

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 496**

51 Int. Cl.:

C08G 77/448 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.01.2015 PCT/EP2015/051430**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2015 WO15113916**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2015 E 15703243 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017 EP 3099731**

54 Título: **Co-condensados de bloque de polisiloxano-policarbonato con propiedades reológicas mejoradas**

30 Prioridad:

30.01.2014 EP 14153223

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

20.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MEYER, ALEXANDER;
HORN, KLAUS;
RUDOLF, REINER;
LIESENFELDER, ULRICH;
KÖNIG, THOMAS y
KARBACH, ALEXANDER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 655 496 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

Co-condensados de bloque de polisiloxano-policarbonato con propiedades reológicas mejoradas

La presente invención se refiere a co-condensados de bloque de polisiloxano-policarbonato que comprenden dominios de siloxano en particular y que tienen propiedades reológicas mejoradas y buenas propiedades mecánicas, así como a cuerpos moldeados y extruidos hechos a partir de estos co-condensados de bloque de polisiloxano-policarbonato.

Se sabe que los co-condensados de bloque 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, resistencia química y resistencia al desgaste exterior y 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 bloque 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. Además, se requieren materias primas tóxicas, tales como fosgeno, para la preparación o estos procedimientos implican una elevada demanda de energía.

La preparación de copolímeros de bloque de polisiloxano-policarbonato a través del procedimiento interfacial se conoce de las referencias 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 bloque 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 bloque 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. Por otro lado, la preparación de los co-condensados de bloque procedentes de los monómeros es muy exigente.

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. Por otro lado, 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. El procedimiento descrito en DE 19710081 es un procedimiento discontinuo que es difícil de llevar a cabo el procedimiento a escala industrial.

En el documento US 5,783,651 se describe un procedimiento para la producción de copolímeros de bloque de poli (diorganosiloxano)/policarbonato en una masa fundida usando catalizadores de transesterificación específicos en los que el diámetro de los dominios de siloxano es uniforme y diferente del diámetro de la presente invención.

Hoy en día, los policarbonatos se fabrican industrialmente a partir de los monómeros, es decir, de bisfenoles de bajo peso molecular y carbonatos orgánicos tales como carbonato de difenilo, que es muy exigente y requiere una síntesis de policarbonato estándar costosa o una síntesis de copolicarbonato en una planta de escala industrial correspondiente.

Las desventajas de todos estos procedimientos son el uso de disolventes orgánicos en al menos una etapa de la síntesis de los copolímeros de bloque de silicona-policarbonato, el uso de fosgeno como materia prima y/o la calidad

- 5 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. Adicionalmente, existe el riesgo de que los residuos del procedimiento de producción, tales como los componentes de siloxano de bajo peso molecular, permanezcan en el co-condensado.
- 10 En el documento JP 2013221046 se describen copolímeros de bloque de policarbonato-siloxano que tienen un tamaño promedio de dominio de siloxano de aproximadamente 0,5 a 40 nm. Estos materiales son especialmente útiles para aplicaciones ópticas como guías de luz. Los copolímeros con dicha distribución de dominio no están sujetos a esta invención.
- 15 En el documento US 20080103267 se describen copolímeros de bloque de policarbonato-siloxano que tienen un tamaño promedio de dominio de siloxano de aproximadamente 15 a 45 nm. Los copolímeros con dicha distribución de dominio no están sujetos a esta invención.
- 20 Ninguna de las aplicaciones mencionadas anteriormente describe co-condensados de bloque de polisiloxano-policarbonato que contienen bloques de siloxano especiales y que se obtienen mediante un procedimiento de mezcla reactiva. Además, los condensados de bloque que contienen siloxano derivados de policarbonatos disponibles en el mercado, que tienen un peso molecular de más de 4000 g/mol, que exhiben una fluidez elevada bajo cizallamiento y que tienen una distribución de dominio de siloxano particular aún no se han descrito en la materia. Estos productos son ventajosos porque su preparación no requiere grandes instalaciones industriales, tales como las del procedimiento de policondensación interfacial, ni materias primas tóxicas, tales como fosgeno.
- 25 Por consiguiente, a partir de la técnica anterior indicada, el problema abordado fue, por lo tanto, proporcionar co-condensados de bloque de policarbonato que contienen siloxano una fluidez elevada bajo fuerza de cizallamiento, alta estabilidad en fusión y buena estabilidad química de una manera rentable.
- 30 La combinación única de propiedades de propiedades de impacto a temperatura profunda, resistencia a la intemperie y buena procesabilidad es el resultado de la separación de la microfase de los dominios de siloxano dentro de la matriz de policarbonato. Esta separación de la microfase está controlada por el peso molecular del bloque de siloxano, la concentración de siloxano dentro del policarbonato y mediante ciertos procedimientos durante el procedimiento de fabricación interfacial. El procedimiento interfacial en el que el bloque de siloxano y el bisfenol A se hacen reaccionar con fosgeno puede producir un producto más transparente o un material opaco. El tamaño de las unidades de siloxano y la distribución de los dominios de siloxano en el policarbonato pueden controlar la transparencia óptica del producto final.
- 35 Sorprendentemente se descubrió que haciendo reaccionar un policarbonato convencional con un determinado compuesto de siloxano funcionalizado, por ejemplo por medio de procedimientos de extrusión reactiva o de mezcla reactiva se puede obtener un material con una distribución especial de siloxano en comparación con copolímeros de bloque de ácido que contienen siloxano fabricados mediante el procedimiento interfacial convencional.
- 40 Aunque los copolímeros de bloque que contienen siloxano convencionales basados en policarbonato tienen la ventaja de una mejor procesabilidad en comparación con el policarbonato de bisfenol A estándar, se podría demostrar que un copolímero con estructura similar derivado de un procedimiento de mezcla reactiva tiene propiedades reológicas mejoradas.
- 45 Se ha encontrado, sorprendentemente, que los co-condensados de bloque de polisiloxano-policarbonato particulares que tienen una cierta distribución de tamaños del dominio de siloxano muestran propiedades reológicas mejoradas. Además, se ha descubierto que estos co-condensados se pueden preparar a partir de policarbonatos disponibles comercialmente sin usar fosgeno, pero, a pesar de ello, exhiben características positivas similares a los co-condensados de bloque que contienen siloxano preparados mediante el procedimiento interfacial conocido con fosgeno.
- 50 Esto es particularmente sorprendente porque los co-condensados de policarbonato que contienen siloxano que están disponibles comercialmente en la actualidad se producen mediante el procedimiento interfacial con fosgeno, que se distingue por una pequeña porción de material de partida no reaccionado, tal como monómeros y componentes de siloxano. Debido a la alta reactividad del fosgeno, los materiales de partida reaccionan prácticamente por completo para producir el producto de condensación. Los subproductos restantes, tales como las sales, se eliminan casi por completo mediante lavado, de modo que los productos de co-condensado exhiben una excelente estabilidad térmica. En contraste con lo anterior, los condensados de bloque de polisiloxano-policarbonato de acuerdo con la invención se preparan mediante un procedimiento de transesterificación en estado fundido.
- 55 Debido a la menor reactividad de los reactivos, existe un mayor riesgo de que queden residuos extraíbles en el producto de co-condensado. Por lo tanto, es particularmente sorprendente. que los co-condensados de bloque de

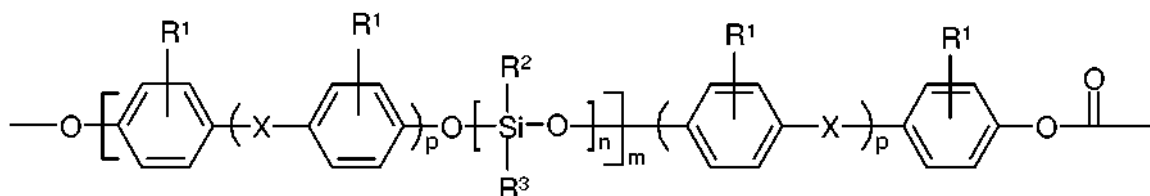
polisiloxano-policarbonato de acuerdo con la invención tengan una alta estabilidad en fusión.

La invención proporciona co-condensados de bloque de polisiloxano-policarbonato que tienen una distribución del dominio de siloxano (diámetro de los dominios de siloxano) superior a 200 nm, medido mediante microscopia de fuerza atómica y microscopia óptica, que está en el intervalo de 0,01 % - 1,5 %, preferentemente 0,02 % - 1,3 % y, particularmente preferentemente, 0,03 % - 1,0 % basado en el número total de dominios de siloxano. La cantidad de partículas (dominios de siloxano) que tienen un diámetro mayor que 1 μm está en el intervalo de 0,00001 %-0,05 %, preferentemente en el intervalo de 0,00005 %-0,04 % y, de forma particularmente preferente, en el intervalo de 0,0001 %-0,02 %, basado en el número total de dominios de siloxano.

