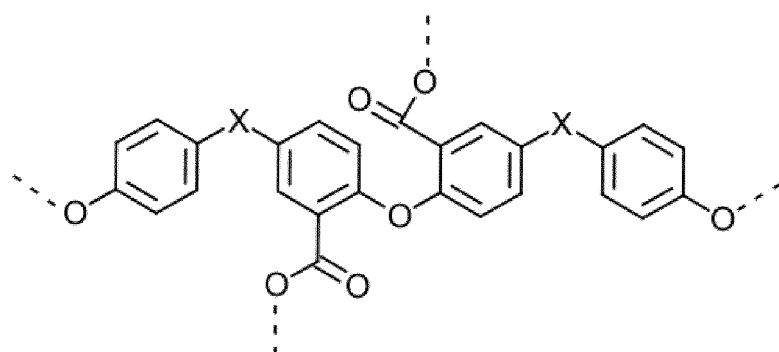
Los policarbonatos para su uso de acuerdo con la invención contienen al menos una, preferentemente más de una, de las siguientes estructuras (I) a (IV):



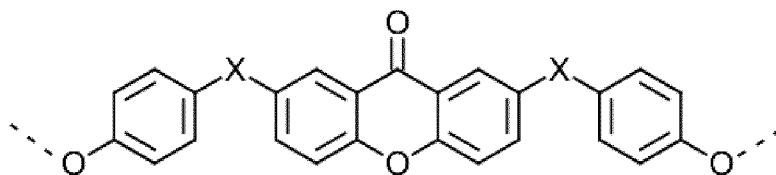
(I)



(II)



(III)



(IV)

en las que

los anillos fenilo no están sustituidos o están monosustituidos o disustituidos independientemente por alquilo C₁ a C₈ y/o halógeno, preferentemente alquilo de C₁ a C₄, más preferentemente metilo,

5 X es un enlace sencillo, alquileo de C₁ a C₆, alquilideno de C₂ a C₅ o cicloalquilideno de C₅ a C₆, preferentemente un enlace sencillo o alquileo C₁-C₄, y, especialmente preferentemente, isopropilideno,

Los enlaces indicados por --- en las unidades estructurales (I) a (IV) son cada uno parte de un grupo carboxilato;

10 y, en los que la cantidad de las unidades estructurales (I) a (IV) suma de 60 a 1500, preferentemente de 70 a 1200 ppm, y, lo más preferentemente, de 80 a 850 ppm (determinado después de la hidrólisis, basado en el policarbonato).

Se da también preferencia a los policarbonatos que llevan fenol como grupos terminales (policarbonato terminado en fenilo).

15 Si un policarbonato no contiene ninguna de estas estructuras de reordenamiento o solo pequeñas cantidades de las mismas, la reacción con los componentes de siloxano mencionados anteriormente es posible solo en una medida muy pequeña, si cabe. Por lo tanto, los policarbonatos que no contienen ninguna de las estructuras (I) a (IV) (también denominadas estructuras de reordenamiento en lo sucesivo) no son adecuados para el procedimiento según la invención. Esto fue muy sorprendente, ya que hasta la fecha se desconocía que las estructuras de reordenamiento tienen alguna influencia sobre la reactividad del policarbonato. Además, antes, no se sabía que dichos policarbonatos pudieran utilizarse para la preparación de copolicarbonatos que contienen siloxano.

20 La preparación de policarbonatos que contienen los elementos estructurales (I) a (IV) a escala industrial se conoce en principio y se describe, por ejemplo, en el documento DE 102008019503.

Los policarbonatos en el contexto de la presente invención son homopolicarbonatos y copolicarbonatos.

Los modos preferentes de preparación de los policarbonatos para su uso de acuerdo con la invención, incluyendo los poliéstercarbonatos, se realizan mediante el procedimiento conocido de transesterificación en masa fundida.

25 Algunos, preferentemente, hasta 80 % en moles, más preferentemente de 20 % en moles hasta 50 % en moles, de los grupos carbonato en los policarbonatos adecuados de acuerdo con la invención pueden sustituirse por grupos ésteres dicarboxílicos aromáticos. Tales policarbonatos, que contienen tanto radicales ácidos del ácido carbónico como radicales ácidos de ácidos dicarboxílicos aromáticos incorporados en la cadena de la molécula, son, para ser exactos, poliéstercarbonatos aromáticos. En aras de la simplicidad, se tratarán en la presente solicitud con el término paraguas de policarbonatos aromáticos termoplásticos.

30 Los policarbonatos se preparan de manera conocida a partir de difenoles, derivados de ácido carbónico, en última instancia terminadores de cadena y, opcionalmente, ramificadores, con sustitución de una parte de los derivados de ácido carbónico por ácidos dicarboxílicos aromáticos o derivados de ácidos dicarboxílicos para la preparación de los policarbonatos, ésteres dicarboxílicos aromáticos según las unidades estructurales de carbonato a reemplazar en los policarbonatos aromáticos.

35 A modo de ejemplo para la preparación de policarbonatos, en el presente documento se hace referencia a Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Volumen 9, Interscience Publishers, New York, London Sydney 1964.

40 Los difenoles adecuados para el procedimiento según la invención para la preparación de policarbonatos se han descrito muchas veces en la técnica anterior.

Los difenoles adecuados son, por ejemplo, hidroquinona, resorcinol, dihidroxifenilo, bis(hidroxifenil)alcanos, bis(hidroxifenil)sulfuros, bis(hidroxifenil)éteres, bis(hidroxifenil)cetonas, bis(hidroxifenil)sulfonas, bis(hidroxifenil)sulfóxidos, α,α' -bis(hidroxifenil)diisopropil-bencenos, y los compuestos alquilados, alquilados en el anillo

y halogenados en el anillo de los mismos.

Los difenoles preferidos son 4,4'-dihidroxi-difenilo, 2,2-bis(4-hidroxi-fenil)1'-fenilpropano, 1,1-bis(4-hidroxi-fenil)feniletano, 2,2-bis(4-hidroxi-fenil)propano, 2,4-bis(4-hidroxi-fenil)2'-metilbutano, 1,3-bis[2-(4-hidroxi-fenil)2-propil]benceno (bisfenol M), 2,2-bis(3-metil-4-hidroxi-fenil)propano, bis(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)metano, 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)propano, bis(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)sulfona, 2,4-bis(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)2-metilbutano y 1,3-bis[2-(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)2-propil]benceno.

Los difenoles particularmente preferentes son 4,4'-dihidroxi-difenilo, 1,1-bis(4-hidroxi-fenil)feniletano y 2,2-bis(4-hidroxi-fenil)propano, 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxi-fenil)propano. Estos y otros compuestos dihidroxiarilo adecuados adicionales se describen, por ejemplo, en el documento DE-A 3 832 396, el documento FR-A 1 561 518, en H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, Nueva York 1964, pág. 28, ff; pág. 102 ff. y en D.G. Legrand, J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, pág. 72, ff.

En el caso de los homopolicarbonatos, solo se utiliza un difenol; en el caso de los copolicarbonatos, se usan una pluralidad de difenoles; se apreciará que los difenoles utilizados, así como todas las demás sustancias químicas y auxiliares añadidos a la síntesis, pueden estar contaminados con las impurezas originadas por su propia síntesis, manipulación y almacenamiento, aunque es deseable trabajar con materias primas de máxima limpieza.

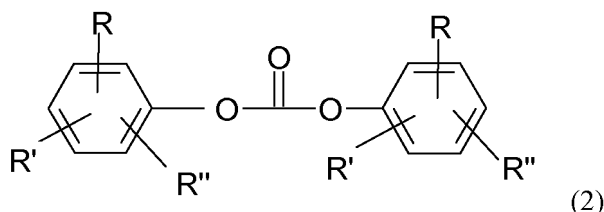
Los policarbonatos pueden modificarse de una manera consciente y controlada mediante el uso de pequeñas cantidades de terminadores de cadena y agentes ramificadores. Los terminadores de cadena y agentes ramificadores adecuados se conocen de la bibliografía. Algunos se describen, por ejemplo, en el documento DE-A 38 33 953. Preferentemente, los terminadores de cadena usados son fenol o alquilfenoles, en particular fenol, p-terc-butilfenol, isooctilfenol, cumilfenol, los ésteres de ácido clorocarbónico de los mismos o cloruros ácidos de ácidos monocarboxílicos o mezclas de estos terminadores de cadena. Los terminadores de cadena preferentes son fenol, cumilfenol, isooctilfenol, para-terc-butilfenol, y, en particular, fenol.

Ejemplos de compuestos adecuados como agentes ramificadores son compuestos aromáticos o alifáticos que tienen al menos tres, preferentemente tres o cuatro, grupos hidroxilo. Ejemplos particularmente adecuados que tienen tres o más de tres grupos hidroxilo fenólicos son floroglucinol, 4,6-dimetil-2,4,6-tri(4-hidroxi-fenil)hept-2-eno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri(4-hidroxi-fenil)heptano, 1,3,5-tri(4-hidroxi-fenil)-benceno, 1,1,1-tri(4-hidroxi-fenil)-etano, tri(4-hidroxi-fenil)fenilmetano, 2,2-bis(4,4-bis(4-hidroxi-fenil)ciclohexil)propano, 2,4-bis(4-hidroxi-fenil)isopropilfenol, tetra(4-hidroxi-fenil)metano.

