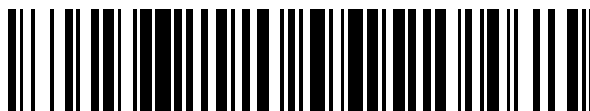


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 456 840**

51 Int. Cl.:

C08G 64/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2011** **E 11715888 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014** **EP 2561004**

54 Título: **Copolímero de policarbonato**

30 Prioridad:

22.04.2010 US 326765 P

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

23.04.2014

73 Titular/es:

**STYRON EUROPE GMBH (100.0%)
Bachtobelstrasse 3
8810 Horgen, CH**

72 Inventor/es:

**LAKEMAN, PASCAL E.R.E.J.;
JÜPTNER, GÜNTER A. y
KRUEGER, MARIANNE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 456 840 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

Copolímero de policarbonato

Campo de la invención

Esta invención pertenece al campo de los policarbonatos. En particular, se refiere a un (co)polímero de policarbonato que comprende residuos de un bisfenol etinilo y opcionalmente un fenol dihidroxilado, preferiblemente bisfenol-A, y a métodos para preparar el mismo.

Antecedentes de la invención

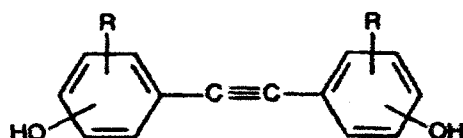
Históricamente, los sistemas retardantes de llama para policarbonato utilizan aditivos para proporcionar resistencia a la ignición y comportamiento antigoteo. Los retardantes de llama más comúnmente empleados son compuestos orgánicos de bromo, organofosfatos, componentes basados en siloxano, y sales de ácidos sulfónicos, que incluyen sales de perfluoroalquilsulfonato. La inhibición del goteo es proporcionada eficazmente por poli(tetrafluoroetileno), PTFE, y copolímeros de bloques de PTFE. Por desgracia, los derivados orgánicos de bromo están prohibidos como aditivos de etiqueta ecológica; los organofosfatos son más comunes, pero cada vez más inadecuados debido a aspectos medioambientales a los niveles requeridos para su eficacia, además plastifican el policarbonato reduciendo tanto la resistencia a la temperatura de uso continuo como la resistencia al impacto a niveles no prácticos; y el PTFE es inadecuado porque aumenta la sensibilidad a la entalla (disminuyendo así la resistencia al impacto) y debido a su cristalinidad y a la discordancia de índices de refracción con el policarbonato, que excluyen su uso en productos transparentes de alta calidad. Las sales de ácidos sulfónicos proporcionan propiedades retardantes de llama al policarbonato en muestras gruesas (3,2 milímetros) para policarbonato de flujo normal o bajo, pero para productos de flujo alto son ineficaces sin inhibidores de goteo.

Debido a las restricciones de la tecnología de retardantes de llama convencional, relacionadas también de manera no poco importante con consideraciones de reciclado, desecho o incineración, sería ventajoso tener un policarbonato resistente a la ignición con una mínima cantidad de aditivos retardantes de llama, que mantuviera también buenas propiedades y fuera transparente. Por tanto, existe una necesidad de policarbonatos que tengan retardo de llama inherente, en particular liberación de calor reducida, una mezcla deseable de propiedades de rendimiento, y preferiblemente, que mantengan la transparencia.

Compendio de la invención

La presente invención proporciona un policarbonato que comprende residuos de:

(i) uno o más bisfenol etinilo, que tiene la siguiente fórmula:



en donde los grupos hidroxilo en los anillos de fenilo pueden estar independientemente en las posiciones orto, meta o para, respectivamente, y R puede representar independientemente 1, 2, 3 o 4 sustituyentes que pueden ser independientemente cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo, arilo, o arilalquilo, alquiléter, óxido de nitrógeno, o grupos que contienen nitrógeno, respectivamente, preferiblemente R es independientemente hidrógeno, metilo, isopropilo, ciclohexano, fenilo, t-butilo, flúor, cloro, bromo, óxido de nitrógeno, o benzotriazolilo, y lo más preferiblemente el bisfenol etinilo es 1,2-bis(3-hidroxifenil)acetileno; 1,2-bis(4-hidroxifenil)acetileno; 1-(3-hidroxifenil),2-(4-hidroxifenil)acetileno; o mezclas de los mismos

y

(ii) opcionalmente uno o más fenol dihidroxilado, preferiblemente es bisfenol-A.

En una realización preferida de la presente invención, el bisfenol etinilo está presente en una cantidad de 0,1 a 100 por ciento en peso, preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 50 por ciento en peso, y el fenol dihidroxilado está presente en una cantidad de 99,9 a 0 por ciento en peso, preferiblemente en una cantidad de 99,9 a 50 por ciento en peso, en donde el tanto por ciento en peso está basado en el peso combinado total de (i) y (ii).

En otra realización preferida de la presente invención, la composición del copolímero de policarbonato descrita en la presente memoria anteriormente, (i) el bisfenol etinilo es 1,2-bis(3-hidroxifenil)acetileno; 1,2-bis(4-hidroxifenil)acetileno; o mezclas de los mismos, y está presente en una cantidad de 0,1 a 50 por ciento en peso, preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 10 por ciento en peso, y (ii) el fenol dihidroxilado es bisfenol-A y está presente en una cantidad de 99,9 a 50 por ciento en peso, preferiblemente está presente en una cantidad de 99,9 a

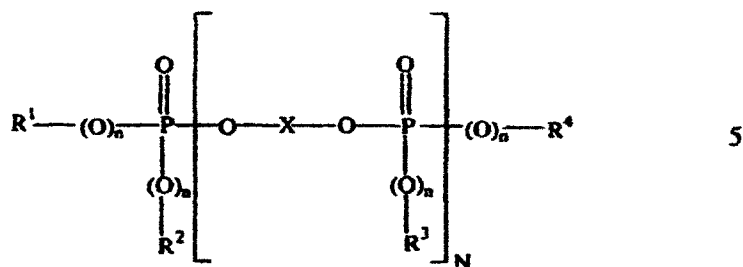
90 por ciento en peso, en donde el tanto por ciento en peso está basado en el peso combinado total de (i) y (ii).

5

En aún otra realización preferida el polímero de mezcla es un modificador del impacto, preferiblemente un polímero de estireno etileno butadieno, un polímero de estireno butadieno, un polímero de estireno etileno, o un polímero o copolímero de alfa-olefina.

10

15



en donde,

20

X denota un radical aromático mono- o polinuclear que tiene 6 a 30 átomos de C.

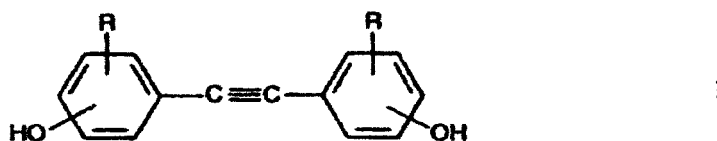
n , independientemente uno de otro, es 0 o 1, y

N representa valores de 0 a 30.

25

Otra realización de la presente invención es un artículo formado, lámina, película, espuma, laminado o fibra que comprende las composiciones de (co)polímeros de policarbonato descritas en la presente memoria anteriormente.

30



35

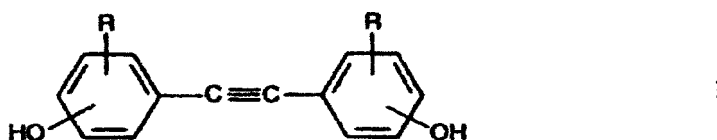
Descripción detallada de la invención

A menos que se indique de otro modo, "tanto por ciento en peso", en referencia a la composición de un policarbonato en esta memoria descriptiva, está basado en 100 por ciento en peso de las unidades repetitivas del residuo difenólico del policarbonato. Por ejemplo, "un policarbonato que comprende 90 por ciento en peso de bisfenol-A" se refiere a un policarbonato en el que 90 por ciento en peso de las unidades repetitivas son residuos derivados de bisfenol-A o su(s) correspondiente(s) derivado(s). Los derivados correspondientes incluyen, pero no se limitan a, oligómeros correspondientes de los difenoles; ésteres correspondientes del difenol y sus oligómeros; y los cloroformatos correspondientes del difenol y sus oligómeros.