En vista del hecho de que el co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato derivó de un procedimiento de transesterificación en fusión a partir de un policarbonato y un polisiloxano, fue muy sorprendente que el número de partículas en el intervalo de nm (por debajo de 200 nm) fue grande y que el número de partículas que tenían un diámetro mayor (por encima de 200 nm) era relativamente pequeño. De este modo, el co-condensado de polisiloxano-policarbonato de acuerdo con la invención se caracteriza porque el número de partículas (dominios de siloxano) que tienen un diámetro por debajo de 200 nm es más del 98 %, preferentemente más del 99 %, basado en el número total de dominios de siloxano.

Los co-condensados de bloque de polisiloxano-policarbonato de acuerdo con la invención comprenden

(a) bloques de polisiloxano de la fórmula (1)



(1)

en los que

R¹ es H, Cl, Br o alquilo C₁-C₄, preferentemente H o metilo, y, de forma 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 a 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-C₁₂ u oxígeno, y, lo más preferentemente, isopropilideno,

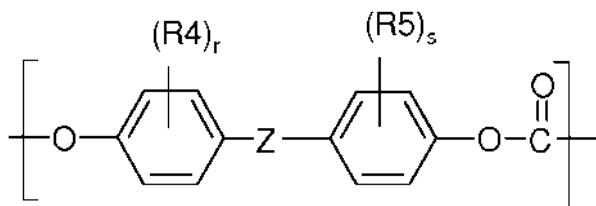
n es un número de 1 a 500, preferentemente de 10 a 400, especialmente preferentemente de 10 a 100, lo más preferentemente de 20 a 60,

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

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

(B) bloques de policarbonato que tienen unidades recurrentes de la fórmula (2)



(2)

en la que

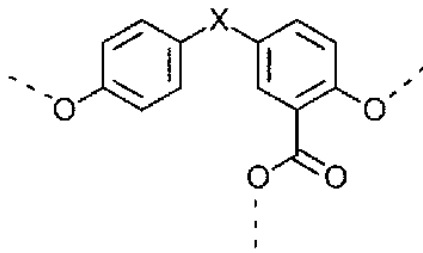
Z es alquilideno de C1 a C8, S, SO₂ o un enlace sencillo,

R4 y R5 son mutuamente independientemente un resto alquilo C1 a C18 sustituido o no sustituido, halógeno o H, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, Cl, Br, especialmente preferentemente H;

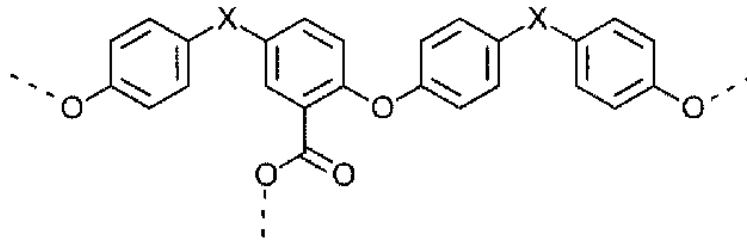
5 y r y s son mutuamente independientemente 0, 1 o 2.

Los co-condensados de bloque de polisiloxano-policarbonato según la invención se caracterizan porque el número de partículas (dominios de siloxano) que tienen un diámetro de 200 nm a 1 μm medido mediante microscopia de fuerza atómica y microscopia óptica está en el intervalo de 0,01 % a 2,5 %, preferentemente de 0,01 %-2,0 %, más preferentemente de 0,01 %-1,5 %, basado en el número total de dominios de siloxano.

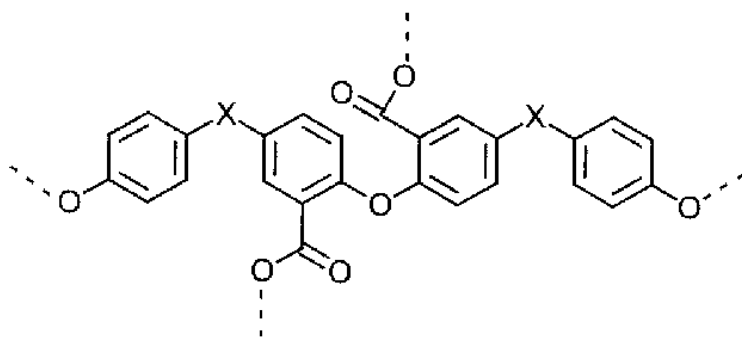
10 En una realización preferida, el co-condensado de bloque contiene al menos una, preferentemente más de una, de las siguientes estructuras (I) a (IV):



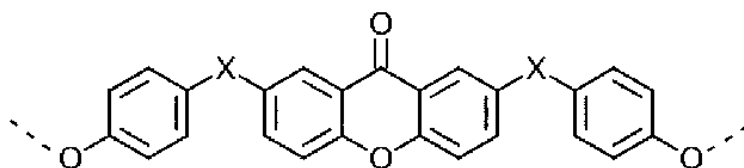
(I)



(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, alquileno de C₁ a C₆, alquilideno de C₂ a C₅ o cicloalquilideno de C₅ a C₆, preferentemente un enlace sencillo o alquileno C₁-C₄ y, de forma 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 las que la cantidad de las unidades estructurales (I) a (IV) suma de 50 a 2000 ppm, preferentemente de 60 a 1500, más preferentemente de 70 a 1200 ppm y, de la forma más preferentemente de 80 a 850 ppm (determinado después de la hidrólisis, basado en el co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato).

Las unidades estructurales (I), (II), (III) y/o (IV) están integradas en la cadena polimérica del co-condensado de bloque de policarbonato-polisiloxano, preferentemente en aquellas partes de la cadena polimérica que derivan del policarbonato (componente B).

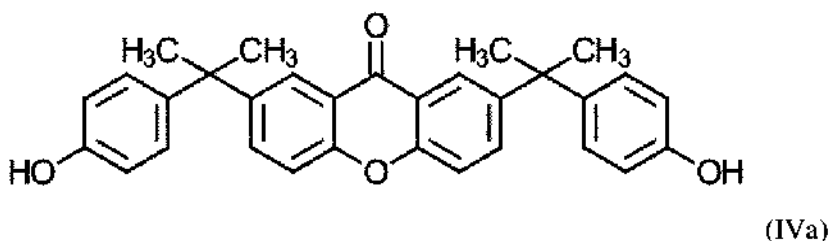
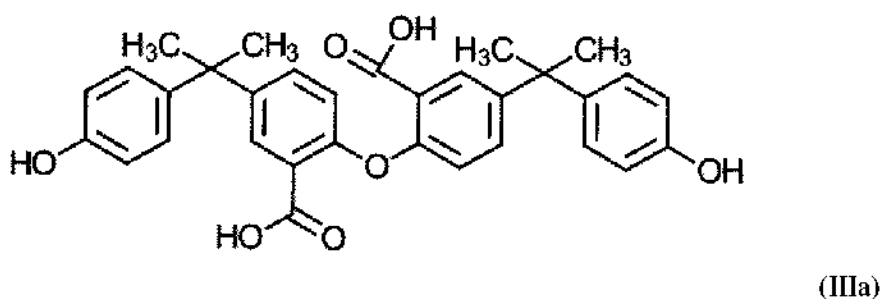
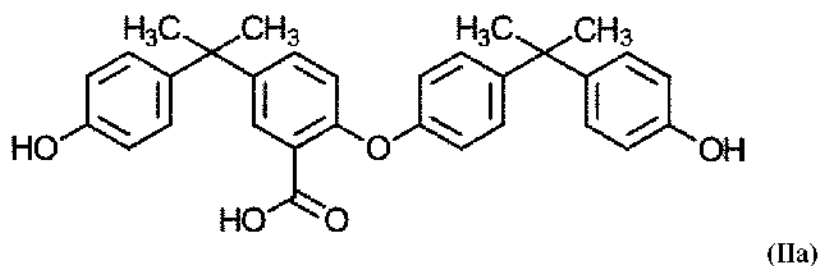
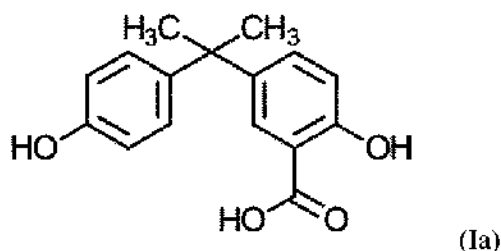
15 Preferentemente, el co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato de acuerdo con la invención tiene una viscosidad relativa en solución de 1,26 a 1,40, más preferentemente de 1,27 a 1,38 y, de forma especialmente preferentemente, de 1,28 a 1,35, determinada en diclorometano a una concentración de 5 g/l a 25 °C usando un viscosímetro Ubbelohde.

20 Preferentemente, el co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato 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, de la forma más preferente, 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.

25 En una realización preferida, el co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato de acuerdo con la invención tiene un contenido de sodio dentro del intervalo de 0,1 ppm a 1.000 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, según el peso total del co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato. El contenido de sodio del co-condensado se puede determinar, por ejemplo, mediante espectroscopia de absorción atómica. Las estructuras de reordenamiento mencionadas se producen en diferentes cantidades y relaciones entre sí. Las cantidades de las mismas pueden determinarse mediante hidrólisis total del co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato.