Ejemplos de otros compuestos trifuncionales adecuados como agentes ramificadores son ácido 2,4-dihidroxi-benzoico, ácido trimésico, cloruro cianúrico y 3,3-bis(3-metil-4-hidroxi-fenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

Los agentes ramificadores particularmente preferidos son 3,3-bis(3-metil-4-hidroxi-fenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol y 1,1,1-tri(4-hidroxi-fenil)etano.

Los carbonatos de diarilo adecuados para la reacción con los compuestos dihidroxiarílicos en la transesterificación en masa fundida son los de la fórmula general (2)



en la que

R, R' y R'' son iguales o diferentes y son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₃₄ lineal o ramificado, alquilarilo C₇-C₃₄ o arilo C₆-C₃₄,
R puede ser, adicionalmente, -COO-R''', en la que R''' es hidrógeno, alquilo C₁-C₃₄ lineal o ramificado, alquilarilo C₇-C₃₄ o arilo C₆-C₃₄.

Los carbonatos de diarilo preferentes son, por ejemplo, carbonato de difenilo, carbonatos de metilfenilfenilo y carbonatos de di(metilfenilo), carbonato de 4-etilfenilfenilo, carbonato de di(4-etilfenilo), carbonato de 4-n-propilfenilfenilo, carbonato de di(4-n-propilfenilo), carbonato de 4-isopropilfenilfenilo, carbonato de di(4-isopropilfenilo), carbonato de 4-n-butilfenilfenilo, carbonato de di(4-n-butilfenilo), carbonato de 4-isobutilfenilfenilo, carbonato de di(4-n-isobutilfenilo), carbonato de 4-terc-butilfenilfenilo, carbonato de di(4-terc-butilfenilo), carbonato de 4-n-pentilfenilfenilo, carbonato de di(4-n-pentilfenilfenilo), carbonato de 4-n-hexilfenilfenilo, carbonato de di(4-n-hexilfenilo), carbonato de 4-isooctilfenilfenilo, carbonato de di(4-isooctilfenilo), carbonato de 4-n-nonilfenilfenilo, carbonato de di(4-n-nonilfenilo), carbonato de 4-ciclohexilfenilfenilo, carbonato de di(4-iciclohexilfenilo), carbonato de

4-(1-metil-1-feniletil)fenilfenilo, carbonato de di[4-(1-metil-1-feniletil)fenilo], carbonato de bifenil-4-il-fenilo, carbonato de di(bifenil-4-ilo), carbonato de 4-(1-naftil)fenilfenilo, carbonato de 4-(2-naftil)fenilfenilo, carbonato de di[4-(1-naftil)fenilo], carbonato de di[4-(2-naftil)fenilo], carbonato de 4-fenoxifenilfenilo, carbonato de di(4-fenoxifenilo), carbonato de 3-pentadecilfenilfenilo, carbonato de di(3-pentadecilfenilo), carbonato de 4-tritilfenilfenilo, carbonato de di(4-tritilfenilo), carbonato de (metilsalicilato)fenilo, carbonato de di(metilsalicilato), carbonato de (etilsalicilato)fenilo, carbonato de di(metilsalicilato), carbonato de (n-propilsalicilato)fenilo, carbonato de (n-propilsalicilato), carbonato de (isopropilsalicilato)fenilo, carbonato de di(isopropilsalicilato), carbonato de (n-butilsalicilato)fenilo, carbonato de (n-butilsalicilato), carbonato de (isobutilsalicilato)fenilo, carbonato de di(isobutilsalicilato), carbonato de (terc-butilsalicilato)fenilo, carbonato de di(terc-butilsalicilato), carbonato de di(fenilsalicilato) y carbonato de di(bencilsalicilato).

Compuestos de diarilo particularmente preferidos son carbonato de difenilo, carbonato de 4-terc-butilfenilfenilo, carbonato de di(4-terc-butilfenilo), carbonato de bifenil-4-il-fenilo, carbonato de di(bifenil-4-ilo), carbonato de 4-(1-metil-1-feniletil)fenilfenilo, carbonato de di[4-(1-metil-1-feniletil)fenilo] y carbonato de di(metilsalicilato).

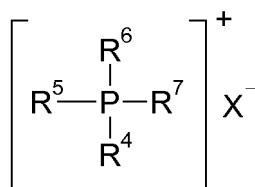
Se da una preferencia muy particular al carbonato de difenilo.

Es posible utilizar un carbonato de diarilo o bien varios carbonatos de diarilo.

Los carbonatos de diarilo pueden usarse también con contenidos residuales de los compuestos monohidroxialílicos a partir de los cuales se han preparado. Los contenidos residuales de los compuestos monohidroxialílicos pueden ser hasta 20 % en peso, preferentemente hasta 10 % en peso, más preferentemente hasta 5 % en peso y, lo más preferentemente, hasta 2 % en peso.

Sobre la base del (de los) compuesto(s) dihidroxialílicos, se usan, generalmente, de 1,02 a 1,30 moles del (los) carbonato(s) diarilo, preferentemente de 1,04 a 1,25 moles, más preferentemente de 1,045 a 1,22 moles y, lo más preferentemente, de 1,05 a 1,20 moles por mol de compuesto dihidroxialílico. También es posible utilizar mezclas de los carbonatos de diarilo mencionados anteriormente, en cuyo caso las cifras molares mencionadas anteriormente por mol de compuesto dihidroxialílico se refieren a la cantidad total de la mezcla de los carbonatos de diarilo.

Los catalizadores utilizados en el procedimiento de transesterificación en masa fundida para la preparación de policarbonatos pueden ser los catalizadores básicos conocidos en la bibliografía, por ejemplo, hidróxidos y óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos y/o sales de onio, por ejemplo, sales de amonio o de fosfonio. Se da preferencia al uso de sales de onio en la síntesis, más preferentemente sales de fosfonio. Tales sales de fosfonio son, por ejemplo, las de la fórmula general (3)



(3)

en la que

R^{4-7} , son radicales idénticos o diferentes, alquilo C_{1-10} opcionalmente sustituido, arilo C_6-C_{14} , arilalquilo C_7-C_{15} o cicloalquilo C_5-C_6 , preferentemente metilo o arilo C_6-C_{14} , más preferentemente metilo o fenilo, y

X^- es un anión seleccionado del grupo de hidróxido, sulfato, hidrogenosulfato, hidrogenocarbonato, carbonato, haluro, preferentemente clorur y alcóxido o aróxido de la fórmula $-OR^8$ en la que R^8 es un radical arilo C_6-C_{14} opcionalmente sustituido, arilalquilo C_7-C_{15} , cicloalquilo C_5-C_6 o alquilo C_1-C_{20} , preferentemente fenilo.

Los catalizadores particularmente preferidos son cloruro de tetrafenilfosfonio, hidróxido de tetrafenilfosfonio y fenóxido de tetrafenilfosfonio, dándose muy especialmente preferencia al fenóxido de tetrafenilfosfonio.

Los catalizadores se utilizan, preferentemente, en cantidades de 10^{-8} a 10^{-3} moles, más preferentemente en cantidades de 10^{-7} a 10^{-4} moles, basado en un mol de compuesto dihidroxialílico.

Opcionalmente, también es posible utilizar co-catalizadores para aumentar la velocidad de la policondensación.

Éstas pueden ser, por ejemplo, sales alcalinas de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, tales como hidróxidos, alcóxidos C_1-C_{10} y aróxidos C_6-C_{14} opcionalmente sustituidos de litio, sodio y potasio, preferentemente hidróxidos, alcóxidos C_1-C_{10} o aróxidos C_6-C_{14} opcionalmente sustituidos de sodio. Se da preferencia a hidróxido de sodio, fenóxido de sodio o la sal disódica de 2,2-bis (4-hidroxifenil) propano.

Si los iones de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos se suministran en forma de sus sales, las cantidades

de iones de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, determinadas, por ejemplo, mediante espectroscopia de absorción atómica, son de 1 a 500 ppb, preferentemente de 5 a 300 ppb y, lo más preferentemente, de 5 a 200 ppb, a base de policarbonato que se desea formar. En realizaciones preferidas del procedimiento según la invención, sin embargo, no se usan sales de metales alcalinos.

5 El rendimiento de la síntesis de policarbonato puede ser continuo o discontinuo.

En el contexto de la invención, "alquilo C₁-C₄" es, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, *terc*-butilo "alquilo (C₁-C₆)" es, adicionalmente, por ejemplo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, neopentilo, 1-etilpropilo, ciclohexilo, ciclopentilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo; "alquilo (C₁-C₁₀)" es, adicionalmente, por ejemplo, n-heptilo y n-octilo, pinacilo, adamantilo, los mentilos isoméricos, n-nonilo, n-decilo, alquilo C₁-C₃₄ es, adicionalmente, por ejemplo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo. Lo mismo se aplica al radical alquilo correspondiente, por ejemplo, por ejemplo, en radicales aralquilo o alquilarilo, alquilfenilo o alquilcarbonilo. Los radicales alquilenos en los correspondientes radicales hidroxialquilo o aralquilo o alquilarilo son, por ejemplo, radicales alquilenos correspondientes a los radicales alquilo anteriores.

"Ariilo" es un radical carbocíclico aromático que tiene de 6 a 34 átomos de carbono en el esqueleto. Lo mismo se aplica al resto aromático de un radical arilalquilo, también denominado radical aralquilo, y a los constituyentes arilo de grupos más complejos, por ejemplo radicales arilcarbonilo.