Como se emplea en lo sucesivo, el término "resistente a la ignición" significa reducido o eliminado en la tendencia a encenderse cuando es expuesto a una llama de baja energía.

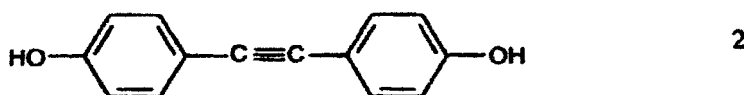
Como se emplea en lo sucesivo, el término "transparente" significa un tanto por ciento de turbidez máximo de 15 y un tanto por ciento de transmisión mínimo de 75.

La presente invención es un polímero de policarbonato que comprende uno o más bisfenol etinilo (el residuo del monómero se denomina a veces unidad Tolan), más preferiblemente la presente invención es un copolímero de policarbonato que comprende uno o más monómeros de bisfenol etinilo copolimerizado con uno o más fenol dihidroxilado. El monómero de bisfenol etinilo de la presente invención se conoce, y se puede preparar por varios procedimientos, por ejemplo véase: Li et al., *Org Proc Res & Dev*, 1997, 1, 325 a 332; Bunz et al., *Tetrahedron Lett*, 1999, 49, 2481 a 2484; y More et al., *Chem Lett*, 1995, 627 a 628. El comonómero de bisfenol etinilo de la presente invención se representa por la siguiente fórmula:

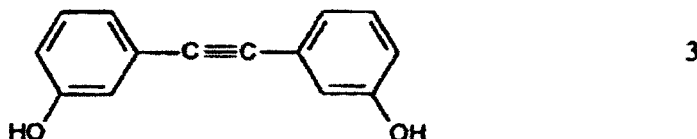


en donde los grupos hidroxilo en los anillos de fenilo pueden estar independientemente en las posiciones orto, meta o para, respectivamente, y R puede representar independientemente 1, 2, 3 o 4 sustituyentes que pueden ser independientemente cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo, arilo, o arilalquilo, alquiléter, óxido de nitrógeno, o grupos que contienen nitrógeno, respectivamente, preferiblemente R es independientemente hidrógeno, metilo, isopropilo, ciclohexano, fenilo, t-butilo, flúor, cloro, bromo, óxido de nitrógeno, o benzotriazolilo.

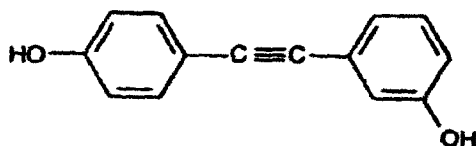
En una realización preferida, R es hidrógeno en todas las posiciones y ambos grupos hidroxilo están en las posiciones para en cada anillo de fenilo, 1,2-bis(4-hidroxifenil)acetileno:



En otra realización preferida, R es hidrógeno en todas las posiciones y ambos grupos hidroxilo están en las posiciones meta en cada anillo de fenilo, 1,2-bis(3-hidroxifenil)acetileno:



En aún otra realización preferida, R es hidrógeno en todas las posiciones en ambos anillos de fenilo y un hidroxilo está en la posición meta en un anillo de fenilo y el otro hidroxilo está en la posición para en el otro anillo de fenilo, 1-(3-hidroxifenil),2-(4-hidroxifenil)acetileno:



4

En aún otra realización preferida, el 1,2 bisfenol etinilo para uso en la presente invención es una mezcla de comonomeros de 1,2 bisfenol etinilo sustituidos en para (2) y meta (3).

La selección de la ubicación de la sustitución en el (los) anillo(s) de fenilo se puede usar para adaptar la temperatura de transición vítrea (T_g) del polímero final al objetivo deseado. Por ejemplo, el uso de 1,2 bisfenol etinilo sustituido en para dará un (co)polímero de policarbonato que tiene una T_g más alta en comparación con un (co)polímero de policarbonato preparado con 1,2 bisfenol etinilo sustituido en meta. Esta adaptación de la T_g del producto final permite el diseño de producto para aplicaciones de producto final específicas, por ejemplo, para una aplicación que requiera un rendimiento al calor superior se desea una T_g más alta, sin embargo, una aplicación que requiera una facilidad de procesamiento del polímero se beneficiaría de una T_g más baja.

Preferiblemente, la presente invención es un copolímero de policarbonato, preferiblemente un copolímero aleatorio de uno o más bisfenol etinilo con uno o más fenol dihidroxilado. Preferiblemente, el fenol dihidroxilado usado en la presente invención es 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (BPA). Opcionalmente, el copolímero de policarbonato puede estar comprendido además de otros residuos de compuestos de fenol dihidroxilado en una cantidad hasta aproximadamente 99,9 por ciento en peso de las unidades repetitivas en el policarbonato, reemplazando de este modo al bisfenol-A, de la presente invención en la cantidad total de compuestos de fenol dihidroxilado utilizada.

Ejemplos de tales compuestos incluyen los siguientes: resorcinol; 4-bromoresorcinol; hidroquinona; éter 4,4'-dihidroxibifenílico; 4,4'-tiodifenol; 1,6-dihidroxinaftaleno; 2,6-dihidroxinaftaleno; bis(4-hidroxifenil)metano; bis(4-hidroxifenil)difenilmetano; bis(4-hidroxifenil)-1-naftilmetano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)propano; 1,2-bis(4-hidroxifenil)etano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-feniletano; 1,1-bis(3-metil-4-hidroxifenil)-1-feniletano; 2-(4-hidroxifenil)-2-(3-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)isobutano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)decano; 1,1-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)ciclohexano; 1,1-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)ciclohexano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclododecano; 1,1-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)ciclododecano; trans-2,3-bis(4-hidroxifenil)-2-buteno; éter 4,4'-dihidroxi-3,3'-diclorodifenílico; éter 4,4'-dihidroxi-2,5'-dihidroxidifenílico; 2,2-bis(4-hidroxifenil)adamantano; α,α -bis(4-hidroxifenil)tolueno bis(4-hidroxifenil)acetónitrilo; 2,2-bis(3-metil-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(3-etil-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(3-n-propil-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(3-isopropil-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(3-sec-butil-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(3-t-butil-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(3-ciclohexil-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(3-alil-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(3-metoxi-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(2,3,5,6-tetrametil-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano; 2,2-bis(2,6-dibromo-3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano; α,α -bis(4-hidroxifenil)tolueno; $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -tetrametil- α,α -bis(4-hidroxifenil)-p-xileno; 1,1-dicloro-2,2-bis(4-hidroxifenil)etileno; 1,1-dibromo-2,2-bis(4-hidroxifenil)etileno; 1,1-dicloro-2,2-bis(5-fenoxi-4-hidroxifenil)etileno; 4,4'-dihidroxibenzofenona; 3,3-bis(4-hidroxifenil)-2-butanona; éter bis(4-hidroxifenílico) de 1,6-bis(4-hidroxifenil)-1,6-hexanodiona-etilenglicol; éter bis(4-hidroxifenílico); sulfuro de bis(4-hidroxifenilo); sulfóxido de bis(4-hidroxifenilo); bis(4-hidroxifenil)sulfona; bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)sulfona; 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno; 2,7-dihidroxipireno-6,6'-dihidroxi-3,3',3'-tetrametilespiro(bis)indano ("Bisfenol de espirobiindano"); 3,3-bis(4-hidroxifenil)ftalida; 2,6-dihidroxidibenzo-p-dioxina; 2,6-dihidroxiantreno-2,7-dihidroxifenoxatiina; 2,7-dihidroxi-9,10-dimetilfenazina; 3,6-dihidroxidibenzofurano; 3,6-dihidroxidibenzotiofeno; o 2,7-dihidroxicarbazol.

Los fenoles dihidroxilados se pueden usar solos o como mezclas de dos o más fenoles dihidroxilados. Ejemplos ilustrativos adicionales de fenoles dihidroxilados incluyen los hidrocarburos aromáticos sustituidos con dihidroxi descritos en la patente de EE.UU. 4.217.438.