30 Con el fin de determinar la cantidad de las estructuras de reordenamiento, el co-condensado de bloque de polisiloxano-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, del siguiente modo: 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.

35



5 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 co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato.

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 de 0 a 80 ppm y, especialmente preferentemente, de 0 a 50 ppm, basado en el co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato.

10 Preferentemente, la cantidad del compuesto de la fórmula (IIIa) liberada es de 20 a 800 ppm, de forma adicionalmente preferente de 10 a 700 ppm y, más preferentemente, de 20 a 600 ppm y, de la forma más preferente, de 30 a 350 ppm, basado en el co-condensado de bloque de polisiloxano-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 co-condensado de bloque de polisiloxano-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.

20 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, 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 ariilo de grupos más complejos, por ejemplo radicales arilcarbonilo.

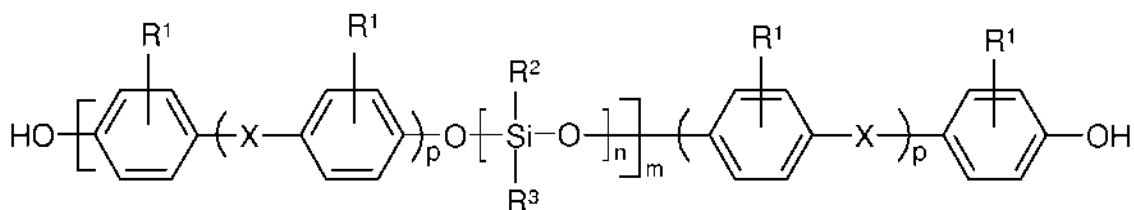
Ejemplos de "ariilo C₆-C₃₄" son fenilo, o-, p-tolilo, m-tolilo, naftilo, fenantrenilo, antraceno o fluorenilo.

"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 ariilo como se han definido anteriormente.

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

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

Los copolímeros de bloque de la invención se preparan mediante la reacción de un policarbonato aromático y un siloxano diol de fórmula (1a)



(1a)

en la que R¹, R², R³ y X son como se han definido anteriormente. Asimismo, los índices para las unidades de repetición p, q, n y m son como se ha definido anteriormente.

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

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, de forma especialmente preferentemente, de 18.000 a 26.500 g/mol, determinado por medio de cromatografía de permeación en gel y BPA (bisfenol A) estándar.

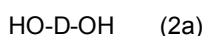
En una realización preferida, el policarbonato tiene una viscosidad relativa en solución (*eta rel*) de 1,16 a 1,30, preferentemente de 1,17 a 1,28 y, más preferentemente, de 1,18 a 1,27, determinada en diclorometano a una concentración de 5 g/l a 25 °C usando un viscosímetro Ubbelohde.

Los modos preferidos de preparación de los policarbonatos, incluyendo los poliéstercarbonatos, proceden mediante los procedimientos conocidos de difenoles, derivados de ácido carbónico y, opcionalmente, ramificadores y terminadores de cadena.

Los procedimientos para la síntesis de policarbonato son ampliamente conocidos y se describen en numerosas publicaciones. Los documentos EP-A 0 517 044, WO 2006/072344, EP-A 1 609 818, WO 2006/072344 y EP-A 1 609 818 y los documentos citados en ellos describen, por ejemplo, la interfaz de fase y los procedimientos de fusión para producir policarbonato. Se puede encontrar más información en Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, Volumen 9, Interscience Publishers, Nueva York, Londres, Sydney 1964.

Los difenoles adecuados para la preparación de policarbonatos se han descrito muchas veces en la técnica anterior.

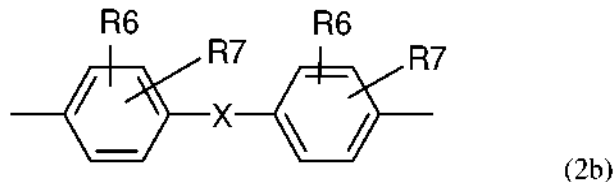
Preferentemente, el policarbonato y, por lo tanto, también el co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato de acuerdo con la invención, contiene estructuras derivadas de un difenol de acuerdo con la fórmula general (2a):



en la que

D es un resto aromático que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, que contiene uno o más anillos aromáticos opcionalmente sustituidos, en el que los anillos aromáticos pueden estar conectados por un residuo alifático o un grupo alquilario o un puente heteroátomo.

En una realización preferida, D es un resto de acuerdo con la fórmula (2b)



5

en la que

R⁶ y R⁷ son independientemente uno de otro H, alquilo-C₁-C₁₈, alcoxi-C₁-C₁₈, halógeno, tal como Cl o Br, o un arilo o aralquilo opcionalmente sustituido, preferentemente H o alquilo C₁-C₁₂, más preferentemente H o alquilo C₁-C₈ y, de la forma más preferentemente H o metilo, y

10 X es un enlace sencillo, -CO-, -O-, alquileo 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, alquileo de C₁ a C₅, alquilideno de C₂ a C₅, -O- o -CO-, siendo X, más preferentemente, un enlace sencillo, isopropilideno u oxígeno, y, lo más preferentemente, isopropilideno.

15 Los difenoles adecuados según la fórmula (2a) son, por ejemplo, hidroquinona, resorcinol, dihidrohidifenilo, bis(hidrohidifenil)alcanos, bis(hidrohidifenil)sulfuros, bis(hidrohidifenil)éteres, bis(hidrohidifenil)cetonas, bis(hidrohidifenil)sulfonas, bis(hidrohidifenil)sulfóxidos, α,α'-bis(hidrohidifenil)diisopropilbenceno y los compuestos alquilados, alquilados en el anillo y halogenados en el anillo de los mismos.

20 Los difenoles preferentes según la fórmula (2a) son 4,4'-dihidrohidifenilo, 2, 2-bis(4-hidrohidifenil)1-fenilpropano, 1,1-bis(4-hidrohidifenil)feniletano, 2,2-bis(4-hidrohidifenil)propano, 2,4-bis(4-hidrohidifenil)2'-metilbutano, 1,3-bis[2-(4-hidrohidifenil)2-propil]benceno (bisfenol M), 2,2-bis(3-metil-4-hidrohidifenil)propano, bis(3,5-dimetil-4-hidrohidifenil)metano, 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidrohidifenil)propano, bis(3,5-dimetil-4-hidrohidifenil)sulfona, 2,4-bis(3, 5-dimetil-4-hidrohidifenil)2-metilbutano y 1, 3-bis[2-(3, 5-dimetil-4-hidrohidifenil)2-propil]benceno.

25 Los difenoles particularmente preferentes según la fórmula (2a) son 4,4'-dihidrohidifenilo, 1,1-bis(4-hidrohidifenil)feniletano y 2, 2-bis(4-hidrohidifenil)propano, 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidrohidifenil)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.

30 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, y también todos los demás productos químicos 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.

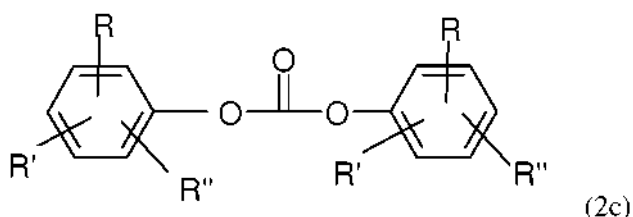
35 Los policarbonatos pueden modificarse de una manera consciente y controlada mediante el uso de pequeñas cantidades de terminadores de cadena y agentes ramificadores. Los terminadores de cadena y agentes ramificadores adecuados se conocen de las referencias. Algunos se describen, por ejemplo, en el 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.

40 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-hidrohidifenil)hept-2-eno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri(4-hidrohidifenil)heptano, 1,3,5-tri(4-hidrohidifenil)-benceno, 1,1,1-tri(4-hidrohidifenil)-etano, tri-(4-hidrohidifenil)-fenilmetano, 2,2-bis(4,4-bis(4-hidrohidifenil)ciclohexil)propano, 2,4-bis(4-hidrohidifenil)isopropilfenol, tetra(4-hidrohidifenil)metano.

45 Ejemplos de otros compuestos trifuncionales adecuados como agentes ramificadores son ácido 2,4-dihidrohidibenzoico, ácido trimésico, cloruro cianúrico y 3,3-bis(3-metil-4-hidrohidifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

50 Los agentes ramificadores particularmente preferidos son 3,3-bis(3-metil-4-hidrohidifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol y 1,1,1-tri(4-hidrohidifenil)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 (2c)



en las que

- 5 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-pentilfenilo), 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).

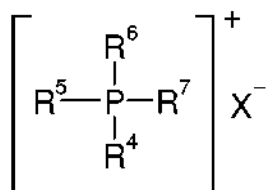
Se da una preferencia muy particular al carbonato de difenilo.

- 30 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 monohidroxiarílicos a partir de los cuales se han preparado. Los contenidos residuales de los compuestos monohidroxiarílicos 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.