20 Ejemplos de "arilo C₆-C₃₄" son fenilo, o-tolilo, p-tolilo, m-tolilo, naftilo, fenantrenilo, antraceno o fluorenilo.

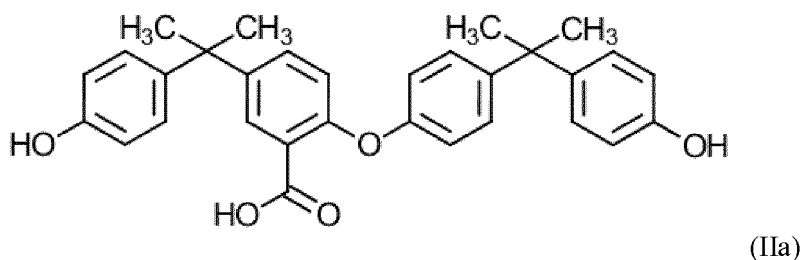
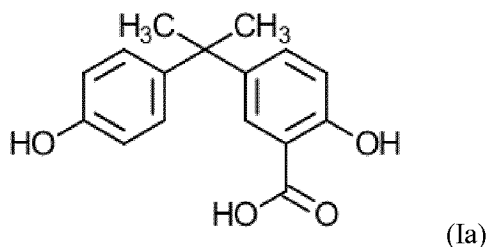
"Ariilalquilo" o "aralquilo" es, en cada caso, independientemente un radical alquilo de cadena lineal, cíclico, ramificado o no ramificado, tal como se ha definido anteriormente, que puede estar sustituido de forma única, múltiple o completa por radicales arilo como se han definido anteriormente.

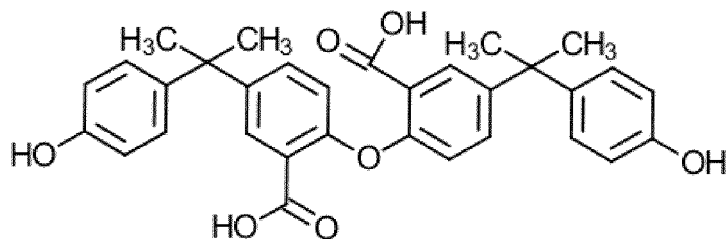
Las enumeraciones anteriores deben entenderse a modo de ejemplo y no como una limitación.

25 En el contexto de la presente invención, se entiende que ppm y ppb, a menos que se indique lo contrario, significan partes en peso.

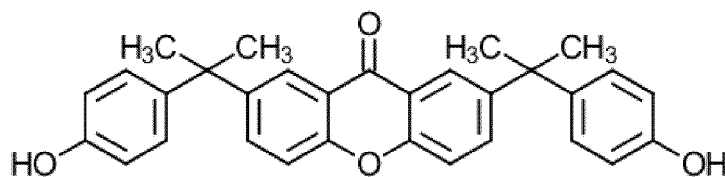
Las estructuras de reordenamiento mencionadas se producen en diferentes cantidades y relaciones entre sí. Las cantidades de las mismas pueden determinarse mediante hidrólisis total de la composición de policarbonato.

30 Con el fin de determinar la cantidad de las estructuras de reordenamiento, el policarbonato particular se somete a una hidrólisis total y de este modo se forman los correspondientes productos de degradación de las fórmulas (Ia) a (IVa), cuya cantidad se determina mediante HPLC. (Esto puede realizarse, por ejemplo, como sigue: la muestra de policarbonato se hidroliza a reflujo por medio de metóxido de sodio. La solución correspondiente se acidifica y se concentra hasta sequedad. El residuo de secado se disuelve en acetonitrilo y los compuestos fenólicos de la fórmula (Ia) a (IVa) se determinan mediante HPLC con detección UV.





(IIIa)



(IVa)

Preferentemente, la cantidad del compuesto de la fórmula (Ia) liberada es de 20 a 800 ppm, más preferentemente de 25 a 700 ppm, y, especialmente preferentemente, de 30 a 500 ppm, basado en el policarbonato.

- 5 Preferentemente, la cantidad del compuesto de la fórmula (IIa) liberada es 0 (es decir, por debajo del límite de detección de 10 ppm) a 100 ppm, más preferentemente 0 a 80 ppm y, especialmente preferentemente, de 0 a 50 ppm, basado en el policarbonato.

- 10 Preferentemente, la cantidad del compuesto de la fórmula (IIIa) liberada es de 10 a 800 ppm, más preferentemente de 10 a 700 ppm, más preferentemente de 20 a 600 ppm, y, lo más preferentemente, de 30 a 350 ppm, basado en el policarbonato.

Preferentemente, la cantidad del compuesto de la fórmula (IVa) liberada es 0 (es decir, por debajo del límite de detección de 10 ppm) a 300 ppm, preferentemente de 10 a 250 ppm y, lo más preferentemente, de 20 a 200 ppm, basado en el policarbonato.

- 15 Por motivos de simplificación, la cantidad de las estructuras de las fórmulas (I) a (IV) se compara con la cantidad respectiva de los compuestos de las fórmulas (Ia) a (IVa) liberada.

Los co-condensados de bloques de polisiloxano-policarbonato obtenidos de acuerdo con la invención contienen, asimismo las estructuras de reordenamiento (I) a (IV).

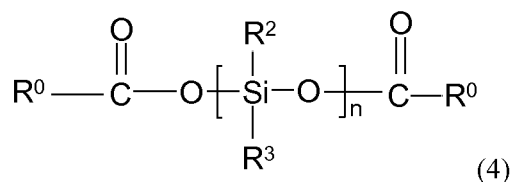
- 20 Basándose en el co-condensado de bloques de polisiloxano-policarbonato, la cantidad del compuesto de la fórmula (Ia) liberada después de la hidrólisis alcalina es, preferentemente, de 20 a 800 ppm, más preferentemente, de 25 a 700 ppm, y, especialmente preferentemente, de 30 a 500 ppm. Preferentemente, la cantidad del compuesto de fórmula (IIa) liberada después de la hidrólisis alcalina es 0 (es decir, por debajo del límite de detección de 10 ppm) a 100 ppm, más preferentemente de 0 a 80 ppm y, especialmente preferentemente, de 0 a 50 ppm, basado en el co-condensado de bloques de polisiloxano-policarbonato. Preferentemente, la cantidad del compuesto de la fórmula (IIIa) liberada después de la hidrólisis alcalina es de 20 a 800 ppm, más preferentemente de 10 a 700 ppm, más preferentemente de 20 a 600 ppm, y, lo más preferentemente, de 30 a 350 ppm, basado en el co-condensado de bloques de polisiloxano-policarbonato. Preferentemente, la cantidad del compuesto de fórmula (IVa) liberada después de la hidrólisis alcalina es 0 (es decir, por debajo del límite de detección de 10 ppm) a 300 ppm, preferentemente de 10 a 250 ppm y, lo más preferentemente, de 20 a 200 ppm, basado en el co-condensado de bloques de polisiloxano-policarbonato.

- 30 En una realización particular, En una realización particular, en el procedimiento según la invención se utilizan policarbonatos que tienen un contenido de agua de 0,01 a 0,40 y preferentemente de 0,05 a 0,35% en peso.

El peso molecular promedio en peso del componente de siloxano es, preferentemente, de 3.000 a 20.000 g/mol, determinado por medio de cromatografía de permeación en gel y BPA (bisfenol A) estándar, y, especialmente preferentemente, 3500-15000 g/mol.

- 35 Se da una preferencia muy particular al uso, como componente de siloxano, siloxanos terminados en hidroxiarilo de la fórmula (1), en la que los radicales R² y R³ son ambos metilo y el radical R¹ es hidrógeno, y p es 0.

Los siloxanos de la fórmula (1) se pueden preparar mediante un procedimiento que incluye la etapa de hacer reaccionar un α , ω -bisaciloxi-polidialquilsiloxano lineal de la fórmula general (4) con al menos un compuesto aromático que tiene al menos dos grupos hidroxilo fenólicos, en los que la fórmula general (4) es



5 en la que

R^0 es arilo, alquilo de C_1 a C_{10} o alquilarilo de C_1 a C_{10} ,

R^2 y R^3 son iguales o diferentes y cada uno independientemente uno del otro seleccionado de arilo, alquilo de C_1 a C_{10} y alquilarilo de C_1 a C_{10} , preferentemente, R^2 y R^3 son, ambos, metilo, y

10 n es un número de 1 a 500, preferentemente de 10 a 400, especialmente preferentemente de 10 a 100, lo más preferentemente de 20 a 60,

y en el que el compuesto de fórmula (4) y el compuesto aromático se hacen reaccionar en una relación molar tal que la relación de los grupos hidroxilo fenólicos en el compuesto aromático y los grupos aciloxi en el compuesto de fórmula (4) es menor que 2,0.

15 En una realización particularmente preferida, el compuesto aromático que tiene al menos dos grupos hidroxilo fenólicos es un compuesto bisfenólico o un oligómero hidroxilo funcional del mismo.

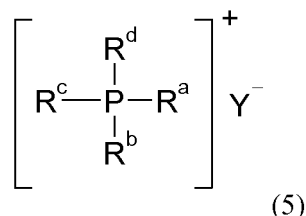
20 La preparación del siloxano de fórmula (1) se realiza, preferentemente, en un disolvente inerte, preferentemente seleccionado de entre hidrocarburos aromáticos, tales como tolueno, xilenos, clorobenceno y similares, y ácidos orgánicos polares, tales como ácido acético y otros ácidos carboxílicos orgánicos de C_3 a C_6 . La reacción se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador, que se selecciona, preferentemente, entre las sales metálicas de ácidos orgánicos, tales como acetato sódico o potásico. También se pueden usar otros catalizadores que en la técnica se sabe que catalizan reacciones de condensación de siloxano.