En una realización de la presente invención, el policarbonato es un homopolímero de uno o más 1,2 bisfenol etinilo, representado preferiblemente por las fórmulas (1), (2), (3), o mezclas de los mismos.

En otra realización de la presente invención, el policarbonato es un copolímero que comprende uno o más 1,2 bisfenol etinilo copolimerizado con bisfenol-A y uno o más comonomero de fenol dihidroxilado distinto al bisfenol-A.

En otra realización de la presente invención, el policarbonato es un copolímero que comprende uno o más 1,2 bisfenol etinilo copolimerizado con uno o más comonomero de fenol dihidroxilado distinto al bisfenol-A, en otras palabras, el copolímero no comprendería ningún resto de bisfenol-A.

En la realización más preferida de la presente invención, el copolímero es un copolímero de carbonato que comprende 1,2 bisfenol etinilo copolimerizado con bisfenol-A.

El monómero de 1,2 difenol etinilo está presente en una cantidad de 0,1 a 100 por ciento en peso basado en el peso total de todo(s) el (los) monómero(s) fenólico(s) formador(es) del carbonato presente(s) en la mezcla de polimerización. Preferiblemente, el monómero de 1,2 difenol etinilo está presente en una cantidad igual a o mayor que aproximadamente 0,1 por ciento en peso, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 1 por ciento en peso, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 2 por ciento en peso, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 5 por ciento en peso, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 10 por ciento en peso, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 15 por ciento en peso, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 20 por ciento en peso, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 25 por ciento en peso, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 30 por ciento en peso, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 35 por ciento en peso, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 40 por ciento en peso, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 45 por ciento en peso, en donde el tanto por ciento en peso está basado en el peso total de todo(s) el (los) monómero(s) fenólico(s) formador(es) del carbonato presente(s) en la mezcla de polimerización.

Preferiblemente, el monómero de 1,2 difenol etinilo está presente en una cantidad igual a o menor que aproximadamente 100 por ciento en peso, basada en el peso total de todo(s) el (los) monómero(s) fenólico(s) formador(es) del carbonato presente(s) en la mezcla de polimerización, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 99 por ciento en peso, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 98 por ciento en peso, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 95 por ciento en peso, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 90 por ciento en peso, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 85 por ciento en peso, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 80 por ciento en peso, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 70 por ciento en peso, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 65 por ciento en peso, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 60 por ciento en peso, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 55 por ciento en peso, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 50 por ciento en peso, en donde el tanto por ciento en peso está basado en el peso total de todo(s) el (los) monómero(s) fenólico(s) formador(es) del carbonato presente(s) en la mezcla de polimerización.

El uno o más fenol dihidroxilado (distinto al monómero de 1,2 difenol etinilo) está presente (independientemente en las siguientes cantidades si hay más que un fenol dihidroxilado) en una cantidad de 0 a 99,9 por ciento en peso basada en el peso total de todos los monómeros fenólicos formadores del carbonato presentes en la mezcla de polimerización. Preferiblemente, el uno o más fenol dihidroxilado está presente independientemente en una cantidad igual a o mayor que aproximadamente 0,1 por ciento en peso, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 1 por ciento en peso, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 2 por ciento en peso, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 5 por ciento en peso, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 10 por ciento en peso, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 15 por ciento en peso, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 20 por ciento en peso, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 25 por ciento en peso, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 30 por ciento en peso, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 35 por ciento en peso, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 40 por ciento en peso, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 45 por ciento en peso, en donde el tanto por ciento en peso está basado en el peso total de todos los monómeros fenólicos formadores del carbonato presentes en la mezcla de polimerización.

Preferiblemente, el uno o más fenol dihidroxilado está presente independientemente en una cantidad igual a o menor que aproximadamente 99,9 por ciento en peso, basada en el peso total de todos los monómeros fenólicos formadores del carbonato presentes en la mezcla de polimerización, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 99 por ciento en peso, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 98 por ciento en peso, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 95 por ciento en peso, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 90 por ciento en peso, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 85 por ciento en peso, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 80 por ciento en peso, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 70 por ciento en peso, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 65 por ciento en peso, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 60 por ciento en peso, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 55 por ciento en peso, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 50 por ciento en peso, en donde el tanto por ciento en peso está basado en el peso total de todos los monómeros fenólicos formadores del carbonato presentes en la mezcla de reacción.

En los policarbonatos de la presente invención se pueden usar opcionalmente agentes de ramificación, y pueden comprender compuestos orgánicos polifuncionales que contienen al menos tres grupos funcionales que pueden ser hidroxilo, carboxilo, anhídrido carboxílico, haloformilo y mezclas que comprenden al menos uno de los anteriores. Los ejemplos específicos incluyen ácido trimelítico; anhídrido trimelítico; tris-(hidroxifenil)etano; isatin-bis-fenol; tris-fenol TC (1,3,5-tris((p-hidroxifenil)isopropil)-benceno); tris-fenol PA (4(4(1,1-bis-(p-hidroxifenil)-etil)- α,α -dimetilbencil)fenol); anhídrido 4-cloroformilftálico; ácido trimésico; ácido benzofenona-tetracarboxílico; y similares. Preferiblemente, el agente de ramificación es tris-hidroxifeniletano (THPE).

Si están presentes, los agentes de ramificación se pueden añadir en un nivel igual a o mayor que aproximadamente 0,01 por ciento en moles, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 0,05 por ciento en moles, y más preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 0,1 por ciento en moles en relación a la cantidad de fenol dihidroxilado. Los agentes de ramificación se pueden añadir en un nivel igual a o menor que aproximadamente 2 por

ciento en moles, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 1 por ciento en moles, y más preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 0,5 por ciento en moles en relación a la cantidad de fenol dihidroxilado.

En los policarbonatos de la presente invención se puede usar opcionalmente un agente de terminación. Los agentes de terminación adecuados incluyen compuestos de hidroxí aromáticos monovalentes, derivados de haloformiato de compuestos de hidroxí aromáticos monovalentes, ácidos carboxílicos monovalentes, derivados de haluro de ácidos carboxílicos monovalentes, y mezclas de los mismos. Los ejemplos de agentes de terminación incluyen, pero no se limitan a, fenol; p-terc-butilfenol; p-cumilfenol; carbonato de p-cumilfenol; ácido undecanoico; ácido láurico; ácido esteárico; cloroformiato de fenilo; cloroformiato de t-butilfenilo; cloroformiato de p-cumilo; cloroformiato de cromano; cloroformiato de octilfenilo, nonilfenilo; o una mezcla de los mismos. Si está presente, el agente de terminación está presente en una cantidad igual a o mayor que aproximadamente 1 por ciento en moles, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 2 por ciento en moles, y más preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 3 por ciento en moles, en relación al fenol dihidroxilado. Si está presente, el agente de terminación está presente en una cantidad igual a o menor que aproximadamente 10 por ciento en moles, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 8 por ciento en moles, y más preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 5 por ciento en moles en relación al fenol dihidroxilado.

Los copolímeros de policarbonato de la presente invención se pueden preparar por cualquier procedimiento de polimerización adecuado. Preferiblemente, los copolímeros de policarbonato de la presente invención se preparan por un procedimiento de polimerización interfacial. La polimerización interfacial es bien conocida; véanse por ejemplo los detalles proporcionados en las patentes de EE.UU. 3.028.365; 3.334.154; 3.275.601; 3.915.926; 3.030.331; 3.169.121; y 4.188.314, todas las cuales se incorporan en la presente memoria en su totalidad.

Aunque las condiciones de reacción de los procedimientos preparativos pueden variar, varios de los procedimientos preferidos implican típicamente disolver o dispersar el (co)monómero de bisfenol etinilo y opcionalmente el comonómero de fenol dihidroxilado, si está presente, en sosa o potasa cáustica acuosa, añadir la mezcla resultante a un medio disolvente inmiscible con el agua adecuado y poner en contacto los comonómeros con el precursor de carbonato, tal como fosgeno, en presencia de un catalizador adecuado tal como trietilamina y bajo condiciones de pH controladas, p.ej., 8-10. Los disolventes inmiscibles en agua más comúnmente usados incluyen cloruro de metileno, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, tolueno y similares.