- 35 Sobre la base del (de los) compuesto(s) dihidroxiarílicos, 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 dihidroxiarílico. También es posible utilizar mezclas de los carbonatos de diarilo mencionados anteriormente, en cuyo caso las cifras molares mencionadas anteriormente por mol de compuesto dihidroxiarílico se refieren a la cantidad total de la mezcla de los carbonatos de diarilo.

- 40 Los catalizadores utilizados en el procedimiento de transesterificación en masa fundida para la preparación de policarbonatos pueden ser los catalizadores básicos conocidos en las referencias, 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

R⁴⁻⁷ son radicales idénticos o diferentes, alquilo C₁₋₁₀ opcionalmente sustituido, arilo C₆₋₁₄, arilalquilo C₇₋₁₅ o cicloalquilo C₅₋₆, preferentemente metilo o arilo C₆₋₁₄, más preferentemente metilo o fenilo, y

- 5 X⁻ es un anión seleccionado del grupo de hidróxido, sulfato, hidrogenosulfato, hidrogenocarbonato, carbonato, haluro, preferentemente cloruro y alcóxido o aróxido de la fórmula -OR⁸ en la que R⁸ es un radical arilo C₆₋₁₄ opcionalmente sustituido, arilalquilo C₇₋₁₅, cicloalquilo C₅₋₆ o alquilo C₁₋₂₀, 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.

- 10 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 dihidroxiarílico.

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

- 15 Estas pueden ser, por ejemplo, sales alcalinas de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, tales como hidróxidos, alcóxidos C₁₋₁₀ y aróxidos C₆₋₁₄ opcionalmente sustituidos de litio, sodio y potasio, preferentemente hidróxidos, alcóxidos C₁₋₁₀ o aróxidos C₆₋₁₄ 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.

- 20 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.

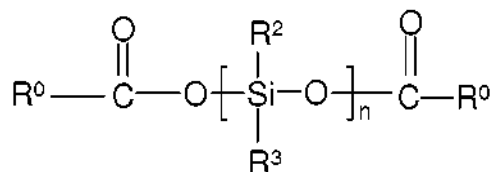
El rendimiento de la síntesis de policarbonato puede ser continuo o discontinuo.

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.

- 25 El peso molecular promedio en peso del componente de siloxano es, preferentemente, de 3000 a 20.000 g/mol, determinado mediante cromatografía de permeación en gel y patrón de BPA (bisfenol A), y especialmente preferentemente 3500-15000 g/mol.

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.

- 30 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 hidroxifenólicos, en los que la fórmula general (4) es



(4)

en la que

- 35 R⁰ es arilo, alquilo de C₁ a C₁₀ o alquilarilo de C₁ a C₁₀,

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, ambos, metilo,y

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.

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.

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 C3 a C6. 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.

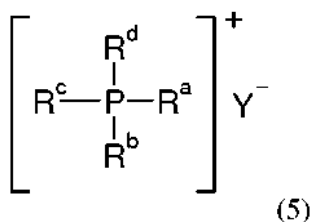
Preferentemente, el co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato de acuerdo con la invención deriva de una composición que comprende el componente de siloxano de la fórmula (1) y el policarbonato y que contiene el componente de siloxano en una cantidad de 0,5 a 50 % en peso, más preferentemente de 1 a 40 % en peso, de forma especialmente preferente, de 2 a 20 %, de la forma 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.

Preferentemente, el co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato de acuerdo con la invención se puede obtener haciendo reaccionar el componente (A) con el componente (B) 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 0,1 Pa a 5000 Pa, preferentemente de 0,5 Pa a 4000 Pa, de forma especialmente preferente de 2 Pa a 3000 Pa y, lo más preferentemente, de 3 Pa a 500 Pa, preferentemente en presencia de un catalizador.

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.

Catalizadores adecuados son, por ejemplo, catalizadores de tetraalquilamonio, por ejemplo hidróxido de tetrametilamonio, acetato de tetrametilamonio, fluoruro de tetrametilamonio, tetrafenilboranato de tetrametilamonio, hidróxido de dimetildofenilamonio, hidróxido de tetrametilamonio, tetrafenilboranato de cetiltrimetilamonio y fenóxido de cetiltrimetilamonio.

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



en la que R^a, R^b, R^c y R^d pueden ser alquilos C₁-C₁₀ idénticos o diferentes, arilos C₆-C₁₄, arilalquilos C₇-C₁₅ o cicloalquilos C₅-C₆, preferentemente metilo o arilos C₆-C₁₄, 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 -OR^e en la que R^e puede ser un radical arilo C₆-C₁₄, arilalquilo C₇-C₁₅ o cicloalquilo C₅-C₆, preferentemente fenilo.

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.

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 preparar el co-condensado 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.

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

- 5 En una realización preferida, 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
10 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.

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.

- 15 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
20 sales de metales alcalinotérreos.

- Las sales orgánicas e inorgánicas útiles son o derivan de hidrogenocarbonato de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, 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
25 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.

- 30 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 preferida, la sal deriva de un ácido carboxílico.

- Las sales orgánicas o inorgánicas se utilizan, preferentemente, en cantidades de 0,5 a 1000 ppm, más preferentemente de 1 a 100 ppm y, de la forma más preferente, 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
35 0,0005 a 5 mmol/kg, más preferentemente de 0,001 a 1 mm y de la forma más preferente de 0,001 a 0,5 mmol/kg, basado en el peso total del siloxano, el policarbonato y la sal orgánica o inorgánica.

- En una realización preferida, 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 bloque de polisiloxano-policarbonato está dentro del intervalo de 0,1 ppm a 1000 ppm, preferentemente de 0,2 a
40 100 ppm, más preferentemente de 0,3 a 10 ppm y, en particular, de 0,4 a 5 ppm, según el peso total del co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato. El contenido de sodio del co-condensado se puede determinar, por ejemplo, mediante espectroscopia de absorción atómica.

- La sal orgánica o inorgánica puede utilizarse sola o en mezcla y añadirse en sustancia o en forma de solución. En una realización preferida, 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
45 20 átomos de carbono y al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionado entre O, N y S y, opcionalmente, calentando la mezcla, por ejemplo a una temperatura de 50 °C a 300 °C, hasta que se vuelve transparente y, después, enfriando hasta la 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).
55

El procedimiento para preparar los copolicarbonatos de bloque de acuerdo con la invención 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. Se prefiere un procedimiento de fabricación continuo. Las materias primas pueden mezclarse y fundirse desde el principio. Además, 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, en una atmósfera de gas protector, tal como nitrógeno o argón, o asimismo, 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 20 MPa, especialmente preferentemente, 10-20 MPa y, lo más preferentemente menos de 10 MPa. 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.

En una realización preferida, el procedimiento para preparar los copolímeros de bloque de acuerdo con la invención se logra usando procedimientos de extrusión reactiva o de mezcla reactiva. El procedimiento se puede lograr utilizando extrusoras de doble tornillo, amasadores de alta viscosidad o reactores de alta viscosidad o mediante una combinación de estos.

El procedimiento de extrusión reactivo se realiza, preferentemente, en un procedimiento de al menos dos etapas, en el que la combinación de reactor consiste, preferentemente, en una extrusora de doble eje o de un solo eje y un reactor de alta viscosidad, y los productos de disociación de bajo peso molecular formados se eliminan por vaporización a presión reducida. En la extrusora de doble eje o de un solo eje, el policarbonato se funde y también se añaden materias primas adicionales, tales como el componente de silicona y cualquier catalizador, opcionalmente en forma de mezclas maestras. Además, la mezcla y la reacción preliminar de los componentes se efectúan aquí. A continuación, el producto preliminar se alimenta al reactor de alta viscosidad en el que reacciona completamente para dar el producto de policondensación con suministro simultáneo de energía térmica y mecánica a presión reducida. Los productos de disociación volátiles de bajo peso molecular y otros constituyentes de bajo peso molecular pueden extraerse en el reactor preliminar (extrusora de uno o dos ejes), corriente abajo del reactor preliminar y/o en el reactor de alta viscosidad. En una realización preferida, los constituyentes de bajo peso molecular se eliminan a presión reducida en la etapa temprana del reactor preliminar. Esto se realiza, preferentemente, en dos etapas de vacío, en cuyo caso la primera etapa de vacío se realiza, preferentemente, a una presión absoluta de 10 a 80 MPa y, más preferentemente, a una presión absoluta de 5 a 50 MPa, y la segunda etapa de vacío, preferentemente, a presión absoluta de 10 a 10000 Pa y, más preferentemente, a presión absoluta de 50 a 5000 Pa. La reacción en el reactor de alta viscosidad se realiza igualmente a presión reducida. La presión reducida es de 0,1 Pa a 5000 Pa, preferentemente de 0,5 Pa a 4000 Pa, de forma especialmente preferente de 2 a 3000 Pa y, lo más preferentemente, de 3 a 500 Pa absolutos.