25 En el procedimiento de acuerdo con la invención, el componente de siloxano de la fórmula (1) se usa, preferentemente, en una cantidad de 0,5 a 50 % en peso, más preferentemente de 1 a 40 % en peso, especialmente preferentemente, de 2 a 20 %, lo más preferentemente de 2,5 a 10 % en peso y, en particular, de 2,5 % en peso a 7,5 % en peso, basado en cada caso en el policarbonato utilizado.

Se da preferencia a la reacción del policarbonato y del siloxano por medio de catalizadores. También es posible en principio realizar la reacción sin catalizador, pero, en ese caso, puede ser necesario aceptar temperaturas más altas y tiempos de residencia más largos.

30 Los catalizadores adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención son, por ejemplo catalizadores de tetraalquilamonio, por ejemplo hidróxido de tetrametilamonio, acetato de tetrametilamonio, fluoruro de tetrametilamonio, tetrafenilboranato de tetrametilamonio, hidróxido de dimetildifenilamonio, hidróxido de tetrametilamonio, tetrafenilboranato de cetiltrimetilamonio y fenóxido de cetiltrimetilamonio

Catalizadores especialmente adecuados son catalizadores de fosfonio de la fórmula (5):



35 en la que R^a , R^b , R^c and R^d pueden ser alquilo C_1 - C_{10} idénticos o diferentes, arilos C_6 - C_{14} , arilalquilos C_7 - C_{15} o cicloalquilos C_5 - C_6 , preferentemente metilo o arilos C_6 - C_{14} , más preferentemente metilo o fenilo, e Y^- puede ser un anión, tal como hidróxido, sulfato, hidrogenosulfato, hidrogenocarbonato, carbonato o un haluro, preferentemente cloruro, o un alcóxido o aróxido de la fórmula $-\text{OR}^e$ en la que R^e es un radical arilo C_6 - C_{14} , arilalquilo C_7 - C_{15} o cicloalquilo C_5 - C_6 , preferentemente fenilo.

40 Los catalizadores particularmente preferidos son cloruro de tetrafenilfosfonio, hidróxido de tetrafenilfosfonio y fenóxido de tetrafenilfosfonio; se da una preferencia muy particular al fenóxido de tetrafenilfosfonio.

El catalizador se usa, preferentemente, en cantidades de 0,0001 a 1,0 % en peso, preferentemente de 0,001 a 0,5 % en peso, especialmente preferentemente de 0,005 a 0,3 % en peso y, lo más preferentemente, de 0,01 a 0,15 % en peso, basado en la composición total.

5 El catalizador puede usarse solo o como una mezcla de catalizadores y puede añadirse en sustancia o como una solución, por ejemplo en agua o en fenol (por ejemplo como un co-cristal con fenol).

Los catalizadores adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención son los mencionados anteriormente, que se introducen en la reacción bien por medio de una mezcla madre con un policarbonato adecuado, especialmente el policarbonato de la invención descrito anteriormente, o se pueden añadir por separado o además de ello

10 Los catalizadores pueden utilizarse solos o en mezcla y añadirse en sustancia o en forma de solución, por ejemplo en agua o en fenol.

15 En una realización preferente, la reacción del siloxano de la fórmula (1) y del policarbonato se realiza en presencia de al menos una sal orgánica o inorgánica de un ácido que tiene un valor de pK_A dentro del intervalo de 3 a 7 (25 °C). Los ácidos adecuados incluyen ácidos carboxílicos, preferentemente ácidos grasos C_2 - C_{22} , tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido oleico, ácido esteárico, ácido láurico, ácido benzoico, ácido 4-metoxibenzoico, ácido 3-metilbenzoico, ácido 4-terc-butilbenzoico, ácido p-tolilacético, ácido 4-hidroxibenzoico y ácido salicílico, ésteres parciales de ácidos policarboxílicos, tales como monoésteres de ácido succínico, ésteres parciales de ácido fosfórico, tales como ésteres de ácido mono- o diorgano-fosfórico, ácidos carboxílicos alifáticos ramificados, tales como ácido 2,2-dimetilpropanoico, ácido 2,2-dimetilbutanoico, ácido 2,2 - dimetilpentanoico y ácido 2 - etilhexanoico.

20 La sal orgánica o inorgánica se utiliza, preferentemente, además del catalizador de fórmula (5); y, en esta realización, la sal orgánica o inorgánica actúa como co-catalizador.

25 Preferentemente, la sal orgánica o inorgánica se selecciona del grupo que consiste en sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio cuaternario y sales de fosfonio cuaternario. Las sales de amonio cuaternario útiles se seleccionan de entre sales de tetra- (n-butil)-amonio, tetrafenilamonio, tetrabencilamonio y cetiltrimetilamonio. Las sales de fosfonio cuaternario útiles se seleccionan entre sales de tetra- (n-butil) fosfonio, tetrafenilfosfonio, tetrabencilfosfonio y cetiltrimetilfosfonio. Se prefieren especialmente sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos.

30 Las sales orgánicas e inorgánicas útiles son o derivan de hidrogenocarbonato de sodio, hidrogenocarbonato de potasio, hidrogenocarbonato de litio, carbonato sódico, carbonato potásico, carbonato de litio, acetato sódico, acetato potásico, acetato de litio, estearato de sodio, estearato de potasio, estearato de litio, oleato de sodio, oleato de litio, oleato de potasio, benzoato sódico, benzoato de potasio, benzoato de litio, sales de disodio, de dipotasio y de dilitio de bisfenol A. Adicionalmente, las sales pueden incluir hidrogenocarbonato de calcio, hidrogenocarbonato de bario, hidrogenocarbonato de magnesio, hidrogenocarbonato de estroncio, carbonato cálcico, carbonato de bario, carbonato de magnesio, carbonato de estroncio, acetato de calcio, acetato de bario, acetato de magnesio, acetato de estroncio, estearato de calcio, estearato de bario, estearato de magnesio, estearato de estroncio y los respectivos oleatos. Estos disolventes se pueden usar individualmente o en combinación.

35 En una realización particularmente preferida, la sal se selecciona del grupo que consiste en sales de metales alcalinos y sales de fosfonio de ácidos carboxílicos.

En una realización preferente, la sal deriva de un ácido carboxílico.

40 Las sales orgánicas o inorgánicas se utilizan, preferentemente, en cantidades de 0,5 a 1000 ppm, más preferentemente de 1 a 100 ppm, y, lo más preferentemente, de 1 a 10 ppm, basado en el peso total del siloxano y la sal orgánica o inorgánica. Preferentemente, las sales orgánicas o inorgánicas se utilizan en cantidades de 0,0005 a 5 mmol/kg, más preferentemente de 0,001 a 1 mmol/kg, y, lo más preferentemente, de 0,001 a 0,5 mmol/kg, basado en el peso total del siloxano, el policarbonato y la sal orgánica o inorgánica.

45 En una realización preferente, la sal orgánica o inorgánica es una sal de sodio, preferentemente una sal de sodio de un ácido carboxílico y se usa preferentemente en una cantidad tal que el contenido de sodio en el siloxano esté dentro del intervalo de 0,5 ppm a 100 ppm, preferentemente de 0,8 a 50 ppm, más preferentemente de 1,0 a 10 ppm y, en particular, de 1,3 a 5 ppm, a base del so total del co-condensado de bloques de polisiloxano-policarbonato que se va a formar. El contenido de sodio del co-condensado se puede determinar, por ejemplo, mediante espectroscopia de absorción atómica con atomización de llama.

50 Preferentemente, la sal de sodio se utiliza en una cantidad tal que el contenido de sodio en el co-condensado de bloques de polisiloxano-policarbonato resultante es de al menos 50 ppb, preferentemente de al menos 80 ppb, más preferentemente de al menos 100 ppb, y, en particular, al menos 150 ppb, a base del peso total del co-condensado de bloques de polisiloxano-policarbonato que se va a formar.

55 En una realización preferente, la sal orgánica o inorgánica es una sal de sodio, preferentemente una sal de sodio de

un ácido carboxílico y se usa, preferentemente, en una cantidad tal que el contenido de sodio en el co-condensado de bloques de polisiloxano-policarbonato está dentro del intervalo de 0,1 ppm a 1000 ppm, preferentemente de 0,2 a 100 ppm, más preferentemente de 0,3 a 10 ppm y, en particular, de 0,4 a 5 ppm, a base del peso total del co-condensado de bloques de polisiloxano-policarbonato que se va a formar. El contenido de sodio del co-condensado se puede determinar, por ejemplo, mediante espectroscopia de absorción atómica con atomización de llama.

La sal orgánica o inorgánica puede utilizarse sola o en mezcla y añadirse en sustancia o en forma de solución. En una realización preferente, la sal orgánica o inorgánica se añade en forma de una mezcla que contiene el siloxano y la sal orgánica o inorgánica. Preferentemente, la mezcla se obtiene mezclando el siloxano y la sal orgánica o inorgánica y, opcionalmente, uno o más compuestos orgánicos polares que tienen hasta 30, preferentemente hasta 20 átomos de carbono, y al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionado entre O, N y S, y, opcionalmente, calentar la mezcla, por ejemplo a una temperatura de 50 °C a 300 °C, hasta que se hace transparente y, luego, se enfría a temperatura ambiente. El compuesto orgánico polar puede eliminarse antes de añadir la mezcla al policarbonato o posteriormente, preferentemente por destilación.

Los compuestos orgánicos polares adecuados se seleccionan del grupo que consiste en cetonas orgánicas, ésteres y alcoholes. Son particularmente preferidos los alcoholes, especialmente alcoholes primarios que tienen hasta 20 átomos de carbono, tales como 1-octanol, 1-decanol, 2-etilhexanol, 1-dodecanol, 1,2-octanodiol, alcohol bencílico, etilhexilglicerina y alcohol oleílico. Preferentemente, el compuesto orgánico polar tiene un punto de ebullición inferior a 300 °C (a 1,013 bares). El procedimiento para preparar los copolicarbonatos de bloques puede realizarse de forma continua o por lotes, por ejemplo en tanques de agitación, evaporadores de película delgada, cascadas de tanque agitado, extrusoras, amasadoras y reactores de disco simple. Las materias primas pueden mezclarse y fundirse desde el principio. De forma adicional, las materias primas también pueden añadirse por separado. Por ejemplo, el policarbonato para su uso de acuerdo con la invención se puede fundir primero y el componente de siloxano para su uso de acuerdo con la invención se puede añadir en un momento posterior. Esto puede hacerse, por ejemplo, mediante la dosificación de líquido con una bomba apropiada o mediante gránulos rociados sobre policarbonato. El catalizador se puede añadir en cualquier momento, preferentemente al comienzo de la reacción o después de la fusión, en forma libre o en forma de una mezcla madre. La fusión puede efectuarse en aire, pero, preferentemente, bajo una atmósfera de gas protector, tal como nitrógeno o argón, o también preferentemente a presión reducida.

La reacción se efectúa a las temperaturas y presiones especificadas anteriormente. Se da preferencia al cizallamiento de la mezcla de reacción. Esto puede realizarse por agitación rápida en un depósito o por medio de elementos de mezcla apropiados, tales como mezcladores estáticos, elementos de mezcla sobre un tornillo de extrusión, etc. Es preferible mezclado más altas con mezclado bajo. La reacción se lleva a cabo de tal manera que los constituyentes de bajo peso molecular tales como agua, fenol, siloxano de bajo peso molecular lineal y cíclico, carbonato de difenilo, bisfenol A y oligómeros de bisfenol A (oligocarbonatos) se eliminan eficazmente.

Los reactantes se funden, preferentemente, a presión reducida. De acuerdo con la construcción de la planta, durante la fase de fusión, se puede aplicar presión atmosférica, preferentemente un vacío suave, es decir, presiones absolutas inferiores a 200 mbares, especialmente preferentemente, 100-200 mbares y, lo más preferentemente menos de 100 mbares. Sin embargo, los reactantes también pueden fundirse a presión estándar, preferentemente bajo atmósfera de gas protector, por ejemplo nitrógeno. La fusión se realiza, preferentemente, a una temperatura en el intervalo de 250 a 400 °C, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 280 a 380 °C, más preferentemente en el intervalo de 300 a 360 °C. Para la fase de reacción o condensación, se aplican las temperaturas y presiones mencionadas anteriormente.

Los gránulos se obtienen, si es posible, por hilatura directa de la masa fundida y posterior granulación, o bien mediante el uso de extrusores de descarga o bombas de engranajes, mediante los cuales la hilatura se efectúa en aire o en líquido, usualmente agua. Si se utilizan extrusores, se pueden añadir aditivos a la masa fundida corriente arriba de esta extrusora, opcionalmente con el uso de mezcladores estáticos o mediante extrusores laterales en la extrusora.

Preferentemente, el co-condensado de bloques de polisiloxano-policarbonato obtenible mediante el procedimiento de acuerdo con la invención tiene una viscosidad relativa en solución de 1,26 a 1,40, más preferentemente de 1,27 a 1,38, y, especialmente preferentemente, de 1,28 a 1,35, determinada en diclorometano a una concentración de 5 g/l a 25 °C usando un viscosímetro Ubbelohde. Preferentemente, el co-condensado de bloques de polisiloxano-policarbonato obtenible mediante el procedimiento de acuerdo con la invención tiene un peso molecular promedio en peso de 26.000 a 40.000 g/mol, más preferentemente de 27.000 a 38.000 g/mol, y, lo más preferentemente, de 28.000 a 35.000 g/mol, determinado midiendo la viscosidad relativa de la solución en diclorometano a una concentración de 5 g/l a 25 °C usando un viscosímetro Ubbelohde.

Es posible añadir aditivos y/o cargas y reforzadores a los co-condensados de bloques de polisiloxano-policarbonato obtenibles mediante el procedimiento según la invención. Los aditivos se utilizan preferentemente en cantidades de 0% en peso a 5,0 % en peso, más preferentemente de 0 % en peso a 2,0 % en peso, y, lo más preferentemente, de 0 % en peso a 1,0% en peso. Los aditivos son aditivos poliméricos estándar, por ejemplo los siguientes que se describen en los documentos EP-A 0 839 623, WO-A 96/15102, EP A 0 500 496 o "Plastics Additives Handbook",

Hans Zweifel, 5ª Edición, 2000, Hanser Verlag, Munich: retardantes de llama, estabilizantes de UV, estabilizantes gamma, antiestáticos, abrillantadores ópticos, mejoradores de flujo, estabilizantes térmicos, pigmentos inorgánicos, agentes desmoldeantes o coadyuvantes del procesamiento. Los materiales de carga y/o reforzadores pueden utilizarse en cantidades de 0 % en peso a 50 % en peso, preferentemente de 0 % en peso a 20 % en peso, más preferentemente de 0 % en peso a 12 % en peso, y, en particular, de 0 % en peso a 9% en peso.

Estos aditivos, cargas y/o reforzadores se pueden añadir a la masa fundida de polímero individualmente o en cualquier mezcla deseada o una pluralidad de mezclas diferentes, y los aditivos pueden suministrarse específicamente directamente en el curso del aislamiento del polímero (por ejemplo a través de una unidad lateral tal como una extrusora lateral) como una sustancia pura o como una mezcla madre en policarbonato, o bien después de la fusión de gránulos en una etapa de mezcla. Los aditivos o mezclas de los mismos pueden añadirse a la masa fundida de polímero en forma sólida, es decir, como un polvo, o como una masa fundida. Otro procedimiento de adición medida es el uso de mezclas maestras o mezclas de mezclas maestras de los aditivos o mezclas de aditivos.

En una realización preferente, la composición polimérica comprende estabilizantes térmicos o estabilizantes del procesamiento. Preferentemente adecuados son los fosfitos y los fosfonitos, y también las fosfinas. Ejemplos son fosfito de trifenilo, fosfito de difenilalquilo, fosfito de fenildialquilo, fosfito de tris-(nonilfenil), fosfito de trilaurilo, fosfito de trioctadecilo, difosfito de diestearilpentaeritritilo, fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenil), difosfito de diisodocillpentaeritritilo, difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritilo, difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritilo, difosfito de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritilo, difosfito de diisodocillpentaeritritilo, difosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)pentaeritritilo, difosfito de bis(2,4,6-tris(terc-butilfenil))pentaeritritilo, trifosfito de triestearilsorbitol, difosfonito de tetrakis(2,4-di-terc-butilfenil)4,4'-bifenileno, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12H-dibenzo[d, g]-1,3,2-dioxafosfocina, fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)metilo, fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)etilo, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenzo[d, g]-1,3,2-dioxafosfocina, 2,2', 2''-nitrito-[trietil tris(3,3', 5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito], fosfito de 2-etilhexil (3,3', 5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil), 5-butil-5-etil-2-(2,4,6-tri-terc-butilfenoxi)-1,3,2-dioxafosfirano, difosfito de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritilo, trifenilfosfina (TPP), trialquilfenilfosfina, bisdifenilfosfinoetano o una trinaftilfosfina. Son especialmente preferidos trifenilfosfina (TPP), Irgafos® 168 (tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito) y tris(nonilfenil)fosfito, o mezclas de los mismos.

Además, es posible utilizar antioxidantes fenólicos, tales como monofenoles alquilados, tioalquilfenoles alquilados, hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas. Se da una preferencia particular al uso de Irganox® 1010 (pentaeritritil 3-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butilfenil) propionato CAS: 6683-19-8) e Irganox 1076® (2,6-di-terc-butil-4-(octadecanoxicarbonilet)fenol).

Los absorbentes UV adecuados se describen, por ejemplo, en el documento EP 1 308 084 A1, en el documento DE 102007011069 A1, y en el documento DE 10311063A1.

Los absorbentes de ultravioleta particularmente adecuados son hidroxibenzotriazoles, tales como 2-(3', 5'-bis(1,1-dimetilbencil)2'-hidroxifenil)benzotriazol (Tinuvin® 234, BASF SE, Ludwigshafen), 2-(2'-hidroxi-5'-(terc-octil)fenil)benzotriazol (Tinuvin® 329, BASF SE, Ludwigshafen), 2-(2'-hidroxi-3'-(2-butil)5'-(terc-butil)fenil)benzotriazol (Tinuvin® 350, BASF SE, Ludwigshafen), bis(3-(2H-benzotriazolil)2'-hidroxi-5-terc-octil)metano, (Tinuvin® 360, BASF SE, Ludwigshafen), 2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)5-(hexiloxi)fenol (Tinuvin® 1577 BASF SE, Ludwigshafen), y las benzofenonas 2,4-dihidroxibenzofenona (Chimasorb® 22, BASF SE, Ludwigshafen) y 2-hidroxi-4-(octiloxi)benzofenona (Chimassorb® 81, BASF SE, Ludwigshafen), ácido 2-ciano-3,3-difenil-2-propenoico, éster de 2,2-bis[[2-ciano-1-oxo-3,3-difenil-2-propenil)oxi]metil]1,3-propanodiol (9CI) (Uvinul® 3030, BASF AG Ludwigshafen), 2-[2-hidroxi-4-(2-etilhexil)oxi]fenil-4,6-di(4-fenil)fenil-1,3,5-triazina (Tinuvin® 1600, BASF SE, Ludwigshafen) tetra etil-2,2'-(1,4-fenilendimetilideno)bismalonato (Hostavin® B-Cap, Clariant AG). También es posible usar mezclas de estos absorbentes de ultravioleta.

Las composiciones poliméricas de la invención pueden comprender, opcionalmente, agentes de desmoldeo. Los agentes de desmoldeo particularmente adecuados para la composición de la invención son tetrastearato de pentaeritritilo (PETS) o monoestearato de glicerilo (GMS).

De forma adicional, también es posible añadir otros polímeros a los co-condensados de bloques obtenibles de acuerdo con la invención, por ejemplo policarbonato, poliéstercarbonato, poliestireno, copolímeros de estireno, poliésteres aromáticos, tales como tereftalato de polietileno (PET), copolímero de PET-ciclohexanodimetanol (PETG), polietilenaftalato (PEN), polibutiltereftalato (PBT), poliolefina cíclica, poli- o copolicacrilatos y poli o copolimetacrilato, por ejemplo poli- o copolimetilmetacrilatos, (tales como PMMA), y copolímeros con estireno, por ejemplo poliestireno-acrilonitrilo transparente (PSAN), acrilonitrilo-poliestireno (PSAN), tales como copolímero de acrilonitrilo butadieno estireno, poliuretanos termoplásticos, polímeros a base de olefinas cíclicas (por ejemplo, TOPAS®, un producto comercial de Ticona).

Los co-condensados de bloques obtenibles mediante el procedimiento según la invención se pueden procesar de una manera conocida para los policarbonatos termoplásticos para dar los moldes deseados.

En este contexto, las composiciones de la invención se pueden convertir, por ejemplo, mediante prensado en

caliente, hilatura, moldeo por soplado, termoconformado, extrusión o moldeo por inyección a productos, molduras o artículos conformados. También es de interés el uso de sistemas multicapa. La aplicación puede coincidir o seguir inmediatamente a la conformación de la estructura de base, por ejemplo mediante coextrusión o moldeo por inyección multicomponente. Sin embargo, la aplicación puede estar también sobre la estructura de base preparada, por ejemplo por laminación con una película o por recubrimiento con una solución.

Se pueden producir láminas o molduras compuestas de capa base y capas superiores opcionales/capas superiores opcionales (sistemas multicapa) por (co)extrusión, pelado directo, recubrimiento directo, moldeo por inserción, moldeo por inserción de película u otros procedimientos adecuados conocidos por los expertos en el materia

Los procedimientos de moldeo por inyección son conocidos por los expertos en la materia y se describen, por ejemplo, en "Handbuch Spritzgiessen", Friedrich Johannaber/Walter Michaeli, Munich Viena: Hanser, 2001 ISBN 3-446-15632-1 o "Anleitung zum Bau von Spritzgiesswerkzeugen", Menges/Michaeli/Mohren, Munich; Viena: Hanser, 1999, ISBN 3-446-21258-2. Los procedimientos de extrusión son conocidos por los expertos en la técnica y se describen, por ejemplo, para la coextrusión, entre otras cosas, en los documentos DE-A 0 110 221, EP-A 0 110 238 y EP-A 0 716 919. Para obtener más información sobre el adaptador y el procedimiento de la boquilla, consulte Johannaber/Ast: "Kunststoff-Maschinenführer", Hanser Verlag, 2000 y en Gesellschaft Kunststofftechnik: "Coextrudierte Folien and Platten Zukunftsperspektiven, Anforderungen, Anlagen y Herstellung, Qualitätssicherung", VDI-Verlag, 1990.

Los co-condensados de bloques de polisiloxano-policarbonato obtenibles mediante el procedimiento según la invención son utilizables siempre que se hayan utilizado los policarbonatos aromáticos conocidos hasta la fecha, y siempre que se requiera adicionalmente una buena fluidez acoplada con características de desmoldeo mejoradas y alta tenacidad a bajas temperaturas y resistencia química mejorada, por ejemplo para la producción de grandes piezas exteriores de vehículos de motor y cajas de cambios para uso exterior, y de hojas, hojas de cavidad, piezas eléctricas y electrónica y memoria óptica. Por ejemplo, los co-condensados de bloques se pueden utilizar en el sector informático para carcasas de ordenador y alojamientos multimedia, estuches de teléfonos móviles y en el sector doméstico, tal como en lavadoras, y en el sector deportivo, por ejemplo como material para cascos.

Ejemplos

La invención se describe con detalle a continuación mediante ejemplos de trabajo, empleándose los procedimientos de determinación descritos en el presente documento para todos los parámetros correspondientes en la presente invención, en ausencia de cualquier descripción en sentido contrario.

Determinación del caudal volumétrico de la masa fundida (MVR):

El caudal volumétrico de la masa fundida (MVR) se determina según ISO 1133 (a 300 °C, 1,2 kg), a menos que se hayan descrito otras condiciones.

Determinación de la viscosidad de la solución (eta rel):

La viscosidad relativa de la solución (η_{rel} ; también denominada eta rel) se determinó en diclorometano a una concentración de 5 g/l a 25 °C con un viscosímetro Ubbelohde.

Determinación de estructuras de reordenamiento (Ia) a (IVa):

La muestra de policarbonato se hidroliza por medio de metóxido sódico a reflujo. La solución correspondiente se acidifica y se concentra hasta sequedad. El residuo de secado se disuelve en acetonitrilo y los compuestos fenólicos de la fórmula (Ia) a (IVa) se determinan mediante HPLC con detección UV. Las estructuras (Ia) a (IVa) se caracterizan sin ambigüedades mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).

Determinación del contenido de siloxano extraíble:

El contenido de siloxano extraíble se determinó mediante precipitación del co-condensado en n-hexano. A tal fin, se disolvieron 5 g de producto en 60 ml de diclorometano y se añadieron gradualmente gota a gota a 750 ml de n-hexano a temperatura ambiente y bajo agitación. En el transcurso de esto, el co-condensado precipita y sedimenta. El siloxano no incorporado, por el contrario, permanece en solución (los componentes de siloxano son solubles en n-hexano). El polímero precipitado se separa por filtración y se seca. Se registra un espectro de RMN de ^1H del co-condensado de bloques y se registra el co-condensado antes de la precipitación. La disminución de la señal de dimetilsiloxano a 0 ppm se evalúa en comparación con la señal para el grupo isopropilideno a 1,67 ppm.

Materiales usados:

PC 1: policarbonato de bisfenol A lineal que tiene grupos terminales basados en fenol con una viscosidad en solución de 1,205 y un caudal volumétrico en masa fundida MVR de 59 cm³/10 min (medido a 300 °C y carga de 1,2 kg según ISO 1033). Este policarbonato no contiene aditivos tales como estabilizantes UV, desmoldeantes o estabilizantes térmicos. El policarbonato se preparó por medio de un procedimiento de transesterificación en masa fundida, tal como se describe en el documento DE 102008019503.

5 PC 2: policarbonato de bisfenol A lineal que tiene grupos terminales basados en fenol con un caudal volumétrico en masa fundida MVR de 61,9 cm³/10 min (medido a 300 °C y carga de 1,2 kg según ISO 1033). El policarbonato tiene una viscosidad de la solución a aproximadamente 1,205. Este policarbonato no contiene aditivos tales como estabilizantes UV, desmoldeantes o estabilizantes térmicos. El policarbonato se preparó por medio de un procedimiento de transesterificación en masa fundida, tal como se describe en el documento DE 102008019503.

10 PC 3: policarbonato de bisfenol A lineal que tiene grupos terminales basados en terc-butilfenol con una viscosidad en solución de 1,203 y un caudal volumétrico en masa fundida (MVR) de 57,2 cm³/10 min (medido a 300 °C y carga de 1,2 kg según ISO 1033). El policarbonato se preparó a través del procedimiento interfacial. Se utiliza Makrolon® OD2015 de Bayer MaterialScience.

10 PC 4 - Oligocarbonato según DE 19710081

Aun cuando lo que se utilizó en el documento DE 19710081 no es un policarbonato preparado a escala industrial, sino un oligocarbonato preparado específicamente, el co-condensado de bloques se prepara para los ejemplos comparativos basándose en las condiciones que se describieron en el documento DE 19710081.

15 En un matraz de vidrio de tres vías con agitador y separador de recorrido corto, se mezclan 150,0 g (0,65 mol) de bisfenol A, 146,6 g (0,68 mol) de carbonato de difenilo con 0,027 g (0,00004 moles) de tetrafenilborato de tetrafenilfosfonio. La mezcla se funde a 150 °C. A un vacío de aproximadamente 100 mbares y 180 °C, el fenol se separa por destilación. El vacío se mejora por etapas hasta 10 mbares durante 90 minutos y la temperatura se incrementa a 250 °C. El fenol que se forma se destila a 250 °C y 10 mbares durante otros 30 minutos. Esto da 128 g de un oligocarbonato que tiene una viscosidad en disolución de 1,098.

20 Componente siloxano:

El siloxano usado es polidimetilsiloxano terminado en hidroquinona de la fórmula (1) (es decir, R¹ = H, R², R³ = metilo, p = 0), en el que n = 33,7 y n es 3,7 que tiene un contenido en hidroxilo de 11,9 mg KOH/g y una viscosidad de 358 mPas (23°C).

25 El peso molecular promedio en peso es Mw = 9100 g/mol, determinado por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) con bisfenol A estándar; La detección se realizó por medio de un detector IR a 1050 cm⁻¹.

El componente de siloxano puede prepararse de acuerdo con el siguiente procedimiento:

30 En un matraz de reacción equipado con un termostato calentador, agitador, termómetro y condensador de reflujo, 250 g de un α , ω -bisacetiloxipolidimetilsiloxano, con una longitud de cadena promedio de 31,8 unidades dimetilsiloxi determinada por RMN de ²⁹Si y 230 mmoles de grupos aciloxi terminales, se añade, gota a gota, durante 4 horas a una solución de 35,1 g (150 mmoles) de bisfenol A en 50 g de xilenos, 25 g de ácido acético y 0,5 g de acetato de sodio, mientras se calienta a reflujo suave a 105 °C. Después de la adición completa, la solución transparente se agita durante una hora más. A continuación, los disolventes y volátiles se eliminan por destilación a vacío a 160 °C y presión de 3 mbares. Después de enfriar, el producto en bruto se filtra sobre un filtro de 3 micrómetros (Seitz K300), para dar 236 g (83 % de teoría) de un líquido incoloro transparente.

35 Catalizador:

El catalizador utilizado es el fenóxido de tetrafenilfosfonio de Rhein Chemie Rheinau GmbH (Mannheim, Alemania). La sustancia se utiliza en forma de co-cristal con fenol y contiene aproximadamente 70 % de fenóxido de tetrafenilfosfonio. Las cantidades siguientes se basan en la sustancia obtenida de Rhein Chemie (como un co-cristal con fenol).

40 Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)

45 Se pesan 47,5 g de gránulos de policarbonato (PC 1), 2,5 g de siloxano (5 % en peso) y 0,071 g de fenóxido de co-cristal de tetrafenilfosfonio (0,1 % en peso) en un matraz de vidrio de 250 ml con agitador y separador de corto recorrido. Se evacua el aparato y se ventila con nitrógeno (3x cada uno). La mezcla se funde por medio de un baño de metal precalentado a 350 °C a presión estándar (en nitrógeno) en 10 minutos. A continuación, se aplica una presión reducida. La presión en el aparato es de aproximadamente 100 mbares. La mezcla de reacción se mantiene a esta presión reducida mientras se agita durante 30 minutos. A esto le sigue ventilación con nitrógeno y la eliminación de la masa fundida de polímero. Esto proporciona un polvo blanco opaco. La viscosidad de la solución se indica en la Tabla 1.

Ejemplo 2 (Ejemplo comparativo)

50 El ejemplo 2 se realiza como se describe en el Ejemplo 1. excepto que la presión en el aparato durante la fase de condensación es de 80 mbares.

Ejemplo 3 (Ejemplo comparativo)

El co-condensado se prepara como se ha descrito en el Ejemplo 1. En una salida del Ejemplo 1, se usa PC3 como el reactante. La presión durante la fase de condensación es de 1,5 mbares.

Ejemplo 4 (Ejemplo comparativo)

- 5 El co-condensado se prepara como se ha descrito en el Ejemplo 1. En una salida del Ejemplo 1, se usa PC4 como el reactante. La presión durante la fase de condensación es de 1,5 mbares.

Ejemplo 5 (inventivo)

El co-condensado se prepara como se ha descrito en el Ejemplo 1. En una salida del Ejemplo 1, la presión durante la fase de condensación es de 1,5 mbares.

10 **Ejemplo 6 (inventivo)**

El co-condensado se prepara como se ha descrito en el Ejemplo 1. En una salida del Ejemplo 1, se usa PC2 como el reactante. La presión durante la fase de condensación es de 1,5 mbares.

Tabla 1

	Ej. 1 comparativo	Ej. 2 comparativo	Ej. 3 comparativo	Ej. 4 comparativo	Ej. 5 de la invención	Ej. 6 de la invención
Policarbonato usado (reactante)	PC 1	PC 1	PC 3	PC 4	PC 1	PC 2
Estructura de reordenación	(Ia) 75	(Ia) 75	(Ia) <10	(Ia) 37	(Ia) 75	(Ia) 39
concentración en el policarbonato (reactante) en ppm	(IIa) <10	(IIa) < 10	(IIa) < 10	(IIa) <10	(IIa) <10	(IIa) <10
	(IIIa) 75	(IIIa) 75	(IIIa) <10	(IIIa) <10	(IIIa) 75	(IIIa) 51
	(IVa) 34	(IVa) 34	(IVa) <10	(IVa) <10	(IVa) 34	(IVa) 28
Contenido de OH fenólico en policarbonato (reactante) en ppm	>300	>300	< 300	>300	>300	>300
Temperatura de reacción	350 °C	350 °C	350 °C	350 °C	350 °C	350 °C
Presión de reacción	100 mbares	80 mbares	1,5 mbares	1,5 mbares	1,5 mbares	1,5 mbares
Viscosidad en solución del producto	1,171	1,170	1,240	1,280	1,325	1,287
Color del producto	color blanco/color claro	color blanco/color claro	color blanco/color claro	amarillo/color oscuro	color blanco/color claro	color blanco/color claro
Contenido de siloxano extraíble determinado mediante RMN	no determinable*	>40%	no determinable*	no determinable*	< 15 %	< 15 %

*Ejemplo comparativo 1, 3 y 4, La determinación del contenido de siloxano extraíble no fue posible, ya que la muestra era heterogénea. Puesto que solo está presente una proporción baja de siloxano incorporado, la muestra se separa y la obtención de muestras homogéneas es imposible.

Los Ejemplos Comparativos 1 y 2 muestran que, dados parámetros del procedimiento normalmente suficientes para la condensación, no se produce aumento del peso molecular. En consecuencia, no tiene lugar ninguna reacción para dar un co-condensado de bloques. Por consiguiente, las condiciones descritas en el documento DE 19710081 son inadecuadas para preparar un co-condensado procedente de policarbonatos convencionales a base de bisfenol A.

5 Aunque la materia prima de policarbonato contiene estructuras de reordenamiento, no hay reacción o aumento de peso molecular en las condiciones seleccionadas.

El Ejemplo Comparativo 3 muestra que los policarbonatos que no contienen estructuras de reordenación muestran solo un cambio insignificante en el peso molecular. Aunque los parámetros del procedimiento de la invención se han mantenido, obviamente no hay reacción para dar co-condensados en bloques de alto peso molecular.

10 El Ejemplo Comparativo 4 se llevó a cabo con un oligocarbonato obtenido de acuerdo con el documento DE 19710081. El peso molecular resultante es algo menor en comparación con los ejemplos de la invención. En el documento DE 19710081, también es posible preparar co-condensados de alto peso molecular, pero los tiempos de reacción son claramente diferentes de los tiempos de reacción descritos en el presente documento. Además, los condensados preparados usando oligocarbonatos muestran un color muy pobre (véase el Ejemplo 4). Los

15 oligocarbonatos según el documento DE19710081 no tienen las concentraciones de la invención de las estructuras de reordenamiento (Ia) a (IVa).

Por el contrario, los ejemplos de la invención 5 y 6 muestran que, en el caso del uso de las materias primas de la invención y del procedimiento de acuerdo con la invención, se pueden obtener co-condensados de bloques de alto peso molecular que contienen siloxano que tienen simultáneamente un buen color.

20 Las pequeñas cantidades de contenidos de siloxano extraíbles en los ejemplos de 5 y 6 de la invención demuestran que la policondensación ha tenido lugar con la incorporación del componente de siloxano. Por el contrario, los ejemplos comparativos tienen un mayor contenido de componente de siloxano libre o una estructura de muestra no homogénea.

25 Resultó sumamente sorprendente que el procedimiento según la invención descrito en el presente documento pudiera utilizarse para preparar co-condensados de bloques de alto peso molecular con buena calidad de color en tiempos de reacción cortos. Las únicas cantidades pequeñas de siloxano extraíbles muestran que se ha formado un co-condensado de bloques de alto peso molecular.

En los ejemplos siguientes, se examinó si el procedimiento de la invención podría mejorarse adicionalmente mediante la adición de un co-catalizador.

30 **Ejemplo 7 (de la invención)**

Se pesan 47,5 g de gránulos de policarbonato (PC 1), 2,5 g de siloxano (5 % en peso); sin co-catalizador; un contenido de sodio del siloxano de aproximadamente 0,1 ppm) y 0,071 g de fenóxido de co-cristal de tetrafenilfosfonio (0,1 % en peso) en un matraz de vidrio de 250 ml con agitador y separador de corto recorrido. Se evacua el aparato y se ventila con nitrógeno (3x cada uno). La mezcla se funde por medio de un baño de metal

35 precalentado a 350 °C a presión reducida (1,5 mbares) en 10 minutos. La mezcla de reacción se mantiene a esta presión reducida mientras se agita durante 30 minutos. A esto le sigue ventilación con nitrógeno y la eliminación de la masa fundida de polímero. Esto proporciona un polvo blanco opaco. La viscosidad de la solución se indica en la Tabla 2.

Ejemplo 8 (inventivo)

40 El co-condensado se prepara como se ha descrito en el Ejemplo 7. En una salida del Ejemplo 7, la fase de condensación en agitación es de solo 10 minutos (en lugar de 30 minutos). La presión durante la fase de condensación es de 1,5 mbares. Esto proporciona un polvo blanco opaco. La viscosidad de la solución se indica en la Tabla 2.

Ejemplo 9 (inventivo)

45 El co-condensado se prepara como se ha descrito en el Ejemplo 7. En la desviación del ejemplo 7, el siloxano contiene acetato de sodio como co-catalizador. El contenido de sodio en el siloxano es de 1,3 ppm. La viscosidad de la solución se indica en la Tabla 2.

Ejemplo 10 (inventivo)

50 El co-condensado se prepara como se ha descrito en el Ejemplo 9. En una salida del Ejemplo 9, la fase de condensación en agitación es de solo 10 minutos (en lugar de 30 minutos). La presión durante la fase de condensación es de 1,5 mbares. Esto proporciona un polvo blanco opaco. La viscosidad de la solución se indica en la Tabla 2.

Tabla 2:

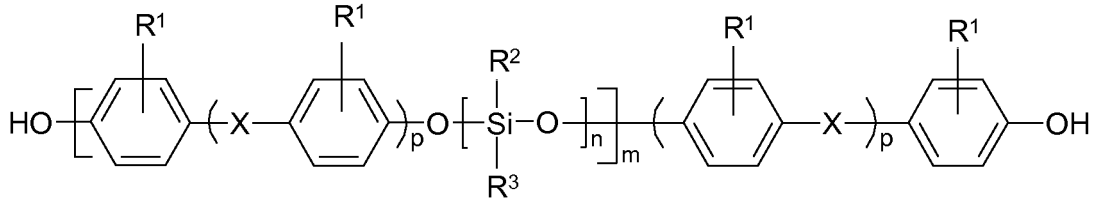
	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Policarbonato usado	PC 1	PC 1	PC 1	PC 1
Contenido de sal de Na añadida en el siloxano	0,1 ppm ¹⁾	0,1 ppm ¹⁾	Acetato de sodio 1,3 ppm	Acetato de sodio 1,3 ppm
Tiempo de la fase de condensación	30 min,	10 min,	30 min,	10 min,
Viscosidad en solución del producto	1,305	1,228	1,315	1,261
¹⁾ El contenido de Na es el resultado del procedimiento de preparación del siloxano.				

Como se puede ver en la Tabla 2, la viscosidad en solución del copolímero después de 30 minutos de condensación es similar. Sin embargo, la viscosidad de la solución después de 10 minutos es significativamente mayor para el material que contiene acetato de sodio. Es sorprendente que el acetato de sodio pueda acelerar el aumento de peso molecular en el comienzo de la fase de condensación, mientras que tiene un efecto limitado después de un tiempo de condensación prolongado.

5

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de co-condensados de bloques de polisiloxano-policarbonato, **caracterizado porque** al menos un siloxano terminado en hidroxialquilo de fórmula (1)



(1)

5 en la que

R¹ es H, Cl, Br o alquilo C₁ a C₄,

R² y R³ son iguales o diferentes y cada uno independientemente uno del otro seleccionado de arilo, alquilo de C₁ a C₁₀ y alquilarilo de C₁ a C₁₀,

10 X es un enlace sencillo, -CO-, -O-, alquileno de C₁ a C₆, alquilideno de C₂ a C₅, cicloalquilideno de C₅ to C₁₂ o arileno de C₆ a C₁₂ o que puede estar, opcionalmente, fusionado a otros anillos aromáticos que contienen heteroátomos,

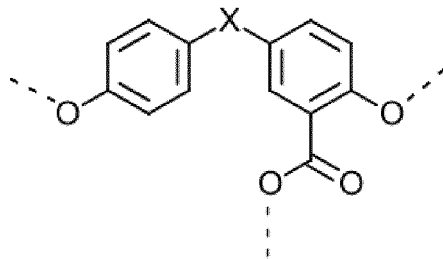
n es un número de 1 a 500,

m es un número de 1 a 10, y

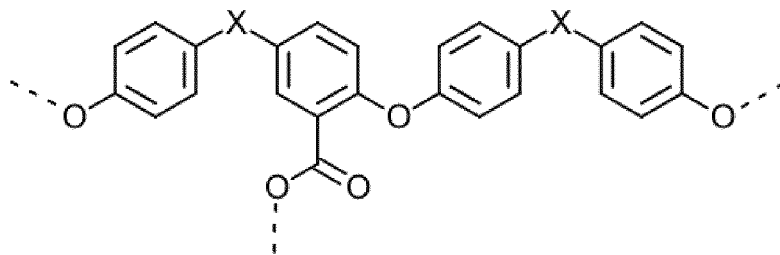
p es 0 o 1;

15 se hace reaccionar con al menos un policarbonato en la masa fundida a temperaturas de 280 °C a 400 °C y presiones de 0,001 mbares a 50 mbares;

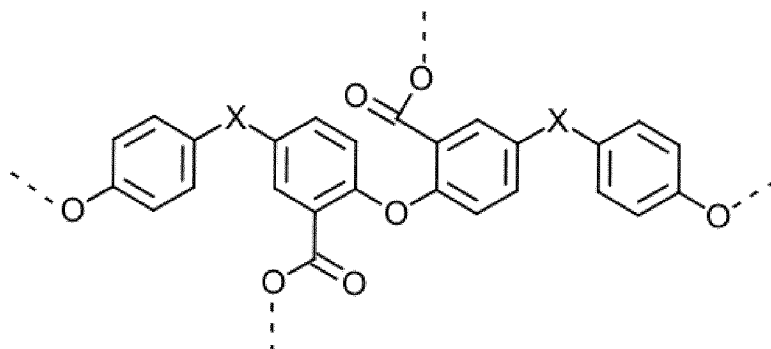
en el que el policarbonato tiene al menos una, preferentemente más de una, de las siguientes estructuras (I) a (IV):



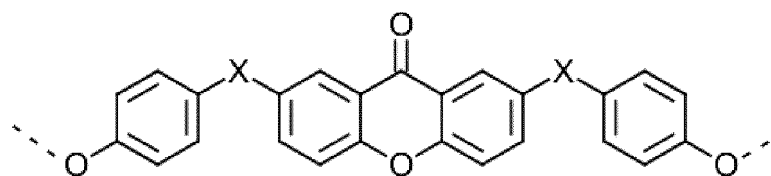
(I)



(II)



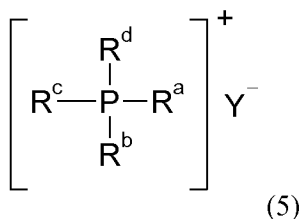
(III)



(IV)

en las que

- 5 los anillos fenilo no están sustituidos o están monosustituidos o disustituidos independientemente por alquilo C₁ a C₈ y/o halógeno,
 X es un enlace sencillo, alquileo de C₁ a C₆, alquilideno de C₂ a C₅ o cicloalquilideno de C₅ a C₆, y
 los enlaces indicados por --- en las unidades estructurales (I) a (IV) son cada uno parte de un grupo carboxilato;
- y en el que la cantidad de las unidades estructurales (I) a (IV) suma, preferentemente, de 50 a 2000 ppm (basado en el policarbonato y determinado tras la hidrólisis).
- 10 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la cantidad de las unidades estructurales (I) a (IV) suma un total de 80 a 850 ppm (basado en el policarbonato y determinado tras la hidrólisis).
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el policarbonato tiene un peso molecular promedio en peso de 16 000 a 28 000 g/mol.
- 15 4. El procedimiento acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el policarbonato tiene grupos OH fenólicos en una cantidad de 250 ppm a 1000 ppm.
5. El procedimiento acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el siloxano terminado en hidroxiarilo tiene un peso molecular promedio en peso de 3000 a 20 000 g/mol.
6. El procedimiento acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el siloxano terminado en hidroxiarilo se usa en una cantidad del 2 al 20 % en peso, basado en el policarbonato utilizado.
- 20 7. El procedimiento acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** R¹ es H, p es 1 y X es isopropilideno.
8. El procedimiento acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** R² y R³ son metilo.
- 25 9. El procedimiento acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** n es un número de 10 a 100 y m es un número de 2 a 5.
10. El procedimiento acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** durante la reacción se utiliza un catalizador de fosfonio de fórmula (5):



en la que

R^a, R^b, R^c and R^d pueden ser alquilo C₁-C₁₀ idénticos o diferentes, arilos C₆-C₁₄, arilalquilos C₇-C₁₅ o cicloalquilos C₅-C₆, y

5 Y⁻ puede ser un anión seleccionado del grupo que consiste en hidróxido, sulfato, hidrogenosulfato, hidrogenocarbonato, carbonato, haluro o un alcóxido o aróxido de la fórmula -OR^e en la que R^e es arilo C₆-C₁₄, arilalquilo C₇-C₁₅ o cicloalquilo C₅-C₆.

10 11. El procedimiento acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el siloxano y el policarbonato se hacen reaccionar en presencia de al menos una sal orgánica o inorgánica de un ácido que tiene un valor de pK_A dentro del intervalo de 3 a 7 (25 °C).

12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque** la sal orgánica o inorgánica se selecciona del grupo que consiste en sales de metales alcalinos, sales de metales alcalinotérreos, sales de amonio cuaternario y sales de fosfonio cuaternario.

15 13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 o 12, **caracterizado porque** las una o más sales orgánicas o inorgánicas se utilizan en cantidades de 0,5 a 1000 ppm, basado en el peso total del siloxano y la(s) sal(es) orgánica(s) y/o inorgánica(s).

14. El procedimiento acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** se realiza a presiones de 0,02 a 30 mbares.

20 15. Un co-condensado de bloques de polisiloxano-policarbonato preparado por un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.