Se puede emplear un catalizador para acelerar la velocidad de polimerización del reaccionante de fenol dihidroxilado con el precursor de carbonato. Los catalizadores representativos incluyen, pero no se limitan a, aminas terciarias tales como trietilamina, compuestos de fosfonio cuaternario, compuestos de amonio cuaternarios y similares. El procedimiento preferido para preparar las resinas de la presente invención comprende la reacción de fosgenación. La temperatura a la que tiene lugar la reacción de fosgenación puede variar desde menos de 0°C hasta aproximadamente 100°C. La reacción de fosgenación tiene lugar preferiblemente de temperatura ambiente (25°C a 80°C). Dado que la reacción es exotérmica, se puede usar la velocidad de adición del fosgeno para controlar la temperatura de reacción. La cantidad de fosgeno requerida dependerá generalmente de la cantidad de (co)monómero de bisfenol etinilo y opcionalmente la cantidad de comonómero de fenol dihidroxilado si está presente.

El grado deseado de polimerización depende de varios factores, tales como la mezcla eficaz de la emulsión, el contenido de álcali de la fase acuosa (p.ej., pH de la mezcla de reacción), la temperatura de reacción, los tiempos de residencia en diferentes partes de la secuencia del reactor, etc. Típicamente, la reacción de formación del policarbonato puede ser ejecutada a un pH de 8,5 a 14, y a una temperatura entre 0°C y 100°C, aunque usualmente no superior al punto de ebullición (corregido para la presión de operación) del disolvente usado. Frecuentemente, la reacción se ejecuta a una temperatura de 0°C a 95°C. El peso molecular deseado del policarbonato es dictado por la relación de monómero a terminador de cadena. Se añade típicamente un terminador de cadena con o después de la etapa de preparación del monómero, durante o después de la etapa de fosgenación o durante o después de las etapas de oligomerización y/o condensación.

La fase final del procedimiento interfacial comprende obtener el (co)polímero de policarbonato acabado. Tras completarse la polimerización, las fases orgánica y acuosa se separan para permitir la purificación de la fase orgánica y la recuperación del producto de policarbonato a partir de la misma. La fase orgánica se lava según se necesite con ácido diluido, agua y/o base diluida hasta que esté exenta de monómero sin reaccionar, compuestos químicos residuales del proceso tales como el catalizador de acoplamiento, y/o otros electrolitos. La recuperación del producto de (co)polímero de policarbonato se puede efectuar por secado por pulverización, desvolatilización con vapor, desvolatilización directa en un extrusor purgado, precipitación mediante el uso de un antidisolvente tal como tolueno, ciclohexano, heptano, metanol, hexanol o metiletilcetona, o combinaciones de los mismos.

Alternativamente, el (co)polímero de policarbonato se puede preparar haciendo reaccionar conjuntamente, en estado fundido, los monómeros difenólicos y un éster de carbonato de diarilo, tal como carbonato de difenilo, en presencia de un catalizador de transesterificación en un mezclador Banbury, extrusor de doble husillo o similares para formar una dispersión uniforme. El fenol monohidroxilado volátil se retira de los reaccionantes fundidos por destilación y el polímero es aislado como un residuo fundido.

En otra realización de la presente invención, un homopolímero y/o copolímero de policarbonato que comprende restos de 1,2 difenol etinilo se mezcla en estado fundido con uno o más homopolímeros y/o copolímeros de policarbonato que comprenden uno o más de los restos de fenol dihidroxilado enumerados en la presente memoria anteriormente.

- 5 En general, los pesos moleculares medios ponderales deseables para el (co)polímero de policarbonato de la presente invención son iguales a o mayores que aproximadamente 10.000 gramos por mol (g/mol), preferiblemente iguales a o mayores que aproximadamente 16.000 g/mol, más preferiblemente iguales a o mayores que aproximadamente 18.000 g/mol, más preferiblemente iguales a o mayores que aproximadamente 20.000 g/mol, más preferiblemente iguales a o mayores que aproximadamente 22.000 g/mol, e incluso más preferiblemente iguales a o mayores que aproximadamente 25.000 g/mol. Para obtener un polímero con niveles minimizados de geles y otros efectos beneficiosos, se ha encontrado que el peso molecular medio ponderal del (co)polímero de policarbonato de la presente invención debe ser igual a o menor que aproximadamente 100.000 g/mol, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 80.000 g/mol, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 60.000 g/mol, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 45.000 g/mol, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 40.000 g/mol, y más preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 35.000 g/mol. A menos que se indique de otro modo, se quiere aludir al peso molecular medio ponderal cuando se hace referencia al peso molecular.

- En otra realización, la composición del (co)polímero de carbonato de la presente invención comprende un (co)polímero de policarbonato que comprende restos de 1,2 difeniletinilo mezclados con uno o más polímero termoplástico adicional. Los polímeros termoplásticos de mezcla adecuados incluyen, pero no se limitan a, poliolefinas (PO) tales como homo- y copolímeros de polietileno, y homo- y copolímeros de propileno; elastómeros de poliolefina (POE), tales como polímeros de etileno sustancialmente lineales o uno o más polímeros de etileno lineales (S/LEP); poliésteres, tales como poli(tereftalato de etileno) (PET) y poli(tereftalato de butileno) (PBT); poli(sulfuros de fenileno) (PPS); polisulfano (PSU); poliacetales; poli(óxido (o éter) de fenileno) (PPO o PPE); poliamidas (PA); polímeros estirénicos, tales como poliestireno (PS), poliestireno de alto impacto (HIPS), copolímero de estireno y acrilonitrilo (SAN), copolímero de acrilonitrilo, estireno y éster acrílico (ASA), copolímero de acrilonitrilo, etileno-propileno, y estireno (AES), copolímero de estireno y anhídrido maleico (SMA), modificadores de impacto, por ejemplo caucho de butilo, caucho de polietileno clorado (CPE), caucho de polietileno clorosulfonado, un polímero o copolímero olefínico tal como copolímero de etileno/propileno (EP), copolímero de etileno/estireno (ES), copolímero de etileno, propileno y dieno (EPDM), terpolímero de estireno, etileno y butadieno, un polímero de estireno y butadieno, un polímero de estireno y etileno, un polímero o copolímero de alfa-olefina, copolímeros de bloques de estireno, etileno, butileno y estireno (SEBS), cauchos de tipo núcleo y corteza tales como metacrilato de metilo, butadieno y estireno (MBS); un copolímero de injerto que contiene silicio, preferiblemente un (co)polímero de injerto que contiene silicio que tiene una morfología de núcleo-corteza, que incluye una corteza injertada que contiene (met)acrilato de alquilo polimerizado y un núcleo de caucho compuesto que contiene componentes de poliorganosiloxano y poli(met)acrilato de alquilo, un elastómero termoplástico (TPE), un elastómero termoplástico de ingeniería (COPE), un elastómero termoplástico de ingeniería basado en uretano, un polímero de olefina funcional tal como (met)metacrilato de glicidilo (GMA), metacrilato de metilo (MMA), polímeros y copolímeros injertados de ácido acrílico (AA), una composición polimérica reciclada, un copolímero de bloques de olefinas (OBC), un polímero de cristal líquido, y mezclas de los mismos. Un polímero termoplástico muy preferible para mezclar con el (co)polímero de policarbonato de la presente invención son copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), que son típicamente injertos de estireno o estirenos sustituidos y acrilonitrilo o acrilonitrilos sustituidos en una cadena principal polimérica de dieno formada previamente (p.ej., polibutadieno o poliisopreno).

- 45 Cuando está presente más que un polímero de mezcla termoplástico, los polímeros de mezcla termoplásticos individuales pueden ser mezclados en estado fundido individualmente en la composición del (co)polímero de policarbonato de la presente invención, pueden ser mezclados previamente en fundido juntos y después añadidos a (mezclados en fundido en) la composición del (co)polímero de policarbonato de la presente invención, o dos o más pueden ser mezclados previamente en fundido con adicionales mezclados en fundido individualmente.