Los reactores de alta viscosidad de acuerdo con la invención son aparatos adecuados para procesar materiales de alta viscosidad, que proporcionan un tiempo de residencia suficiente con buen mezclado y someten la masa fundida a la presión reducida requerida de acuerdo con la invención. La literatura de patentes describe numerosos aparatos que cumplen estos requisitos en principio y que pueden usarse de acuerdo con la invención. Por ejemplo, es posible usar reactores según de acuerdo con los documentos EP 460 466 (LeA27024), EP 528 210, EP 638 354, EP 715 881, EP 715 882, EP 798 093, o aquellos de acuerdo con el documento EP 329 092, de acuerdo con los documentos EP 517 068, EP 1 436 073 o WO 20021114 o aquellos de acuerdo con el documento EP 222 599.

Otros aparatos del estado de la técnica, que pueden utilizarse de acuerdo con la invención, pueden encontrarse en Albalak y col. "Polymer devolatilization", Marcel Dekker, New York 1996 (capítulo 8 del mismo).

Se da preferencia al uso de un reactor de acuerdo con el documento EP 460 466 (LeA27024), que tiene autolimpieza cinemática y consiste en dos o más ejes paralelos que giran en el mismo sentido, en los que hay discos desplazados axialmente, no necesariamente circulares con separadores distribuidos en su circunferencia y el alojamiento circundante. Este reactor/mezclador se caracteriza porque todas las superficies de los separadores se

limpian cinemáticamente, porque, especialmente con ejes que giran a igual velocidad, en cualquier sección radial a través del mezclador, todas las superficies de los separadores de un eje son concéntricas al centro de rotación si se limpian por el alojamiento, pero, por lo demás, tienen aproximadamente la separación del eje como el radio de curvatura y son convexos y se limpian por un eje adyacente o los separadores de los mismos, porque,
 5 especialmente con rotores que giran a igual velocidad, todas las superficies que apuntan hacia dentro de los separadores de un eje, en cualquier sección radial a través del mezclador, tienen aproximadamente la separación del eje como el radio de curvatura y son cóncavas y se limpian mediante separadores de otro eje adyacente. Para una mejor mezcla, la masa fundida se puede conducir a través de otros elementos de mezcla. Por ejemplo, se puede usar una mezcla estática entre el reactor preliminar y el reactor de alta viscosidad.

10 Para la descarga de los co-condensados que han reaccionado del reactor de alta viscosidad, de acuerdo con la invención, se usa un tornillo de eje único, un tornillo de eje doble o una bomba de engranajes. Opcionalmente, los aditivos y/o las mezclas también se alimentan y se mezclan. Las mezclas se pueden mezclar en la unidad de descarga o en un mezclador estático corriente abajo. La masa fundida se forma por medio de una o más boquillas y se tritura con un aparato de granulación de acuerdo con la técnica anterior.

15 Se prefiere, particularmente, realizar el procedimiento de fabricación para los co-condensados de manera continua tal como se ha descrito anteriormente.

Los gránulos se obtienen, si es posible, mediante hilado directo de la masa fundida y la posterior granulación, o bien mediante el uso de extrusoras 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
 20 arriba de esta extrusora, opcionalmente con el uso de mezcladores estáticos o mediante extrusores laterales en la extrusora.

Es posible añadir aditivos y/o cargas y reforzadores a los co-condensados de bloque de polisiloxano-policarbonato de acuerdo con 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
 25 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.
 30

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
 35 como una extrusora lateral) como una sustancia pura o como una mezcla madre en policarbonato o, de otro modo, después de la fusión de los gránulos en una etapa de mezclado. 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.

Además, el co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato de acuerdo con la invención puede estar provisto de estabilizantes térmicos o estabilizadores de 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 trilauroilo, fosfito de trioctadecilo, difosfito de diestearilpentaeritritilo, fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenil), difosfito de diisodecillpentaeritritilo, difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritilo, difosfito de bis(2,4-di-cumilfenil)pentaeritritilo, difosfito de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritilo, difosfito de diisodecillpentaeritritilo, 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''-nitrilo-[trietil tris(3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito], 2-etilhexil (3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfiro, 5-butil-5-etil-2-(2,4,6-tri-terc-butilfenoxi)-1,3,2-dioxafosfiranó, 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.
 45
 50

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-hidroxil-3,5-di-terc-butilfenil) propionato; CAS: 6683-19-8) e Irganox 1076® (2,6-di-terc-butil-4-(octadecanoxicarboniletil)fenol).
 55

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 10311063 A1.

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-butik)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 (Chimassorb® 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) o tetraetil-2,2'-(1,4-fenilendimetilideno)bismalonato (Hostavin® B-Cap, Clariant AG).

También es posible usar mezclas de estos absorbentes de ultravioleta.

Además, el co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato según la invención puede estar provisto de agentes de desmoldeo. Los agentes de desmoldeo particularmente adecuados para la composición de la invención son tetraestearato de pentaeritritol (PETS) o monoestearato de glicerilo (GMS).

Además, también es posible añadir otros polímeros a los co-condensados de bloque 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), polietilennaftalato (PEN), polibutilentereftalato (PBT), poliolefina cíclica, poli- o copolicacrilatos y poli o copolimetacrilato, por ejemplo poli- o copolimetacrilatos, (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 basados en olefinas cíclicas (por ejemplo, TOPAS®, un producto comercial de Ticona).

Los co-condensados de bloque de acuerdo con la invención se pueden procesar de una manera conocida para los policarbonatos termoplásticos para dar los moldes deseados.

En este contexto, los co-condensados 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 materia y se describen, por ejemplo, para la coextrusión, entre otros, 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 bloque de polisiloxano-policarbonato de acuerdo con la invención son útiles siempre que se hayan usado 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, partes eléctricas y electrónicas y memoria óptica. Por ejemplo, los co-condensados de bloques se pueden utilizar en el sector informático para alojamientos 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.

La figura 1 muestra una representación esquemática de una configuración para la preparación de copolicarbonatos de bloque que contienen siloxano de acuerdo con la invención. El policarbonato y, en última instancia, una mezcla maestra de catalizador de policarbonato se dosifican a través de alimentadores gravimétricos (4) y (5) a una extrusora (1). Preferentemente, se usa una extrusora de doble tornillo co-rotatoria que exhibe una o más secciones de ventilación. La configuración del tornillo está diseñada de acuerdo con el estado de la técnica y, por lo tanto, no se muestra. El bloque de polisiloxano se almacena en un tanque de almacenamiento (6) y se dosifica en la extrusora

a través de una bomba de desplazamiento (7). En una realización preferida, tal como se muestra en la figura 1, hay cuatro alojamientos ventilados en la extrusora. El vacío se genera a través de dos bombas de vacío (8) y los vapores, que se extraen de la extrusora se condensan en dos condensadores (9). Las configuraciones con menos pero con al menos un alojamiento ventilado o con solo un nivel de vacío aplicado también están de acuerdo con la invención. La masa fundida premezclada y desvolatilizada se transfiere a un reactor de alta viscosidad (2), que también está conectado a una bomba de vacío (8) y a un condensador (9). Una vez completada la reacción, los co-condensados de bloque de polisiloxano-policarbonato se descargan del reactor de alta viscosidad a través de un tornillo de descarga (3). Las hebras de polímero se enfrían en un baño de agua (10) y se cortan en un granulador (11).

10 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):

15 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 (η_{rel}):

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

20 Microscopia óptica (para investigar el incorporación del componente siloxano):

Las características de incorporación del componente de siloxano se controlan mediante microscopia óptica. La presencia de grandes cantidades (en el intervalo de micrómetros o más) de aceite de silicona es un indicador de la incorporación física del componente de silicona. No hay co-condensado de bloque presente. Si, por el contrario, el tamaño promedio de los dominios de silicona es inferior a 1 μm , se puede suponer la presencia de un copolímero de bloque.

Distribución del dominio de siloxano por microscopia de atómica fuerza (AFM) y microscopia óptica

La distribución del dominio de siloxano se analizó mediante el uso de microscopia de fuerza atómica y microscopia óptica. Se cortó una barra de prueba moldeada por inyección (80 x 10 x 4 mm) de la muestra respectiva en el centro de la barra de prueba utilizando un ultramicrotomo a temperatura de nitrógeno líquido. Se preparó una muestra y se tomó la imagen de AFM mirando la dirección del flujo (dirección de flujo de la pieza moldeada por inyección). Las imágenes se grabaron en condiciones ambientales (25 °C, 30 % de humedad relativa) y en modo de contacto intermitente suave o modo de golpeteo. Un voladizo en modo de golpeteo (Nanoworld pointprobe) con una constante de resorte típica de aproximadamente 2,8 Nm^{-1} y se usó una frecuencia de resonancia de aproximadamente 75 kHz para escanear. La fuerza de golpeteo se controló mediante la relación entre la amplitud del punto de corte y la amplitud del aire libre. La velocidad de barrido se ajustó en el intervalo de 1 Hz dependiendo de la calidad de la imagen. Para la adquisición de la morfología de la superficie, las imágenes de contraste de fase y altura se registraron en un área de 2,5 μm x 2,5 μm . Como AFM, se usó un microscopio Bruker D3100. Las partículas se analizaron automáticamente mediante la evaluación de imágenes con Olympus SIS (Olympus Soft Imaging Solutions GmbH, 48149, Münster, Alemania) mediante contraste claro/oscuro. El diámetro de las partículas se determinó de acuerdo con el diámetro del círculo proyectado de área equivalente. Para evaluar los dominios de siloxano mayores de 1 μm , se utilizó un microscopio de luz Zeiss Axioplan 2. La distribución del tamaño se analizó como se describe para las imágenes AFM. El área evaluada por microscopia óptica fue aproximadamente, por ejemplo, 735000 μm^2 y el área evaluada por AFM fue de aproximadamente 6,25 μm^2 . La distribución del tamaño del dominio de las partículas se volvió a calcular utilizando la relación de superficie entre el área AFM y el área de microscopia óptica.