- 50 El estireno y estirenos sustituidos son monómeros aromáticos vinílicos que tienen uno o más grupos sustituyentes alquilo, alcoxilo, hidroxilo o halo unidos al anillo aromático, que incluyen, p.ej., α -metilestireno, p-metilestireno, viniltolueno, vinilxileno, trimetilestireno, butilestireno, cloroestireno, dicloroestireno, bromoestireno, p-hidroxiestireno, metoxiestireno y estructuras anulares aromáticas condensadas sustituidas con vinilo, tales como, p.ej., vinilnaftaleno, vinilantraceno, así como mezclas de monómeros aromáticos vinílicos.

- 55 Los acrilonitrilos son ejemplos de "monómeros de nitrilo etilénicamente insaturados" que son compuestos acíclicos que incluyen un único grupo nitrilo y un único sitio de insaturación etilénica por molécula. Otros monómeros de nitrilo etilénicamente insaturados incluyen, por ejemplo, metacrilonitrilo y α -cloroacrilonitrilo.

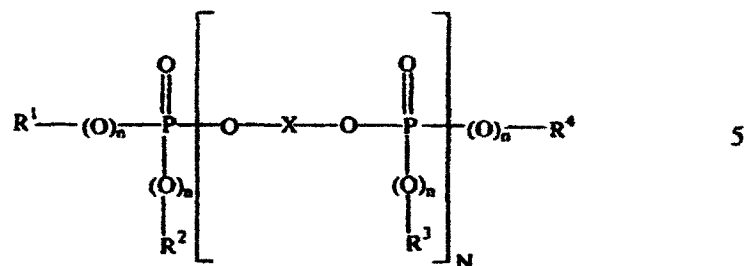
- 60 Los copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno adecuados se pueden producir por cualquier método conocido en la técnica. En una realización preferida de la presente invención, un ABS adecuado es un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno de injerto de alto caucho producido en un procedimiento que incluye una etapa de polimerización en emulsión. La frase "injerto de alto caucho" se refiere generalmente a resinas copoliméricas de injerto en donde al menos aproximadamente 30 por ciento en peso, preferiblemente al menos aproximadamente 45 por ciento en peso

de la fase polimérica rígida está enlazada químicamente o injertada a la fase sustrato elastomérica. Están disponibles en el mercado copolímeros de injerto de alto caucho de tipo ABS adecuados en, por ejemplo, GE Plastics, Inc. bajo el nombre comercial BLENDEX™, e incluyen los grados 131, 336, 338, 360 y 415. En otra realización preferida de la presente invención, un ABS adecuado es uno producido en un procedimiento que incluye una etapa de polimerización en masa, llamado ABS de masa. En aún otra realización de la presente invención, el ABS puede ser uno o más ABS polimerizados en emulsión y uno o más ABS polimerizados en masa.

El polímero termoplástico de mezcla, tal como copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, puede estar presente típicamente en una cantidad igual a o mayor que aproximadamente 3 partes en peso, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 5 partes en peso, y más preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 7 partes en peso, basado en el peso total de la composición. El polímero termoplástico de mezcla, tal como copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno, puede estar presente típicamente en una cantidad igual a o menor que aproximadamente 30 partes en peso, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 20 partes en peso, más preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 15 partes en peso, e incluso más preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 10 partes en peso, basado en el peso total de la composición.

Se pueden usar opcionalmente aditivos retardantes de llama en la presente invención en una cantidad igual a o mayor que aproximadamente 0,05 partes en peso, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 0,1 partes en peso, más preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 0,5 partes en peso, preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 1 partes en peso, más preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 2 partes en peso, y más preferiblemente igual a o mayor que aproximadamente 5 partes en peso, basada en el peso total de la composición. Los retardantes de llama se pueden usar opcionalmente en la presente invención en un intervalo igual a o menor que aproximadamente 30 partes en peso, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 20 partes en peso, preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 15 partes en peso, y más preferiblemente igual a o menor que aproximadamente 10 partes en peso, basado en el peso total de la composición.

Un aditivo retardante de llama preferido es uno o más compuestos de fósforo aromáticos que se representan por la siguiente fórmula:



en donde,

R¹, R², R³ y R⁴, independientemente unos de otros, denotan cada uno alquilo C₁ a C₈ opcionalmente halogenado, o cicloalquilo C₅ a C₆, arilo C₆ a C₂₀ o aralquilo C₇ a C₁₂, en cada caso opcionalmente sustituidos por alquilo y/o halógeno,

X denota un radical mono- o polinuclear que tiene 6 a 30 átomos de C,

n, independientemente uno de otro, es 0 o 1, y

N representa valores de 0 a 30.

Los compuestos de fósforo aromáticos preferidos son monofosfatos, por ejemplo fosfato de trifenilo (TPP); fosfatos oligoméricos, por ejemplo difosfato de resorcinol (RDP) o bisfenol-A-bis-(difenilfosfato) (BAPP); y mezclas de los mismos.

Otros retardantes de llama que se pueden incluir también en la composición de la presente invención conjuntamente con, o en lugar de, los compuestos de fósforo, son compuestos tales como agentes antigoteo, tales como polímero de politetrafluoroetileno (PTFE), un fluorotermoplast, o mezclas de los mismos; sales de ácidos sulfónicos; compuestos halogenados, preferiblemente compuestos bromados, y combinaciones de los mismos.

La composición de (co)polímero de policarbonato de la presente invención puede contener aditivos adicionales, tales como un pigmento o un colorante, un agente de pegajosidad, un agente liberador de moldes, un lubricante, una carga, un material reforzante, un agente difusor de la luz, etc. Tales aditivos opcionales son generalmente conocidos en la técnica. La cantidad de un pigmento o colorante es preferiblemente de 0,0001 a 5 por ciento en peso, si acaso estuviera presente. Los lubricantes y agentes de pegajosidad están presentes típicamente en una cantidad de 0,01 a 2 por ciento en peso. Los agentes liberadores de moldes preferidos son ésteres de ácidos grasos largos conocidos; su cantidad preferida es de 0,01 a 2 por ciento en peso. Las cargas preferidas son fibras de vidrio y/o talco, la

cantidad preferida es de 1 a 20 por ciento en peso. Los agentes difusores de la luz preferidos son dióxido de silicio (SiO_2), cauchos de núcleo/corteza, o combinaciones de los mismos, y están presentes típicamente en una cantidad de 0,1 a 10 por ciento en peso. Todos los porcentajes están basados en el peso de la composición de (co)polímero de policarbonato.

- 5 La composición polimérica de la presente invención también puede contener un estabilizante, tal como un antioxidante y/o un estabilizante UV. Son ejemplos de estabilizantes adecuados una molécula que contiene azufre, un fosfito, fenol impedido, hipofosfito, fosfonito y/o difosfonito, tal como difosfonito de tetrakis-(2,4-di-terc-butilfenil)bifenileno, sal de hidróxido, óxido metálico, un carbonato tal como carbonato de calcio, trihidróxido de aluminio, un fosfato tal como fosfato de sodio son los preferidos, etc. Están comprendidos preferiblemente uno o
10 más estabilizantes en la composición de (co)polímero de policarbonato independientemente en una cantidad de 0,01 a 5 por ciento, preferiblemente de 0,05 a 2 por ciento, en peso de la composición de (co)polímero de policarbonato.

- 15 Cuando se usa un polímero termoplástico de mezcla, el (co)polímero de policarbonato de la presente invención y el uno o más polímero termoplástico de mezcla se mezclan convenientemente fundiendo las resinas de partida junto con algo de cizallamiento aplicado. Un extrusor es un aparato adecuado para realizar la operación de mezcla. La mezcla puede ser procesada inmediatamente en estado fundido para formar un artículo específico si se desea, tal como una lámina, película o pieza moldeada. La mezcla también puede ser co-extruida en o entre láminas o películas de otros polímeros. También es posible formar la mezcla en partículas tales como gránulos para ser
20 procesados en estado fundido en una operación posterior.