45 Materiales usados:

Policarbonato (PC) utilizado para la síntesis de los co-condensados de acuerdo con la invención: policarbonato de bisfenol A lineal que tiene grupos terminales basados en fenol de Bayer MaterialScience utilizado con un índice de volumen de fusión de 59-62 $\text{cm}^3/10$ min (medido a 300 °C y carga 1,2 kg a 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. El policarbonato tiene un contenido de grupo de fenol final de aproximadamente 600 ppm.

Componente siloxano:

El siloxano usado es polidimetilsiloxano terminado en hidroquinona de la fórmula (1a) (es decir, $R^1 = \text{H}$, $R^2, R^3 = \text{metilo}$, $p = 0$ en el que $n = 30$ y $m = 3$, que tiene un contenido en hidroxilo de 8,8 mg KOH/g y una viscosidad de 753

mPas (23 °C).

El peso molecular promedio en peso es $M_w = 13.000$ 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:

- 5 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 ^{29}Si 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
10 agita durante una hora más. A continuación, los disolventes y volátiles se eliminan por destilación a vacío a 160 °C y presión de 300 Pa. 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.

Catalizador:

- 15 El catalizador utilizado es el fenóxido de tetrafenilfosfonio de Rhein Chemie Rheinau GmbH (Mannheim, Alemania), en forma de una mezcla maestra. El fenóxido de tetrafenilfosfonio 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).

- 20 La mezcla maestra se usa en forma de una mezcla al 0,25 %. A tal fin, se someten 4982 g a la aplicación por centrifugación de 18 g de fenóxido de tetrafenilfosfonio en un mezclador de bucle de tambor durante 30 minutos. La mezcla maestra se dosifica en una proporción de 1:10, de manera que el catalizador está presente con una proporción de 0,025 % en peso en la cantidad total de policarbonato.

Materiales usados para ejemplos comparativos:

- Makrolon® 2808: policarbonato lineal de Bayer MaterialScience basado en bisfenol A con fenol como grupo final con una MVR de 9,5. (para
25 Lexan® EXL 1414T: co-condensado de bloque que contiene siloxano lineal de Sabic Innovative Plastics basado en bisfenol A con una MVR de 7,3, preparado por medio de un procedimiento interfacial.

Lexan® EXL 9330: co-condensado de bloque que contiene siloxano lineal que comprende retardante de llama de Sabic Innovative Plastics basado en bisfenol A con una MVR de 8,8, preparado a través de un procedimiento interfacial.

- 30 **Ejemplo 3: Preparación de co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato fabricado mediante un procedimiento interfacial (ejemplo de comparación)**

- Se añadieron 25 litros de cloruro de metileno a una solución, inerte con nitrógeno, de 2185 g (9,57 mol) de bisfenol A y 1687 g (42,16 mol) de hidróxido sódico en 25 litros de agua. Se añadieron 115 g (aproximadamente 5 % en peso con respecto a la cantidad de bisfenol A) del componente siloxano (véase anteriormente). Se introdujeron 1896 g
35 (19,17 mol) de fosgeno a un pH de 12,5 a 13,5 y a 20 °C. Se añadieron 30 % de solución de hidróxido sódico durante la fosgenación con el fin de evitar que el pH caiga por debajo de 12,5. Cuando se completó la fosgenación, y después de enjuagar con nitrógeno, se añadieron 65,4 g (0,43 moles) de 4-terc-butilfenol (calidad técnica de Sigma-Aldrich, EE. UU.) disueltos en 2 litros de diclorometano. La agitación se llevó a cabo durante 10 minutos y se añadieron 11 g (0,1 moles) de N-etilpiperidina disueltos en 0,5 litros de diclorometano y se continuó la agitación
40 durante una hora. La fase acuosa se separó y, a continuación, la fase orgánica se acidificó con ácido fosfórico y se lavó con agua destilada hasta que estuviera neutra y sin sales. Después de reemplazar el disolvente con clorobenceno, el producto se extruyó por medio de una extrusora de evaporación a 290 °C. y aproximadamente 80 revoluciones/minuto a 10 Pa y se granuló mediante un granulador.

Fabricación de copolímeros de bloque (de la invención)

- 45 El copolímero de bloque de acuerdo con la invención se produce en la configuración representada en la figura 1.

- El policarbonato y una mezcla maestra de catalizador de policarbonato se dosifican a través de alimentadores gravimétricos (4) y (5) a una extrusora (1). Se usa una extrusora de doble tornillo co-rotatorio que exhibe varias secciones de ventilación (véase a continuación). La configuración del tornillo está diseñada de acuerdo con el estado de la técnica y, por lo tanto, no se muestra. El bloque de polisiloxano se almacena en un tanque de almacenamiento
50 (6) y se dosifica en la extrusora a través de una bomba de desplazamiento (7). En una realización preferida, tal como se muestra en la figura 1, hay cuatro alojamientos ventilados en la extrusora. El vacío se genera a través de dos bombas de vacío (8) y los vapores, que se extraen de la extrusora se condensan en dos condensadores (9). Las configuraciones con menos pero con al menos un alojamiento ventilado o con solo un nivel de vacío aplicado también están de acuerdo con la invención. La masa fundida premezclada y desvolatilizada se transfiere a un reactor

de alta viscosidad (2), que también está conectado a una bomba de vacío (8) y a un condensador (9). Una vez completada la reacción, los co-condensados de bloque de polisiloxano-policarbonato se descargan del reactor de alta viscosidad a través de un tornillo de descarga (3). Las hebras de polímero se enfrían en un baño de agua (10) y se cortan en un granulador (11).

- 5 Para la extrusora (1), se usa una extrusora de doble tornillo (ZSE 27 MAXX de Leistritz Extrusionstechnik GmbH, Nuremberg). La extrusora consiste en 11 partes del alojamiento, véase la Figura 1. En la parte 1 del alojamiento se añade la mezcla maestra de policarbonato y catalizador, y en las partes 2 y 3 del alojamiento, se funden estos componentes. En la parte 4 del alojamiento se añade el componente de silicona líquida. Las partes 5 y 6 del alojamiento sirven para la incorporación del componente de silicona. Las partes 7 a 10 de los alojamientos están provistas de orificios de ventilación para eliminar los productos de condensación. Los alojamientos 7 y 8 están asignados a la primera etapa de vacío y las 9 y 10 del alojamiento a la segunda. La presión reducida en la primera etapa de vacío está entre 25 MPa y 50 MPa de presión absoluta. La presión reducida en la segunda etapa de vacío se puede encontrar en la Tabla 1, es inferior a 100 Pa. En la zona 11, finalmente, se produce la acumulación de presión y, después, el producto se bombea al segundo reactor (reactor de alta viscosidad).
- 15 El reactor de alta viscosidad utilizado en el ejemplo de la invención se construye de acuerdo con el documento EP460466. Tiene dos rotores horizontales, que son axialmente paralelos. El diámetro del rotor es de 190 mm y el reactor tiene un volumen de retención de 45 litros. Está construido con una gran abertura para la eliminación de los vapores en la parte superior y permite el funcionamiento a baja presión. La presión de funcionamiento típica de acuerdo con la invención es 100 Pa absoluto. El reactor funciona a una velocidad de giro de 30 rpm, proporcionando una buena renovación de la superficie y un bajo grado de llenado en la máquina. Se determinó que el tiempo medio de residencia en el reactor de alta viscosidad era de aproximadamente 40 minutos para los ejemplos de la invención 1 y 2.

Tabla 1: Ejemplos de la invención (uso de una combinación de reactor de una extrusora de doble tornillo y un reactor de alta viscosidad como se representa en la figura 1)

Ej.	PC kg/h	Cat. MB kg/h	Cat. %	Siloxano kg/h	Velocidad rpm	Vacío	Temperatura del alojamiento °C	Viscosidad. Eta rel	Incorporación (microscopia óptica)
1 ¹⁾	13,5	1,5	0,25	0,75	200	20 MPa (TSE Z2) 90 Pa (HVR)	350 (TSE) 350 (HVR)	1,294	sí
2	13,5	1,5	0,25	0,75	400	12 MPa (TSE Z2) 50 Pa (HVR)	350 (TSE) 350 (HVR)	1,282	sí

¹⁾ Concentración de las estructuras de reordenación contenidas en el co-condensado: (Ia) 65 ppm, (IIa) 51 ppm, (IIIa) 14 ppm y (Iva) 23 ppm, basada en el co-condensado y determinada tras la hidrólisis.

- 25 Los ejemplos de la invención 1 y 2 muestran que se puede lograr un producto de alto peso molecular en la configuración de la máquina de la invención. Las viscosidades de la solución de los productos que se han obtenido a través de una extrusión reactiva se encuentran dentro del intervalo de moldeo por inyección de alta viscosidad o tipos de extrusión.

Se demostró mediante microscopia óptica que existe una distribución homogénea de los dominios de silicona.

- 30 Las viscosidades de cizalladura del co-condensado de bloque obtenido mediante el procedimiento de acuerdo con la invención y de los co-condensados de bloque convencionales que contienen siloxano comercialmente disponibles y los policarbonatos lineales convencionales basados en bisfenol A se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Viscosidades de cizallamiento a diversas velocidades de cizallamiento a 300 °C (reómetro capilar de alta presión)

Velocidad de cizallamiento [s ⁻¹]	Makrolon® 2808 (Ejemplo comparativo) Viscosidad [Pas]	Lexan® EXL1414T (Ejemplo comparativo) Viscosidad [Pas]	Lexan® EXL9330 (Ejemplo comparativo) Viscosidad [Pas]	Ejemplo 1 (ejemplo de la invención) Viscosidad [Pas]	Ejemplo 2 (ejemplo de la invención) Viscosidad [Pas]
50	570*	525	484	547	451
100	554	479	437	484	407

(continuación)

Velocidad de cizallamiento [s ⁻¹]	Makrolon® 2808 (Ejemplo comparativo) Viscosidad [Pas]	Lexan® EXL1414T (Ejemplo comparativo) Viscosidad [Pas]	Lexan® EXL9330 (Ejemplo comparativo) Viscosidad [Pas]	Ejemplo 1 (ejemplo de la invención) Viscosidad [Pas]	Ejemplo 2 (ejemplo de la invención) Viscosidad [Pas]
200	532	417	387	397	336
500	456	332	315	270	232
1000	363	258	243	201	165
1500	302	216	202	169	138
* valor a 50 s ⁻¹ extrapolado					

5 Es evidente a partir de la Tabla 3 que la viscosidad disminuye significativamente a velocidades de cizallamiento relativamente altas en los ejemplos de la invención. Por ejemplo, en el caso del policarbonato lineal (Makrolon® 2808), la viscosidad, con una viscosidad cero comparable, a velocidades de cizallamiento elevadas es mayor que en el caso de los ejemplos de la invención. Sorprendentemente, la fluidez, con una viscosidad de partida similar o incluso mayor, para los materiales de la invención es, por lo tanto, más alta bajo cizallamiento en comparación con los copolicarbonatos de bloque de siloxano convencionales, comercialmente disponibles, obtenidos en el procedimiento interfacial. Esto fue sorprendente e imprevisible.

Tabla 3: Estabilidad en fusión (MVR 300 °C tras diversos tiempos de residencia)

Tiempo de residencia [min]	Makrolon 2808 (Ejemplo comparativo) MVR	Lexan EXL1414T (Ejemplo comparativo) MVR	Lexan EXL9330 (Ejemplo comparativo) MVR	Ejemplo 1 (ejemplo de la invención) MVR	Ejemplo 2 (ejemplo de la invención) MVR
4	9,76	7,28	8,75	8,11	10,39
20	9,77	7,04	10,61	8,10	10,37
30	9,84	8,35	11,0	7,90	10,29
Δ (4/30 min)	0,08	1,07	2,25	0,21	0,1

10 Sorprendentemente, las muestras de la invención (Ejemplos 1 y 2), a pesar de la producción en un procedimiento de extrusión reactiva, exhiben una alta estabilidad de fusión. La estabilidad de la masa fundida es, sorprendentemente, incluso mayor que en el caso de los policarbonatos que contienen siloxano que se han obtenido en el procedimiento interfacial.

Comportamiento mecánico a diferentes espesores de la pared:

15 Para las pruebas mecánicas, se prepararon barras de ensayo con una geometría en forma de cuña mediante moldeo por inyección.

Se aplicaron muescas en V sobre las muestras en forma de cuña en diferentes posiciones (diferentes espesores). Las muestras tenían muescas en forma de V con un radio de muesca de 0,10 mm y 0,25 mm a diferentes espesores.

20 Se realizó una prueba de flexión en tres puntos en cada muestra a temperatura ambiente.

Los ensayos se realizaron en una máquina de prueba Instron 5566 con una velocidad de deformación de 10 mm/min con una distancia de 42 mm entre los bordes del soporte (véase la figura 2).

Tabla 4:

	Makrolon 2808 (Ejemplo comparativo)	Ejemplo 1 (ejemplo de la invención)
Espesor crítico (0,10 mm)	5,65 ± 0,05 mm	> 7,0 mm
Espesor crítico (0,25 mm)	6,75 ± 0,25 mm	> 7,0 mm

Se pudo demostrar que el espesor crítico es mayor para el material de acuerdo con la invención en comparación con

un material de policarbonato estándar. La muestra de policarbonato estándar muestra un espesor crítico de 5,65 mm para un radio de muesca de 0,1 mm, mientras que el material de la invención es todavía dúctil en este espesor (espesor crítico superior a 7,0 mm).

Distribución del dominio de siloxano:

5

Tabla 5:

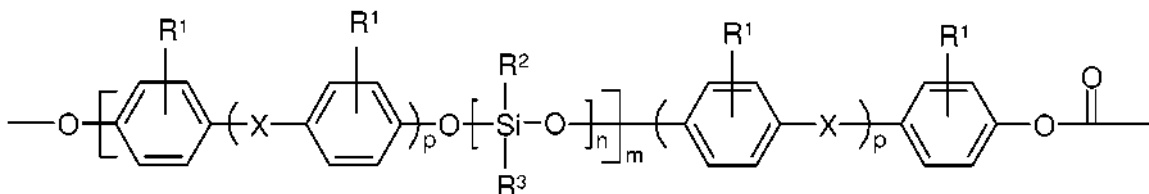
Tamaño del dominio de siloxano	Ejemplo 1 (de la invención)	Ejemplo 2 (de la invención)	L. EXL1414T (comparación)	L. EXL9330 (comparación)	Ejemplo 3 (comparación)
< 200 nm [%]	99,0	99,6	100	99,7	100
>200 nm [%]	1,0	0,4	0	0,3	0
>1 µm [%]	0,02	0,007	0	0	0
d min [nm]	11	11	11	11	11
d máx	45 µm	48 µm	80 nm	560 nm	130 nm
Dn10	19	19	12	14	14
Dn50	39	34	18	30	30
Dn90	77	53	30	70	51

Valor D_n90 = diámetro máximo de partícula para un porcentaje dado de partículas en la muestra que significa que el 90 % de las partículas están por debajo del valor dado en diámetro. Lo mismo se aplica para los valores D_n50 y D_n10 (con respecto al 50 % y al 10 %).
d min significa el diámetro del dominio de siloxano más pequeño.
d máx significa el diámetro del dominio de siloxano más grande.

REIVINDICACIONES

1. Un co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato derivado de un procedimiento de transesterificación continua en estado continuo que comprende

(a) bloques de polisiloxano de la fórmula (1)



(1)

5

en la que

R¹ es H, Cl, Br o alquilo C₁-C₄, preferentemente H o metilo, y, de forma especial y 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-C₁₂ u oxígeno, y, lo más preferentemente, isopropilideno,

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

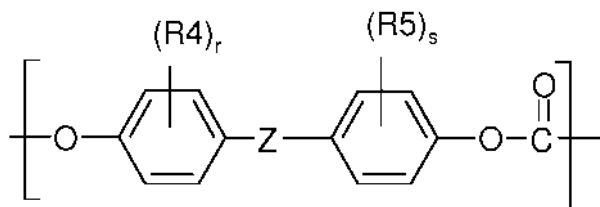
m es un número de 1 a 10, preferentemente de 1 a 6, especial y preferentemente de 2 a 5, y

p es 0 o 1

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

20

(B) y bloques de policarbonato que tienen unidades recurrentes de la fórmula (2)



(2)

en la que

Z es alquilideno de C₁ a C₈, S, SO₂ o un enlace sencillo,

R₄ y R₅ son mutua e independientemente un resto alquilo C₁ a C₁₈ sustituido o no sustituido, halógeno o H, preferentemente metilo, etilo, propilo, butilo, fenilo, Cl, Br, especial y preferentemente H;

25

y r y s son mutua e independientemente 0, 1 o 2;

en la que el co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato tiene una distribución del dominio de siloxano (diámetro de los dominios de siloxano) de 200 nm a 1 μm medido mediante microscopia de fuerza atómica y microscopia óptica que está en el intervalo de 0,01 %-2,5 %, en base al número total de dominios de siloxano.

30

2. El co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene una distribución del dominio de siloxano (diámetro de los dominios de siloxano) de 200 nm a 1 μm medido mediante microscopia de fuerza atómica y microscopia óptica que está en el intervalo de 0,01 %-1,5 %, en base al número total de dominios de siloxano.