- 25 Los (co)polímeros de policarbonato de la presente invención muestran una significativa mejora en la capacidad de formar carbonilla a temperaturas elevadas, por ejemplo temperaturas encontradas típicamente bajo condiciones suficientes para encender y quemar un polímero de policarbonato tradicional. No queriendo ceñirse a ninguna teoría en particular, los autores de la invención creen que bajo condiciones de quemado, la producción aumentada de carbonilla por los (co)polímeros de policarbonato de la presente invención da como resultado menos combustible disponible para encenderse y propagar la combustión. Este fenómeno es cuantificado por ensayos de inflamabilidad
30 con liberación de calor, en donde una liberación de calor mejorada (valores más bajos) equivale a propiedades de inflamabilidad mejoradas (es decir, menos proclives a encenderse, una vez encendidos posibilidad mejorada de autoextinguirse, una vez encendidos se queman menos, propagación de la llama reducida, y similares).

- Además, los (co)polímeros de policarbonato de la presente invención pueden cumplir o superar los requisitos de inflamabilidad de uso final sin necesidad de los compuestos retardantes de llama encontrados en las composiciones
35 de policarbonato resistentes a la ignición o retardantes de llama tradicionales. Por ejemplo, puede no haber necesidad de compuestos halogenados (bien como aditivos o bien hechos reaccionar en la cadena principal del polímero), específicamente compuestos orgánicos o inorgánicos clorados o bromados. Además, las composiciones de la presente invención pueden no requerir ningún compuesto de fósforo de tipo monomérico, oligomérico, aditivo o reactivo.

- 40 En virtud de su excelente tendencia a la formación de carbonilla y sus buenas propiedades mecánicas, físicas y térmicas, las composiciones de (co)polímeros de carbonato según la presente invención son adecuadas para la producción de artículos fabricados de muchas clases, en particular los sujetos a requisitos estrictos con respecto a las propiedades mecánicas, y especialmente que requieren buena resistencia al impacto y baja liberación de calor. Además, como resultado de cumplir los requisitos de inflamabilidad sin aditivos de halógeno y/o fósforo, los
45 (co)polímeros de policarbonato de la presente invención pueden ser transparentes.

- Las composiciones de (co)polímeros de carbonato según la presente invención son termoplásticas. Cuando son
50 ablandadas o fundidas por la aplicación de calor, las composiciones de (co)polímeros de policarbonato de esta invención pueden ser formadas o moldeadas en artículos fabricados usando técnicas convencionales, tales como moldeo por compresión, moldeo por inyección, moldeo por inyección asistido por gas, sobremoldeo con o sobre un sustrato no polimérico (por ejemplo metal) o polimérico (por ejemplo espuma) o combinaciones de los mismos, moldeo por inyección 2k, moldeo rotacional, calandrado, formación en vacío, termoformación, extrusión y/o moldeo por soplado, solos o en combinación. Las composiciones de (co)polímeros de policarbonato también pueden ser fabricadas, formadas, hiladas, o estiradas en películas, fibras, laminados multicapas, o extruidas en láminas y/o
55 perfiles. Los ejemplos de artículos fabricados que se pueden producir son: protectores cerrados de todas clases, por ejemplo para electrodomésticos tales como extractores de zumo, máquinas de café, mezcladores de alimentos, para equipos de oficina, tales como monitores, impresoras, copiadoras, o láminas de revestimiento para el sector de la construcción y componentes de automóviles. También se pueden usar en aplicaciones de ingeniería eléctrica, ya que tienen muy buenas propiedades eléctricas.

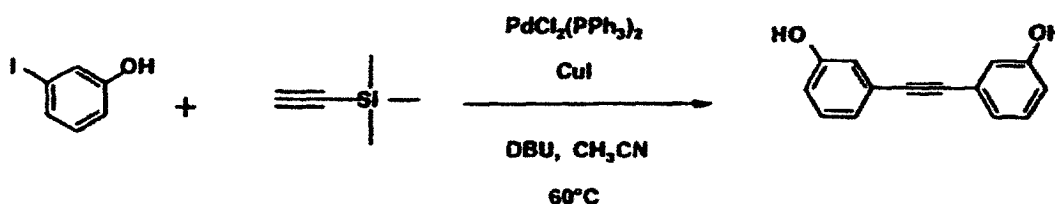
- Además, la presente invención proporciona artículos conformados, formados o moldeados que comprenden
60 los(co)polímeros de policarbonato de la presente invención. Tales composiciones de (co)polímeros de policarbonato descritas en la presente memoria se pueden usar para producir artículos fabricados o artículos conformados tales como: embellecedores interiores para vehículos ferroviarios, embellecedores interiores para vehículos grandes de transporte de pasajeros en general, más específicamente embellecedores interiores para aviones, aplicaciones interiores y exteriores para automóviles, protectores cerrados para dispositivos eléctricos que contienen pequeños transformadores, protectores cerrados para dispositivos de diseminación y transmisión de información, protectores

cerrados y revestimientos para fines médicos, dispositivos de masaje y protectores cerrados para los mismos, vehículos de juguete para niños, elementos laminares para paredes, protectores cerrados para equipos de seguridad, alerones traseros de coches, contenedores de transporte aislados térmicamente, aparatos para criar o cuidar animales pequeños, artículos para instalaciones sanitarias y de baño, rejillas para tapar aberturas de ventilación, artículos para casas de veraneo y cobertizos, y protectores cerrados para aplicaciones de jardín. Los artículos fabricados preferidos incluyen cubiertas o protectores cerrados tales como para: herramientas eléctricas, electrodomésticos, equipos electrónicos de consumo tales como TVs, VCRs, reproductores de DVD, aparatos para internet, libros electrónicos, etc., o cubiertas o protectores cerrados tales como para: equipos de tecnología de la información tales como teléfonos, ordenadores, monitores, máquinas de fax, cargadores de batería, escáneres, copiadoras, impresoras, ordenadores portátiles, monitores de pantalla plana, conectores y enchufes, cubiertas semitransparentes en edificación y construcción, tales como láminas multipared para techados, láminas de vidrio sólido grueso para sustitución, paneles de separación de compartimentos de oficina y no de oficina, ventanas de puertas interiores, ventanas para caravanas, aplicaciones desechables de alta temperatura, equipos para procesamiento de alimentos, aplicaciones para almacenamiento de alimentos, aplicaciones para almacenamiento de agua, y similares.

A fin de que los expertos en la técnica puedan poner en práctica mejor la presente invención, se dan los siguientes ejemplos a modo de ilustración y no a modo de limitación.

Ejemplos

La síntesis de 1,2-bis(3-hidroxifenil)acetileno se efectúa haciendo reaccionar m-yodofenol con trimetilsililacetileno de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



La reacción anterior se lleva a cabo como sigue:

Se añaden 280 partes de m-yodofenol a una mezcla de 0,25 por ciento en moles de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ y 0,9 por ciento en moles de CuI a una mezcla de 55 partes de trimetilsililacetileno (que se puede preparar según *Organic Syntheses, Coll. Vol. 8, p. 606 (1993); Vol. 65, p. 61 (1987)*) en 800 mililitros de disolvente de reacción que comprende la relación 1,5/2,5 volumen/volumen de acetonitrilo/1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{DBU}$) a 60°C . La mezcla de reacción se agita y se mantiene a reflujo durante 5 horas. Se obtienen 85 gramos de 1,2-bis(3-hidroxifenil)acetileno mediante recristalización y purificación según procedimientos convencionales. El producto es más que 98 por ciento puro por HPLC. La estructura se confirma por ^1H NMR, que cumple con la estructura indicada como producto en el esquema anterior.

La copolimerización de 1,2-bis(3-hidroxifenil)acetileno con bisfenol-A se realiza por un procedimiento interfacial en un reactor de un litro, bosquejado en la presente memoria más adelante. Los bisfenoles se disuelven en cáustico acuoso, se añade diclorometano como segunda fase, seguido de la etapa de fosgenación. En lugar de añadir fosgeno gaseoso a la reacción, por razones de seguridad se usa una disolución de carbonato de bis(triclorometilo) (denominado a veces trifosgeno). La reacción se finaliza por adición de trietilamina, que actúa como catalizador para el crecimiento rápido de cadenas. Después de la reacción completa de los grupos terminales reactivos, se separa el agua de proceso. Después la disolución del polímero se purifica mediante varios lavados ácidos con ácido clorhídrico y agua. Después de la retirada del diclorometano por evaporación, el polímero se seca a vacío a temperaturas elevadas.

Un reactor con camisa de un litro, con llave en el fondo, está equipado con un agitador, un condensador de reflujo, un termopar, una sonda de pH, y orificios de alimentación para los reactivos. La temperatura se controla mediante un baño de agua, inundando la camisa del reactor. Las siguientes disoluciones en diclorometano se llevan al reactor mediante bombas de alimentación: disolución de trifosgeno (100 mg/ml), disolución de p-terc-butilfenol (PTPB) (10 mg/ml), y disolución de trietilamina (TEA) (70 mg/ml). Un sistema adecuado de seguimiento del fosgeno está situado en el lugar.

El bisfenol-A y el 1,2-bis(3-hidroxifenil)acetileno se añaden al reactor. El reactor se inunda con nitrógeno, y se añaden 250 ml de cáustico acuoso 1,5 molar al reactor. Después de que se han disuelto completamente los sólidos, se añaden 100 ml de diclorometano y se enciende el agitador. El agitador se controla a una velocidad en la que la mezcla de dos fases tenga aspecto homogéneo, aproximadamente 250 revoluciones por minuto (RPM). Después, se bombean 133 ml de disolución de trifosgeno al reactor durante 40 minutos (velocidad: 3,325 ml/min). Después, en base a la longitud de cadena tenida como objetivo, la disolución de PTBP (terminador de cadenas) se bombea a la

reacción, típicamente en 5 minutos. Esto es seguido por la adición de 66,5 ml adicionales de disolución de trifosgeno durante 20 minutos (velocidad: 3,325 ml/min). Después de un tiempo de reacción de 10 minutos, la reacción de acoplamiento es iniciada mediante la adición de 30 ml de la disolución de TEA. Se deja tener lugar el acoplamiento durante 10 minutos, tiempo durante el cual el pH es controlado a un mínimo de 12,5 mediante la adición de cáustico 6 molar.

La mezcla de reacción se lleva a un embudo de separación. Después de la separación de las fases, la fase orgánica, más pesada, que comprende la disolución del polímero, se recoge. La fase acuosa, más ligera, se descarta. La fase orgánica se lava dos veces con 100 ml de ácido clorhídrico 5 molar, por mezcla y sedimentación en el embudo de separación antes de la separación. Después la fase orgánica se lava cuatro veces con 100 ml de agua pura. El diclorometano se retira por evaporación. El copolímero de policarbonato de la presente invención se seca durante una noche en una estufa a una temperatura entre 100°C y 150°C y a presión reducida (aproximadamente 1 kPa (10 mbar)).

Los Ejemplos Comparativos A y B son homopolímeros de policarbonato de bisfenol-A (Bis-A) que tienen una relación molar de monómero de fenol a terminador de 24 y 31, respectivamente. Los Ejemplos 1 y 2 son copolímeros de policarbonato de 1,2-bis(3-hidroxifenil)acetileno (Bis-Ace) y bisfenol-A que comprenden 27 por ciento en peso de 1,2-bis(3-hidroxifenil)acetileno, basado en el peso combinado del 1,2-bis(3-hidroxifenil)acetileno y monómero de bisfenol-A, y que tienen una relación molar de monómero de fenol a terminador de 24 y 31, respectivamente. Las cantidades de reaccionantes, condiciones de secado y caracterización del polímero producto resultante se proporcionan en la Tabla 1.

Especímenes para ensayo de propiedades mecánicas, térmicas e inflamabilidad que miden 3,2 mm de grosor son moldeados por inyección en una máquina de moldeo por inyección eléctrica de tipo Demag IntElect 80/370-310 con los siguientes parámetros: Perfil de cañón, boquilla a tolva: 290°C a 250°C; Temperatura del Molde: 80°C; y Tiempo de Ciclo: 57 segundos. Las propiedades enumeradas en la Tabla 1 se determinan por los siguientes métodos de ensayo:

“Mw”, “Mn” y “Mw/Mn” son peso molecular medio ponderal, peso molecular medio numérico, y distribución de pesos moleculares, respectivamente, y se determinan por cromatografía de permeación en gel (GPC), los valores se dan como gramos por mol (g/mol);

“T_g” es el punto de transición vítrea determinado usando calorimetría de barrido diferencial (DSC). Los experimentos DSC se realizan usando un TA Instrument modelo Q2000 DSC equipado con un sistema de enfriamiento refrigerado. Los datos se recogen usando el paquete informático Thermal Advantage for Q series (versión 2.7.0.380), y se reducen usando la versión 4.4A del paquete informático Universal Analysis 2000. El calorímetro se calibra para temperatura con Adamantano (Pf = -64,53 °C), n-Octadecano (Pf = 28,24 °C), Indio (Pf = 156,60 °C) y Cinc (Pf = 419,47 °C) a una velocidad de barrido de 10 °C/min. La señal de entalpía se calibra a partir del análisis del Indio (ΔH = 28,71 J/g). Se pesan muestras de aproximadamente 8-10 mg usando una balanza analítica Mettler. Se emplearon recipientes de Al de peso ligero (aprox. 25 mg). Los recipientes se pliegan por los bordes para mejorar el contacto muestra/recipiente, pero el sello no es hermético. Se emplea el siguiente perfil de temperatura:

Registro del método:

1: Equilibrar a 20,00°C

2: Isotérmico durante 2,00 min

3: Aumentar a 10,00°C/min hasta 300,00°C

4: Isotérmico durante 1,00 min

5: Aumentar a 10,00°C/min hasta 20,00°C

6: Isotérmico durante 2,00 min

7: Aumentar a 10,00°C/min hasta 200,00°C

8: Fin del método

La temperatura de ablandamiento “Vicat” se determina de acuerdo con ISO 306 a 120° por hora y 1 kg;

“T_m” es el módulo a la tracción determinado de acuerdo con ISO 527;

“F_m” es el módulo a la flexión determinado de acuerdo con ISO 178;

“UL-94” es el ensayo de inflamabilidad Standard 94 de Underwriters Laboratories, que se realiza en especímenes de ensayo de 3,2 milímetros (mm). Las clasificaciones son según el estándar;

“Carbonilla” se determina por análisis termogravimétrico (TGA) y se reporta en tanto por ciento basado en el peso inicial de la muestra. El TGA es un método dinámico en el que la pérdida de peso de una muestra se mide continuamente bien en función de la temperatura a una velocidad constante, o bien en función del tiempo a una temperatura constante. La retención del peso a 550°C se considera que es una medida apropiada del contenido de carbonilla que se forma de una muestra. Los experimentos TGA se realizan usando un TA Instruments modelo 2950 TGA que funciona en un controlador modelo 4400 con un flujo de gas de purga (N₂ o aire) de 60 ml/min. Los datos se recogen usando la versión 2.3 del paquete informático Thermal Solutions, y se reducen usando la versión 4.5A del paquete informático Universal Analysis 2000. Se pesan con exactitud muestras de 12 a 15 mg mediante la balanza de TGA calibrada y se ponen en un recipiente de Pt. El TGA se pone en marcha según los siguientes parámetros: velocidad de Barrido de Temperaturas 20°C/min; Temperatura de Ensayo Mínima: 25°C; y Temperatura de Ensayo Máxima 850°C; y

“HRR total”, “HRC”, y “T pico” son liberación de calor total, capacidad de liberación de calor y temperatura pico, respectivamente, y son propiedades de liberación de calor determinadas por Calorimetría de flujo de Combustión Pulsada (PCFC), y se evalúan en un instrumento en el FAA W.J. Hughes Technical Center, en el Aeropuerto Internacional de Atlantic City. Los procedimientos experimentales usados se basan en los procedimientos usados por el FAA, para detalles véase “Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter: A Tool To Assess Flame Retarded PC/ABS Material?”, Bernhard Scharrel, Kristen H. Pawlowski, y Richard E. Lyon, *Thermochimica Acta*, 462 (2007), 1-14, y patente de EE.UU. 6.464.391, incorporada en la presente memoria en su totalidad. Se carga 1 mg de muestra en un pequeño tubo de cuarzo y se coloca en el elemento de bobina de platino del pirotubo. Después, el pirotubo se coloca en el sistema después de un breve equilibrio. Las muestras se calientan a una velocidad de calentamiento programada de 5°C por segundo desde la temperatura ambiente hasta 1.200°C, y después se mantienen isotérmicamente durante 20 a 30 segundos a 1.200°C. El ajuste de temperatura de inicio para el pirotubo se toma que está 40 a 50°C por debajo del comienzo de la descomposición observado medido por TGA. La temperatura de interfaz está aproximadamente 5 a 10°C por debajo de la temperatura de comienzo detectada por TGA. El rendimiento de carbonilla del experimento se toma como la medida de la masa de la muestra antes y después del ensayo PCFC. El HRR, HRC y T pico se leen a partir de las curvas de liberación de calor resultantes.

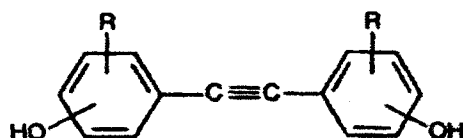
Tabla 1

Ejemplo Comparativo	A	B	1	2
Ejemplo				
Cantidades de reaccionantes				
Bis-A, g	34,2	34,2	24,4	24,4
Bis-Ace, g	-	-	9,03	9,03
PTBP, g	0,955	0,715	0,955	0,715
TEA, ml	2,75	2,75	2,75	2,75
Condiciones de reacción				
Secado, °C	150	150	100	150
Caracterización del polímero				
Mw, g/mol	18.750	29.090	18.850	24.840
Mn, g/mol	8.180	10.220	7.150	8.610
Mw/Mn	2,3	2,8	2,6	2,9
T _g , °C	145	150	130	132
Vicat, °C	150	155	131	133
T _m , MPa/m ²	2.250	2.310	2.210	2.550
F _m , MPa/m ²	2.230	2.175	2.185	2.560
Clasificación UL 94	V-2	V-2	V-0	V-0
Carbonilla bajo N ₂ , %	19	19,4	31,4	31,5
Carbonilla bajo aire, %	29	28	43	42
HRR total, kJ/g	21,3	21,3	15,4	14,9
HRC, J/g-K	485	561	382	340
T pico, °C	504	509	495	520

REIVINDICACIONES

1. Una composición de (co)polímero de policarbonato, que comprende residuos de:

(i) uno o más bisfenol etinilo que tiene la siguiente fórmula:



I

5 en donde los grupos hidroxilo en los anillos de fenilo pueden estar independientemente en las posiciones orto, meta o para, respectivamente, y R puede representar independientemente 1, 2, 3 ó 4 sustituyentes que pueden ser independientemente cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo, arilo, o arilalquilo, alquiléter, óxido de nitrógeno, o grupos que contienen nitrógeno, respectivamente

y

10 (ii) opcionalmente uno o más fenol dihidroxilado.

2. La composición de (co)polímero de policarbonato de la reivindicación 1, en donde R es independientemente hidrógeno, metilo, isopropilo, ciclohexano, fenilo, t-butilo, flúor, cloro, bromo, óxido de nitrógeno, o benzotriazolilo.

3. La composición de (co)polímero de policarbonato de la reivindicación 1, en donde

15 (i) el bisfenol etinilo es 1,2-bis(3-hidroxifenil)acetileno; 1,2-bis(4-hidroxifenil)acetileno; 1-(3-hidroxifenil),2-(4-hidroxifenil)acetileno; o mezclas de los mismos

y

(ii) el fenol dihidroxilado es bisfenol-A.

4. La composición de (co)polímero de policarbonato de la reivindicación 1, en donde

(i) el bisfenol etinilo está presente en una cantidad de 0,1 a 50 por ciento en peso

20 y

(ii) el fenol dihidroxilado está presente en una cantidad de 99,9 a 50 por ciento en peso, en donde el tanto por ciento en peso está basado en el peso combinado total de (i) y (ii).

5. La composición de (co)polímero de policarbonato de la reivindicación 1, en donde

25 (i) el bisfenol etinilo es 1,2-bis(3-hidroxifenil)acetileno; 1,2-bis(4-hidroxifenil)acetileno; o mezclas de los mismos, y está presente en una cantidad de 0,1 a 50 por ciento en peso

y

(ii) el fenol dihidroxilado es bisfenol-A y está presente en una cantidad de 99,9 a 50 por ciento en peso,

en donde el tanto por ciento en peso está basado en el peso combinado total de (i) y (ii).

30 6. La composición de (co)polímero de policarbonato de la reivindicación 1, que comprende además uno o más polímeros termoplásticos de mezcla.

7. La composición de (co)polímero de policarbonato de la reivindicación 6, en donde el polímero termoplástico de mezcla es un modificador del impacto.

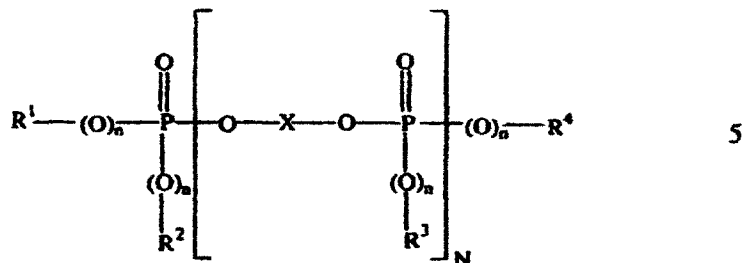
35 8. La composición de (co)polímero de policarbonato de la reivindicación 6, en donde el polímero termoplástico de mezcla es ABS polimerizado en masa, ABS polimerizado en emulsión, un polímero de propileno, un copolímero de propileno, o mezclas de los mismos.

9. La composición de (co)polímero de policarbonato de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además uno o más aditivos seleccionados de una carga, un material reforzante, un estabilizante, un pigmento, un colorante, un liberador de moldes, una sal de carbonato, fosfato o hidróxido, un óxido metálico, un lubricante, un agente difusor de la luz, o un agente antiestático.

10. La composición de (co)polímero de policarbonato de la reivindicación 9, en donde el material reforzante es fibra de vidrio o fibra de carbono.

11. La composición de (co)polímero de policarbonato de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende además uno o más de

- 5 (iv) un compuesto de fósforo aromático representado por la fórmula:



en donde,

10 R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , independientemente unos de otros, denotan cada uno alquilo C_1 a C_8 opcionalmente halogenado, o cicloalquilo C_5 a C_6 , arilo C_6 a C_{20} o aralquilo C_7 a C_{12} , en cada caso sustituidos opcionalmente por alquilo y/o halógeno,

X denota un radical aromático mono- o polinuclear que tiene 6 a 30 átomos de C,

n, independientemente uno de otro, es 0 o 1,

N representa valores de 0 a 30,

(v) un polímero de politetrafluoroetileno, un fluorotermoplast, o mezcla de los mismos,

15 o

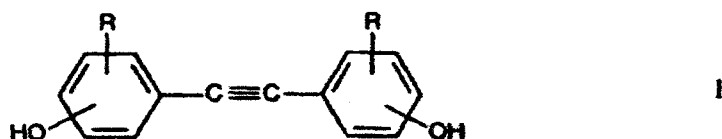
(vi) una sal de ácido sulfónico.

12. Un artículo formado, lámina, película, espuma, laminado o fibra que comprende la composición de (co)polímero de policarbonato de las reivindicaciones 1, 6 o 9.

13. Un método para preparar un (co)polímero de policarbonato, que comprende las etapas de:

20 (a) polimerizar

(i) uno o más bisfenol etinilo que tiene la siguiente fórmula:



25 en donde los grupos hidroxilo en los anillos de fenilo pueden estar independientemente en las posiciones orto, meta o para, respectivamente, y R puede representar independientemente 1, 2, 3 o 4 sustituyentes que pueden ser independientemente cada uno hidrógeno, halógeno, alquilo, arilo, o arilalquilo, alquiléter, óxido de nitrógeno, o grupos que contienen nitrógeno, respectivamente

con

(ii) opcionalmente uno o más fenol dihidroxilado

y

30 (b) aislar el (co)polímero de policarbonato resultante.

14. El método para preparar un (co)polímero de policarbonato de la reivindicación 13, en donde el procedimiento de polimerización es por un procedimiento de polimerización interfacial que comprende una reacción de fosgenación.