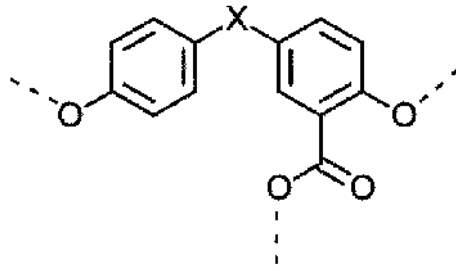
35

3. El co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que tiene un tamaño del dominio de siloxano (diámetro de los dominios de siloxano) de más de 200 nm, medido mediante microscopia de fuerza atómica y microscopia óptica, que está en el intervalo de 0,01 % - 1,5 %, en base al número total de dominios de siloxano y que contiene partículas (dominios de siloxano) que tienen un diámetro mayor que 1

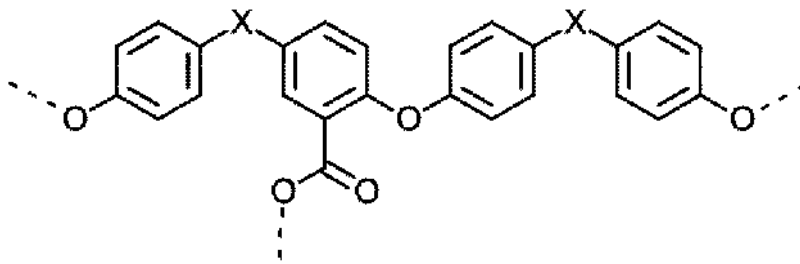
µm en una cantidad de 0,00001 % - 0,05 % en base al número total de dominios de siloxano.

4. El co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la distribución del dominio de siloxano (diámetro de los dominios de siloxano) de 200 nm a 1 µm medido mediante microscopia de fuerza atómica y microscopia óptica que está en el intervalo de 0,03 %-1,0 %, en base al número total de dominios de siloxano.
5. El co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que contiene dominios de siloxano que tienen un diámetro de al menos 1 µm.
6. El co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que contiene al menos una, preferentemente más de una, de las siguientes estructuras (I) a (IV):

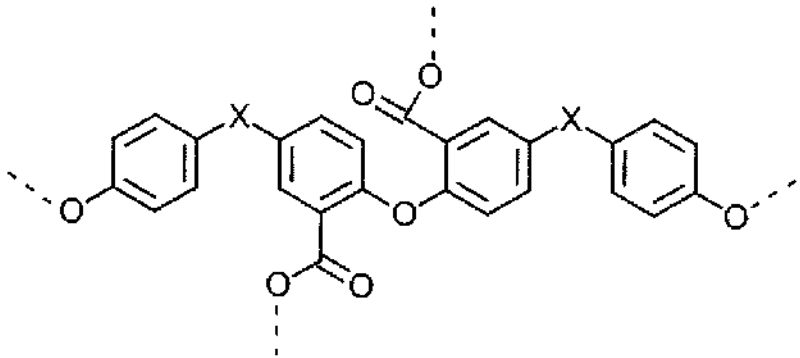
10



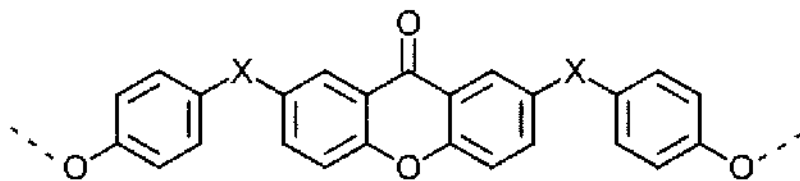
(I)



(II)



(III)

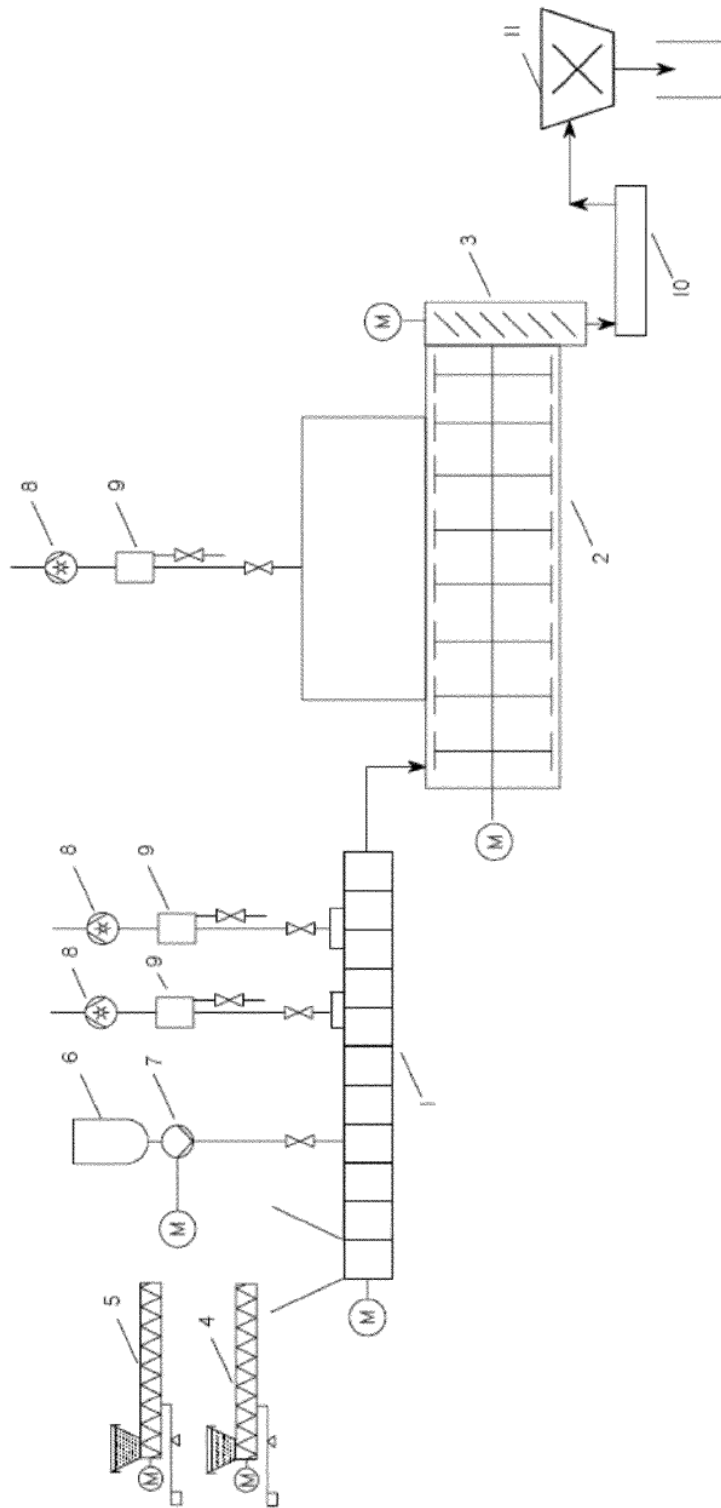


(IV)

en la 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, X es un enlace sencillo, alquilenos de C₁ a C₆, alquilideno de C₂ a C₅ o cicloalquilideno de C₅ a C₆, preferentemente un enlace sencillo o alquilenos C₁-C₄ y, de forma especial y preferentemente, isopropilideno, Los enlaces indicados por --- en las unidades estructurales (I) a (IV) son cada uno parte de un grupo carboxilato.
- 5
7. El co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de las unidades estructurales (I) a (IV) suma de 50 a 2000 ppm, preferentemente de 60 a 1500, más preferentemente de 70 a 1200 ppm y, de la forma más preferentemente de 80 a 850 ppm (determinado después de la hidrólisis, en base al co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato).
- 10
8. El co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** R¹ es H, p es 1 y X es isopropilideno.
9. El co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** R² y R³ son metilo.
- 15
10. El co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato de 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.
11. El co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene un contenido de sodio dentro del intervalo de 0,1 ppm a 1.000 ppm.
- 20
12. Uso del co-condensado de bloque de polisiloxano-policarbonato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, para la producción de productos moldeados.
13. Un producto moldeado o extrudido que comprende el co-condensado de polisiloxano-policarbonato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

Figura 1:



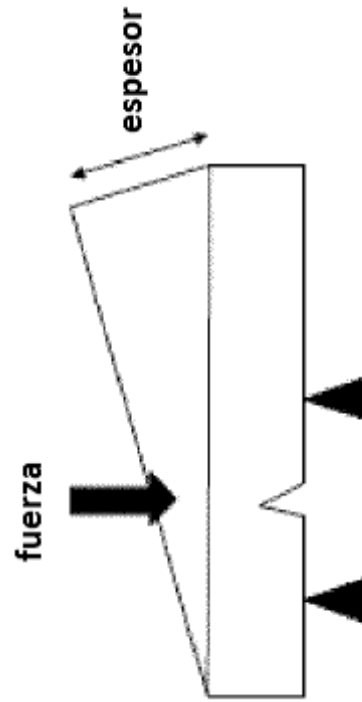


Figura 2: