

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 933 516**

51 Int. Cl.:

C08L 83/10 (2006.01)

C08G 77/448 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2019** E 19166712 (0)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.09.2022** EP 3719077

54 Título: **Co-policarbonatos en bloque que contienen siloxano con un tamaño de dominio pequeño**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.02.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MEYER, ALEXANDER;
LIESENFELDER, ULRICH y
HUGGINS, JOHN

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 933 516 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-policarbonatos en bloque que contienen siloxano con un tamaño de dominio pequeño

La presente invención se refiere a los policondensados en bloque de polisiloxano-policarbonato (en adelante también denominados SiCoPC) que tienen un tamaño de dominio de siloxano pequeño. Los co-condensados en bloque se producen preferentemente en un proceso de transesterificación en fusión a partir de policarbonatos especiales y polisiloxanos con terminación hidroxilo. Más concretamente, la presente invención se refiere a los co-condensados en bloque de polisiloxano-policarbonato con compatibilizadores específicos. Además, la invención se refiere a la producción de dichos co-condensados en bloque mediante una extrusión reactiva. Los co-condensados en bloque de polisiloxano según la invención tienen una fina distribución de dominios de polisiloxano y se caracterizan por sus buenas propiedades mecánicas y su buena estabilidad de fusión.

Se sabe que los co-condensados en bloque de polisiloxano-policarbonato tienen buenas propiedades en términos de resistencia al impacto a baja temperatura o resistencia al impacto entallado a baja temperatura, resistencia química y resistencia a la intemperie, así como propiedades de envejecimiento y resistencia a la llama. En estas propiedades, son en parte superiores a los policarbonatos convencionales (por ejemplo, el homopolicarbonato a base de bisfenol A).

Estos co-condensados se producen industrialmente a partir de los monómeros, sobre todo mediante el proceso de límite de fase con fosgeno. Además, se conoce la preparación de estos co-condensados en bloque de polisiloxano-policarbonato mediante el proceso de transesterificación en fusión utilizando carbonato de difenilo. Estos procesos tienen la desventaja de que los equipos industriales utilizados para ello se emplean para producir policarbonato estándar y, por tanto, tienen un gran tamaño de planta. La producción de co-condensados especiales en bloque en estas plantas no suele ser económicamente viable debido al menor volumen de estos productos. Además, las materias primas necesarias para producir los co-condensados, como los polidimetilsiloxanos, pueden afectar negativamente a la planta, ya que pueden provocar la contaminación de la misma o de los circuitos de disolventes. Además, se necesitan materias primas como el fosgeno para la producción o requieren una gran demanda de energía, como en el proceso de transesterificación en fusión.

La preparación de co-condensados en bloque de polisiloxano-policarbonato mediante el proceso de límite de fase es conocida en la literatura y se describe, por ejemplo, en los documentos US-PS 3 189 662, US-PS 3 419 634, DE-OS 3 34 782 y EP 0 122 535 descrito.

La preparación de co-condensados en bloque de polisiloxano-policarbonato mediante el proceso de transesterificación en fusión a partir de bisfenol, carbonato de diarilo, polisiloxanos terminados en silanol y catalizador se describe en el documento US 5 227 449 descrito. Los telómeros de polifenilo o polidimetilsiloxano con grupos terminales de silanol se utilizan como compuestos de siloxano. Sin embargo, se sabe que dichos dimetilsiloxanos terminados en silanol, a diferencia de los difenilsiloxanos terminados en silanol, tienden a autocondensarse cada vez más en medios ácidos o básicos con la disminución de la longitud de la cadena, lo que dificulta la incorporación al copolímero resultante. Los siloxanos cíclicos que se forman en el proceso permanecen en el polímero y son extremadamente perjudiciales para las aplicaciones eléctricas/electrónicas.

En el documento US 5 504 177 se describe la preparación de un co-condensado en bloque de polisiloxano-policarbonato mediante transesterificación en fusión a partir de una silicona terminada en carbonato con bisfenol y carbonato de diarilo. Debido a la gran incompatibilidad de los siloxanos con el bisfenol y el carbonato de diarilo, no es posible, o es muy difícil, lograr una incorporación uniforme de los siloxanos en la matriz de policarbonato durante el proceso de transesterificación en fusión.

Una desventaja de todos estos procedimientos es el uso de disolventes orgánicos en al menos una etapa de la síntesis de los co-condensados en bloque de polisiloxano-policarbonato o el uso de fosgeno como materia prima o la calidad insuficiente del co-condensado. En particular, la síntesis de los co-condensados a partir de los monómeros es muy compleja tanto en el proceso de límite de fases como, sobre todo, en el proceso de transesterificación en fusión. Por ejemplo, en los procesos de fusión, hay que aplicar un bajo vacío y bajas temperaturas para evitar la evaporación y, por tanto, la eliminación de los monómeros. Sólo en las etapas posteriores de la reacción, en las que se han formado oligómeros de mayor masa molar, se pueden aplicar presiones más bajas y temperaturas más altas. Esto significa que la reacción debe llevarse a cabo en varias etapas y, por tanto, los tiempos de reacción son correspondientemente largos.

Para evitar las desventajas descritas anteriormente, también se han descrito procesos de extrusión reactiva para la producción de copolicarbonatos en bloque a base de siloxano. Esto se ha publicado, por ejemplo, en los documentos US 5414054 y US 5821321. Aquí, un policarbonato convencional se hace reaccionar con un polidimetilsiloxano especial en un proceso de extrusión reactiva. Sin embargo, la desventaja de este proceso es el uso de componentes especiales de silicona, que son muy caros. Además, en este proceso se utilizan catalizadores de transesterificación muy eficaces, que permiten la producción de los co-condensados en tiempos de permanencia cortos en una extrusora. Sin embargo, estos catalizadores de transesterificación permanecen en el producto y no pueden ser inactivados o sólo pueden ser inactivados insuficientemente. Por lo tanto, los cuerpos moldeados por inyección fabricados a partir de los

co-condensados producidos de esta manera presentan un comportamiento de envejecimiento inadecuado, en particular un comportamiento de envejecimiento térmico inadecuado. Así, el copolicarbonato en bloque resultante no es adecuado para aplicaciones de alta calidad. Este producto no tiene las propiedades correspondientes, como el comportamiento de envejecimiento y las propiedades mecánicas, en comparación con un copolicarbonato en bloque del proceso de límite de fase.

Otro problema en la preparación de co-condensados en bloque que contienen siloxano mediante el proceso de transesterificación en fusión a partir de policarbonatos y polidimetilsiloxanos es la alta concentración de los reactivos en la mezcla de reacción. En cambio, la concentración de los reactivos en el proceso de límite de fase es baja, ya que aquí se trabaja en solución y se supone que los monómeros, es decir, un bisfenol, también. El bisfenol se condensa así en solución diluida con el bloque de siloxano. En consecuencia, el tamaño del dominio en el proceso de transesterificación en fusión -si se suponen oligo o policarbonatos- es significativamente mayor que en comparación con un proceso en el que se trabaja en solución diluida y en el que se suponen los monómeros. En consecuencia, a menudo se producen defectos superficiales en los materiales correspondientes producidos en el proceso de transesterificación por fusión. Estas alteraciones de la superficie son una consecuencia directa del elevado tamaño del dominio.

El tamaño del dominio es típicamente inferior a 100 nm en el proceso de límite de fase. Esto permite obtener materiales translúcidos o incluso transparentes, ya que apenas hay dispersión de la luz debido al pequeño tamaño del dominio.

En principio, se conoce la producción de co-condensados en bloque que contienen siloxano con un bajo grado de turbidez. En el documento WO 2004016674 se prepara un precondensado a partir de un oligocarbonato y un siloxano mediante el proceso de límite de fase y luego se condensa en una segunda etapa con un bisfenol mediante el proceso de límite de fase.

En principio, se sabe que el tamaño de los dominios de siloxano en el co-condensado en bloque puede reducirse mediante aditivos. La adición de sustancias activas de límite de fase, como se describe, por ejemplo, en el documento DE19523000 sin embargo, no pueden utilizarse en el proceso según la invención, ya que no son compatibles con las altas temperaturas y los tiempos de permanencia relativamente largos asociados con el proceso de transesterificación en fusión. Por lo general, tampoco pueden utilizarse otros compatibilizadores debido a las altas temperaturas, ya que se degradan o dan lugar a un producto con poca estabilidad de fusión.

El documento US20070238846 describe los co-condensados en bloque de siloxano libres de turbidez que parten de bloques de siloxano con un peso molecular especialmente bajo. Estos co-condensados en bloque también se producen mediante el proceso de límite de fase.

El proceso de transesterificación en fusión tiene la desventaja de que, en principio, no se puede trabajar diluido y los reactivos están siempre muy concentrados. La experiencia ha demostrado que se forman dominios de siloxano con un tamaño entre 0,1 y 10 μm .

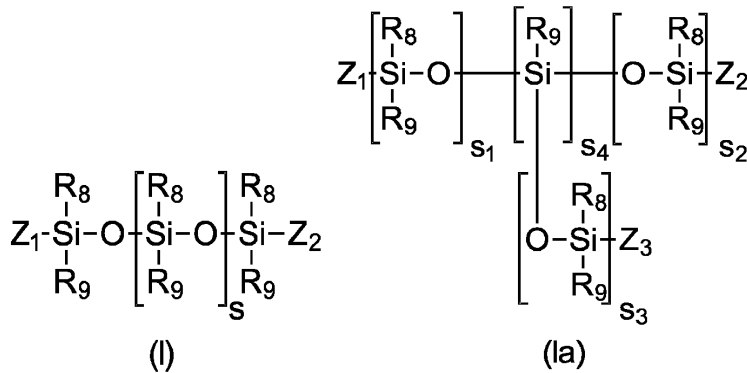
Un tamaño de dominio elevado tiene un efecto negativo en las propiedades de procesamiento. Los dominios grandes pueden dar lugar a la segregación, que puede manifestarse en forma de una estructura superficial no homogénea y que a veces da lugar a líneas de flujo y estrías. Dado que los grandes dominios son sensibles al cizallamiento, estos materiales también son difíciles de procesar mediante moldeo por inyección, por lo que sólo son posibles ventanas de procesamiento muy pequeñas. En algunos casos, es necesario trabajar a velocidades de inyección muy bajas, lo que a menudo no es deseable porque reduce el tiempo del ciclo.

En los procesos de transesterificación en fusión y especialmente en los llamados procesos de extrusión reactiva, existe en principio el riesgo de que los catalizadores permanezcan en el producto final, lo que puede conducir a la degradación del peso molecular durante el procesamiento posterior, como el moldeo por inyección. Esto puede manifestarse en defectos superficiales y, en general, en malas propiedades de procesamiento.

A partir del documento US6.284.824 B1 y WO 2017/042272 A1 se conocen siloxanos especiales que se utilizan en las composiciones de policarbonato para mejorar su resistencia a la llama. Dado que estos documentos no abordan los co-condensados en bloque de polisiloxano-policarbonato ni su preparación, no se puede dar ninguna enseñanza sobre cómo se comportan los siloxanos divulgados en la preparación de co-condensados en bloque de polisiloxano-policarbonato.

El documento US 10035884 B2 divulga co-condensados en bloque de polisiloxano-policarbonato con dominios de siloxano de tamaño definido, concretamente <200 nm.

En base al estado de la técnica descrito, la tarea consistía en eliminar al menos una desventaja del estado de la técnica. En particular, la presente invención se basó en la tarea de desarrollar un co-condensado en bloque de polisiloxano-policarbonato con un pequeño tamaño de dominio de siloxano, que al mismo tiempo tiene buenas propiedades mecánicas. El co-condensado en bloque debe producirse preferentemente en el proceso de transesterificación en fusión.



5 en la que Z₁, Z₂ y Z₃ representan cada uno, de forma independiente, metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, isobutilo, vinilo, propenilo, butenilo, alquilo C5 a C18, metacriloxipropilo; 2,3-epoxipropilo, monodicarbinol, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, epoxipropoxipropilo, feniletilo opcionalmente sustituido con alquilo o alcoxi, fenilisopropilo, 3-fenilpropilo o fenilo, hidroxilo, hidrógeno, cloro, flúor o CN,

R₈ y R₉ representan cada uno, de forma independiente, un grupo alifático o un grupo aromático, con la condición de que en la fórmula (I) o (Ia) al menos un R₈ representa un grupo alifático y al menos un R₉ representa un grupo aromático, y

s, s₁, s₂, s₃ y s₄ es un número natural entre 1 y 250,

- 10 (iii) opcionalmente, al menos otro polímero distinto del componente i), y
 (iv) opcionalmente, al menos un aditivo más.

15 Tal composición resulta preferentemente cuando se utiliza el procedimiento según la invención. Según el procedimiento de la invención, se obtiene un co-condensado en bloque de polisiloxano-policarbonato, que constituye así preferentemente el componente (i) de la composición según la invención. Si el proceso según la invención se lleva a cabo en presencia del componente C), éste permanece al menos en trazas en el producto, por lo que el producto inmediato del proceso puede ser la composición de policarbonato según la invención.

A continuación, se analizará primero el procedimiento según la invención. Sin embargo, no hace falta decir que estas descripciones son también más descriptivas de la composición de policarbonato según la invención por la razón indicada anteriormente.

20 El proceso según la invención comprende preferentemente, o es particularmente preferente, un proceso de policondensación. Se prefiere además que el proceso según la invención se lleve a cabo en un proceso de transesterificación en fusión. Preferentemente, el policarbonato A) se hace reaccionar con el (poli)siloxano terminado en hidroxilo B) y el componente C) en la masa fundida en una extrusora o reactor de alta viscosidad. Estos procesos también se conocen como procesos de extrusión reactiva.

25 El proceso de extrusión por fusión, así como el proceso de extrusión reactiva, son generalmente conocidos (por ejemplo US 5.227.449, US 5.504.177 y la literatura citada anteriormente).

La extrusora o reactor de fusión puede ser un reactor de un solo eje, un reactor de doble eje o un reactor de varios ejes, por ejemplo una extrusora de rodillos planetarios o una extrusora de anillo. Además, puede ser un reactor de amasado de gran volumen.

30 El proceso puede llevarse a cabo en un solo dispositivo, por ejemplo, una extrusora de doble tornillo, así como en dos etapas, es decir, una combinación de reactores. La combinación de reactores consiste preferentemente en un prerreactor -como una extrusora de doble tornillo- y un reactor de alta viscosidad.

35 Preferentemente, el proceso se lleva a cabo a temperaturas de 280 °C a 370 °C, preferentemente de 290 °C a 360 °C, más preferentemente de 300 °C a 350 °C y presiones de 0,001 mbar a 5 mbar preferentemente de 0,005 mbar a 4 mbar más preferentemente de 0,02 a 3 mbar y más preferentemente de 0,03 a 1 mbar preferentemente en presencia de un catalizador. El reactor es preferentemente una extrusora de un eje o de dos ejes, en particular preferentemente una extrusora de dos ejes corrotantes. La extrusora de doble husillo se caracteriza por tener varias zonas de vacío. La temperatura de procesamiento (temperatura de fusión) cuando se utiliza una extrusora de doble tornillo es preferentemente de 280 °C a 400 °C, preferentemente de 290 a 380 °C y la presión en la primera etapa es de 500 a 40 0,01 mbar, preferentemente de 200 a 0,1 mbar y en las siguientes etapas de vacío de 0,001 mbar a 50 mbar.

El proceso de extrusión reactiva puede llevarse a cabo en un proceso de dos etapas, en el que la combinación de reactores consiste preferentemente en una extrusora de doble tornillo o de un solo tornillo y un reactor de alta viscosidad, y los productos de escisión de bajo peso molecular resultantes se eliminan por evaporación al vacío. El

5 policarbonato se funde en la extrusora de doble tornillo o de un solo tornillo y se añaden los demás ingredientes, como los componentes de silicona y los catalizadores, si es necesario en forma de masterbatches. Además, aquí se produce la mezcla y la prerreacción de los componentes. A continuación, el precursor se introduce en el reactor de alta viscosidad, donde se hace reaccionar completamente al producto de policondensación en el vacío, con suministro
10 simultáneo de energía térmica y mecánica. Los productos volátiles de descomposición de bajo peso molecular y otros componentes de bajo peso molecular pueden ser retirados tanto en el prerreactor (extrusora de tornillo simple o doble) después del prerreactor y/o en el reactor de alta viscosidad. En una realización preferente, los componentes de bajo peso molecular se eliminan ya en el prerreactor bajo vacío. Preferentemente, esto se hace en dos etapas de vacío, la primera etapa de vacío preferentemente se opera a una presión absoluta de 10 a 800 mbar y especialmente preferentemente a una presión absoluta de 10 a 100 mbar, y la segunda etapa de vacío preferentemente se opera a una presión absoluta de 0,1 a 100 mbar y especialmente preferentemente a una presión absoluta de 0,2 a 5 mbar. La reacción en el reactor de alta viscosidad también se lleva a cabo bajo vacío. El vacío es de 0,001 mbar a 50 mbar, preferentemente de 0,005 mbar a 40 mbar, particularmente preferente de 0,02 a 30 mbar y más preferentemente de 0,03 a 5 mbar absolutos.

15 Según la invención, se utilizan aparatos como reactores de alta viscosidad que son adecuados para procesar masas altamente viscosas, que proporcionan un tiempo de residencia suficiente con una buena mezcla y que exponen la masa fundida al vacío requerido según la invención. En la literatura de patentes se describen numerosos aparatos que cumplen básicamente estos requisitos y que pueden utilizarse según la invención. Por ejemplo, los reactores según los documentos EP 460 466, 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 y aquellos de acuerdo con el documento EP 222 599.

20 Preferentemente, un reactor según el documento EP 460 466 se utiliza que es cinemáticamente autolimpiante y consta de dos o más ejes paralelos que giran en el mismo sentido o en sentidos opuestos, preferentemente en sentidos opuestos, en los que se encuentran discos desplazados axialmente, no necesariamente circulares, con rascadores distribuidos en su circunferencia, y una carcasa que los encierra. Este reactor/mezclador se caracteriza porque todas las superficies de los rascadores se limpian cinemáticamente, en el sentido de que, en particular en el caso de ejes de rotación igualmente rápida en cualquier sección radial a través del mezclador, todas las superficies orientadas hacia el exterior de los rascadores de un eje, si son limpiadas por la carcasa, son concéntricas al centro de rotación, pero que, por lo demás, tienen aproximadamente la misma distancia central que el radio de curvatura y son convexas y son
30 limpiadas por un eje adyacente o por sus rascadores, ya que, en particular en el caso de rotores que giran a la misma velocidad, todas las superficies orientadas hacia el interior de los rascadores de un eje en cualquier sección radial a través de la mezcladora tienen aproximadamente la misma distancia central que el radio de curvatura y son cóncavas y son limpiadas por los rascadores de otro eje adyacente. La masa fundida puede pasar por encima de otros elementos de mezcla para que se mezcle mejor. Por ejemplo, se puede utilizar un mezclador estático entre el prerreactor y el reactor de alta viscosidad.

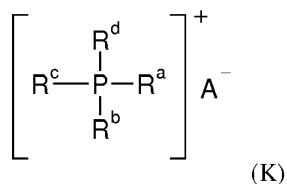
35 Se utiliza un tornillo de un eje, un tornillo de dos ejes o una bomba de engranajes para descargar los co-condensados reaccionados del reactor de alta viscosidad. Si es necesario, se añaden y se mezclan aditivos y/o agregados. Los áridos pueden mezclarse en la unidad de descarga o en un mezclador estático posterior. La masa fundida se moldea a través de una o varias boquillas y se tritura con un dispositivo de granulación de la técnica anterior.

40 Mediante el procedimiento según la invención, los correspondientes coacervados en bloque son obtenibles en tiempos de reacción cortos. El tiempo de reacción corto en este contexto significa el tiempo de reacción necesario para producir el policarbonato fundido de partida hasta la viscosidad objetivo con la incorporación del componente de siloxano. El tiempo de reacción es preferentemente inferior a 1/2 hora, más preferentemente inferior a 15 minutos y más preferentemente inferior a 7,5 minutos. En una realización particularmente preferente, el tiempo de reacción es inferior a 30, especialmente preferentemente inferior a 20 minutos.

45 El policarbonato a utilizar según la invención y el (poli)siloxano a utilizar según la invención pueden reaccionar mediante catalizadores. En principio, la reacción también puede llevarse a cabo sin catalizador, pero entonces habrá que aceptar temperaturas más altas y tiempos de permanencia más largos.

Los catalizadores adecuados para el proceso según la invención son, por ejemplo.

50 Catalizadores de amonio, como, por ejemplo, hidróxido de tetrametilamonio, acetato de tetrametilamonio, fluoruro de tetrametilamonio, tetrafenilboranato de tetrametilamonio, hidróxido de dimetilfenilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, tetrafenilboranato de cetiltrimetilamonio y fenolato de cetiltrimetilamonio. Los catalizadores de fosfonio de fórmula (K) son especialmente adecuados:



- 5 donde Ra, Rb, Rc y Rd pueden ser iguales o diferentes alquilos C1-C10, arilos C6-C14, arilalquilos C7-C15 o cicloalquilos C5-C6, preferentemente metilo o arilos C6-C14, particularmente preferentemente metilo o fenilo, y X- puede ser un anión como hidróxido, sulfato, bisulfato, bicarbonato, carbonato o un haluro, preferentemente cloruro, o un alquilato o arilato de fórmula -OR, donde R puede ser un arilo C6-C14, un arilalquilo C7-C15 o un cicloalquilo C5-C6, preferentemente fenilo.
- Los catalizadores particularmente preferentes son el cloruro de tetrafenilfosfonio, el hidróxido de tetrafenilfosfonio y el fenolato de tetrafenilfosfonio; muy particularmente preferente es el fenolato de tetrafenilfosfonio.
- 10 El catalizador se utiliza preferentemente en cantidades del 0,0001 al 1,0% en peso, preferentemente del 0,001 al 0,5% en peso, más preferentemente del 0,005 al 0,3% en peso, y más preferentemente del 0,01 al 0,15% en peso sobre la composición total.
- El catalizador puede utilizarse solo o como una mezcla de catalizadores y puede añadirse en sustancia o como solución, por ejemplo en agua o en fenol (por ejemplo como solución sólida con fenol).
- 15 Del mismo modo, se prefiere que el policarbonato y el (poli)siloxano reaccionen en presencia de una sal orgánica o inorgánica de un ácido débil que tenga un pKa en el intervalo de 3 a 7 (25 °). Esta sal también puede llamarse co-catalizador. Los ácidos débiles adecuados incluyen los ácidos carboxílicos, preferentemente los ácidos carboxílicos C2-C22, como el ácido acético, el ácido propanoico, el ácido oleico, el ácido esteárico, el ácido láurico, el ácido benzoico, el ácido 4-metoxibenzoico, el ácido 3-metilbenzoico, el ácido 4-terc-butilbenzoico, el ácido p-tolueno acético, el ácido 4-hidroxibenzoico y el ácido salicílico, ésteres parciales de ácidos policarboxílicos, como los monoésteres de ácido succínico, ésteres parciales de ácidos fosfóricos, como los ésteres fosfóricos mono o diorgánicos, ácidos carboxílicos alifáticos ramificados, como ácido 2,2-dimetilpropiónico, ácido 2,2-dimetilbutanoico, ácido 2,2-dimetilpentanoico y ácido 2-etilhexanoico.
- 20 Las sales orgánicas o inorgánicas adecuadas se seleccionan o derivan de carbonato de hidrógeno, carbonato de hidrógeno de potasio, carbonato de hidrógeno de litio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de litio, acetato de sodio, Acetato de potasio, acetato de litio, estearato de sodio, estearato de potasio, estearato de litio, oleato de sodio, oleato de potasio, oleato de litio, benzoato de sodio, benzoato de potasio, benzoato de litio, sales disódicas, dipotásicas y dilíticas de bisfenol A. Además, las sales pueden incluir el hidrogenocarbonato de calcio, el hidrogenocarbonato de bario, el hidrogenocarbonato de magnesio, el hidrogenocarbonato de estroncio, el carbonato de calcio, el carbonato de bario, el carbonato de magnesio, el carbonato de estroncio, el acetato de calcio, el acetato de bario, el acetato de magnesio, el acetato de estroncio, el estearato de calcio, el estearato de bario, el estearato de magnesio, el estearato de estroncio y los oleatos correspondientes. Las sales pueden utilizarse solas o en cualquier mezcla.
- 25 De manera particularmente preferente, la sal se selecciona del grupo que consiste en sales de metales alcalinos y sales de fosfonio de ácidos carboxílicos. En otra realización preferente, la sal orgánica o inorgánica se deriva de un ácido carboxílico.
- 30 Las sales orgánicas o inorgánicas se utilizan preferentemente en cantidades de 0,5 a 1000 ppm, más preferentemente de 1 a 100 ppm, y más preferentemente de 1 a 10 ppm, en base al peso total del siloxano y la sal orgánica o inorgánica. Preferentemente, las sales orgánicas o inorgánicas se utilizan en una cantidad de 0,0005 a 5 mmol/kg, más preferentemente de 0,001 a 1 mmol/kg y más preferentemente de 0,001 a 0,5 mmol/kg, en base al peso total del siloxano, el policarbonato y la sal orgánica o inorgánica.
- 35 En una realización preferente, la sal orgánica o inorgánica es una sal de sodio, preferentemente una sal de sodio de un ácido carboxílico. Aquí se utiliza preferentemente en una cantidad tal que el contenido de sodio en el co-condensado en bloque de polisiloxano-policarbonato resultante está en el intervalo de 0,1 ppm a 1000 ppm, preferentemente de 0,2 a 100 ppm, más preferentemente de 0,3 a 10 ppm y especialmente preferentemente de 0,4 a 5 ppm, basado en el peso total del co-condensado en bloque de polisiloxano-policarbonato a formar. El contenido de sodio del co-condensado puede determinarse, por ejemplo, mediante espectroscopia de absorción atómica.
- 40 La sal orgánica o inorgánica puede utilizarse sola o en cualquier mezcla. Puede añadirse como sólido o en solución. En una realización preferente, la sal orgánica o inorgánica se añade en forma de una mezcla que comprende el siloxano y la sal orgánica o inorgánica.
- 45 Los catalizadores adecuados para el proceso según la invención son los mencionados anteriormente, que pueden introducirse en la reacción mediante un masterbatch con un policarbonato adecuado, en particular el policarbonato según la invención descrito anteriormente, o pueden añadirse por separado o adicionalmente.
- 50 Los catalizadores pueden utilizarse solos o en una mezcla y pueden añadirse en sustancia o como solución, por ejemplo en agua o en fenol.
- 55 Preferentemente, el catalizador se añade en forma pura, como mezcla o en el masterbatch en el prerreactor, preferentemente en una extrusora de doble tornillo.

Componente A)

Los policarbonatos en el sentido de la presente invención son los homopolicarbonatos, así como los copolicarbonatos y las mezclas de policarbonatos. Los policarbonatos pueden ser lineales o ramificados de forma conocida. Los policarbonatos pueden producirse de manera conocida mediante el proceso de transesterificación en fusión o el proceso de límite de fase.

Para la preparación del policondensado en bloque de polisiloxano-policarbonato según la invención, se utilizan preferentemente policarbonatos con pesos moleculares de 8.000 a 28.000 g/mol, particularmente preferentes de 10.000 a 27.000 g/mol y especialmente preferentes de 12.000 a 26.500 g/mol. Preferentemente, estos policarbonatos tienen un contenido de grupo fenólico OH de 250 ppm a 2500 ppm, preferentemente de 500 a 2000, y más preferentemente de 1000 a 1800 ppm. Los grupos fenólicos OH se determinan preferentemente por espectroscopia IR.

El procedimiento utilizado para la determinación de las masas molares indicadas para el policarbonato, el componente de siloxano o el policondensado en bloque de polisiloxano-policarbonato en el contexto de la invención es el procedimiento No. 2301-0257502-09D de Currenta GmbH & Co. OHG, que puede solicitarse a Currenta en cualquier momento.

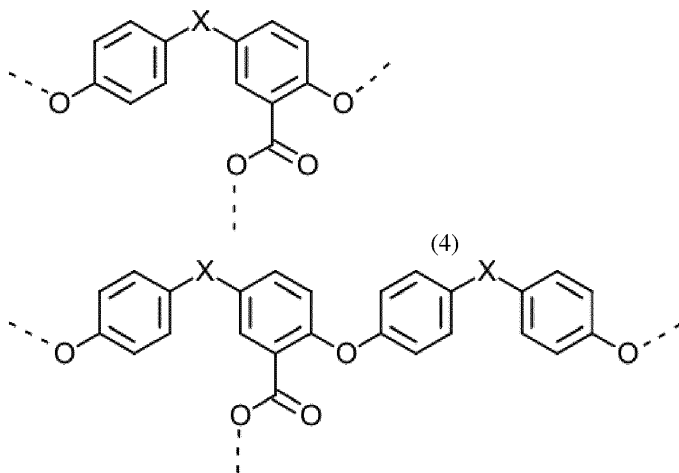
Además, se prefiere que se utilicen policarbonatos con viscosidades de solución relativas de 1,10 a 1,285 para preparar el policondensado en bloque de polisiloxano-policarbonato de la invención. La viscosidad relativa de la solución (η_{rel} ; también denominada eta rel) se determina preferentemente en diclorometano a una concentración de 5 g/l a 25 °C utilizando un viscosímetro Ubbelohde.

Los difenoles preferentes para la preparación de los policarbonatos son 4,4'-dihidroxi-difenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenilo)-1-fenilpropano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-fenil-etano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3-metil, 4-hidroxifenil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,3-bis-[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno (bisfenol M), 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)metano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano, Bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfona, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,3-bis-[2-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-propil]-benceno, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

Los difenoles particularmente preferentes son 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (BPA), hidroquinona, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y 2,2-bis-(3-metil, 4-hidroxifenil)propano.

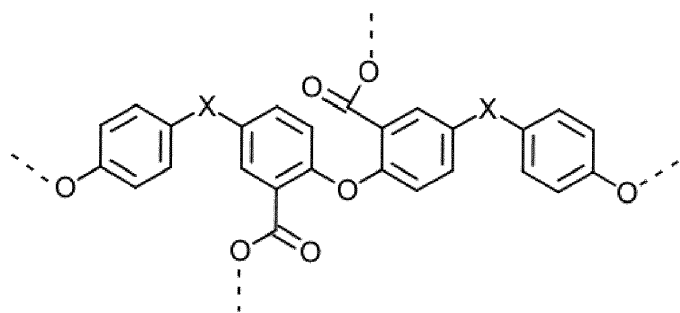
En particular, se utilizan policarbonatos a base de bisfenol A. Muy preferentemente, estos policarbonatos contienen fenol como grupo terminal. Los policarbonatos producidos por el proceso de transesterificación en fusión son particularmente adecuados para la producción de co-condensados en bloque según la invención.

Si se utiliza el proceso de extrusión reactiva para producir los co-condensados en bloque, en una realización preferente se utilizan policarbonatos que contienen ciertas estructuras de reordenación. Los policarbonatos a utilizar en esta realización contienen al menos una, preferentemente varias, de las siguientes estructuras (4) a (7):

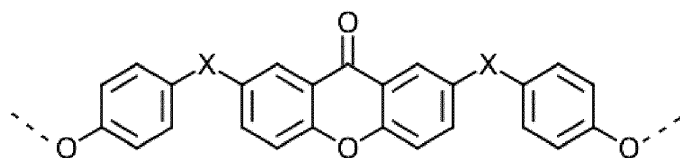


(5)

35



(6)

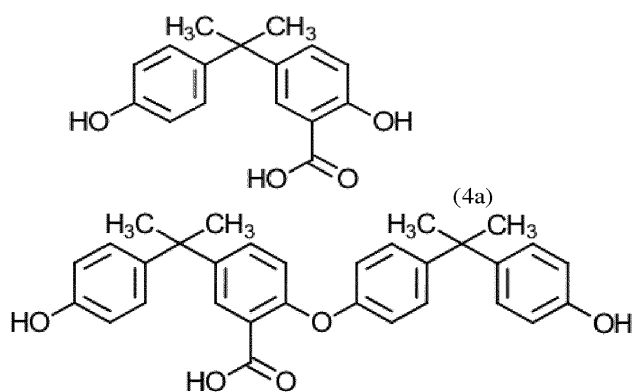


(7)

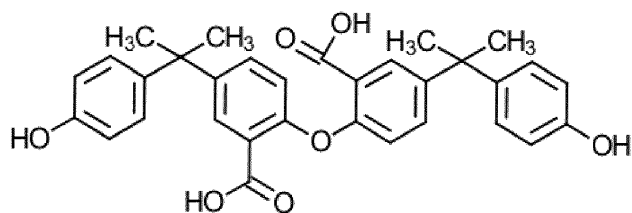
5 en la que los anillos de fenilo, independientemente entre sí, pueden estar mono o disustituidos por alquilo C1 - C8, halógeno, preferentemente alquilo C1 a C4, particularmente preferente por metilo, y X representa un enlace simple, alquileno C1 a C6, alquilideno C2 a C5 o cicloalquilideno C5 a C6, preferentemente un enlace simple o un alquileno C1 a C4 y, en particular, preferentemente isopropilideno, estando la cantidad de las unidades estructurales (4) a (7) en total (determinada después de la saponificación) generalmente en el intervalo de 50 a 1000 ppm, preferentemente en el intervalo de 80 a 850 ppm.

10 Además, se prefieren los policarbonatos que llevan fenol como grupo final (policarbonato fenil-terminado). El terc-butilfenol y el cumilfenol son otros posibles grupos finales.

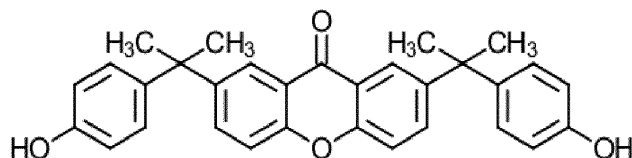
15 Para determinar la cantidad de las estructuras de reordenación, el policarbonato respectivo se somete a una saponificación total para formar los correspondientes productos de degradación de las fórmulas (4a) a (7a), cuya cantidad se determina por HPLC (Esto puede hacerse, por ejemplo, como sigue: La muestra de policarbonato se saponifica mediante metilato de sodio a reflujo. La solución correspondiente se acidifica y se concentra hasta la sequedad. El residuo de secado se disuelve en acetonitrilo y los compuestos fenólicos de fórmula (1a) a (4a) se determinan por HPLC con detección UV)



(5a)



(6a)



(7a)

Preferentemente, la cantidad del compuesto de fórmula (4a) liberada en este proceso es de 20 a 800 ppm más preferentemente de 25 a 700 ppm y especialmente preferentemente de 30 a 500 ppm.

- 5 Preferentemente, la cantidad del compuesto de fórmula (5a) liberada en el proceso es de 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.

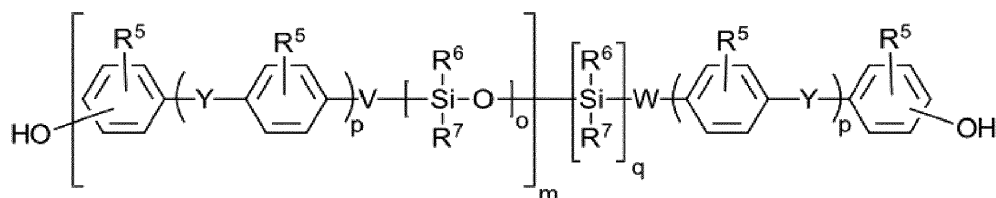
- 10 Preferentemente, la cantidad del compuesto de fórmula (6a) liberada en este proceso es de 0 (es decir, por debajo del límite de detección de 10 ppm) a 800 ppm más preferentemente de 10 a 700 ppm y particularmente preferentemente de 20 a 600 ppm y más preferentemente de 30 a 350 ppm.

Preferentemente, la cantidad de compuesto de fórmula (7a) liberada en este proceso es de 0 (es decir, por debajo del límite de detección de 10 ppm) a 300 ppm, preferentemente de 5 a 250 ppm y más preferentemente de 10 a 200 ppm.

La producción de estos policarbonatos que contienen las estructuras de reordenación mencionadas se describe, por ejemplo, en el documento DE 102008019503 descrito.

15 **Componente B)**

El componente B es preferentemente un (poli)siloxano terminado en hidroxiarilo de fórmula (1)



(1)

En la fórmula general (1), R⁵ representa hidrógeno o alquilo C1 a C4, alcoxi C1 a C4, preferentemente hidrógeno o metilo, metiloxi, particularmente preferentemente hidrógeno.

- 20 R⁶ y R⁷ independientemente uno del otro, representan arilo, preferentemente fenilo, alquilo C1 a C4, preferentemente metilo, en particular metilo.

- 25 Y representa un enlace simple, -CO-, -O-, alquileno C₁ a C₅, alquilideno C₂ a C_s o un radical de cicloalquilideno C₅ a C₆ que puede ser mono o polisustituido con alquilo C₁ a C₄, preferentemente un enlace simple, -O-, isopropilideno o un radical de cicloalquilideno C₅ a C₆ que puede ser mono o polisustituido con alquilo C₁ a C₄, y en particular isopropilideno.

V es oxígeno, alquileno C₂-C₆ o alquilideno C₃ a C₆, preferentemente oxígeno o alquileno C₃.

Cuando q = 0, W representa un enlace simple.

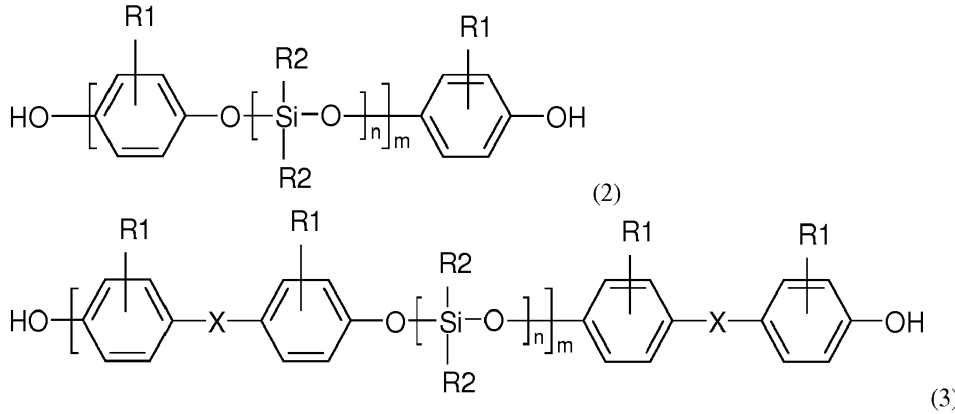
Cuando q = 1, W representa oxígeno, alquileno C₂ a C₆ o alquilideno C₃ a C₆, preferentemente oxígeno o alquileno C₃.

- 30 p o q significan cada uno independientemente 0 o 1.

o representa un número medio de unidades de repetición de 10 a 400, preferentemente de 10 a 100, más preferentemente de 15 a 50.

m representa uno para un número medio de unidades de repetición de 1 a 10, preferentemente de 1 a 6, particularmente preferentemente de 1,5 a 5.

5 Son particularmente preferentes los (poli)siloxanos de las fórmulas (2) y (3)



en la que R1 es hidrógeno, alquilo C1-C4, preferentemente hidrógeno o metilo, y más preferentemente hidrógeno,

R2 de forma independiente para el arilo o el alquilo, preferentemente para el metilo,

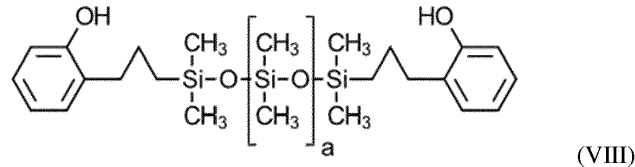
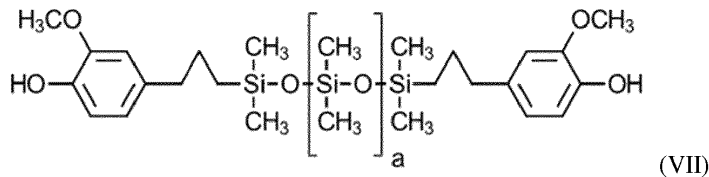
10 X es un enlace simple, -SO₂-, -CO-, -O-, -S-, alquileno C1 a C6, alquilideno C2 a C5 o arileno C6 a C12, que opcionalmente puede fusionarse con otros anillos aromáticos que contengan heteroátomos,

X es preferentemente un enlace simple, alquileno C1 a C5, alquilideno C2 a C5, cicloalquilideno C5 a C12, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, más preferentemente X es un enlace simple, isopropilideno, cicloalquilideno C5 a C12 u oxígeno, y más preferentemente isopropilideno,

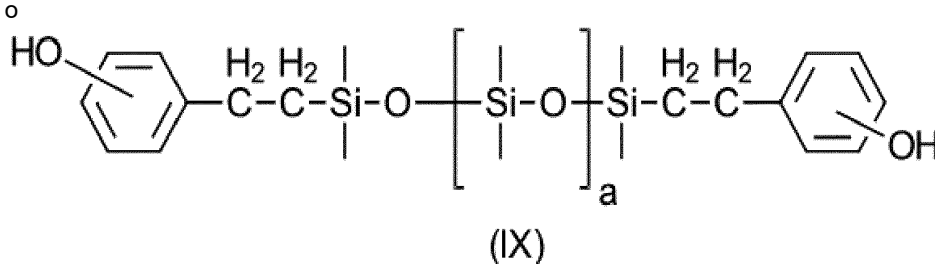
15 n significa un número medio de 10 a 400, preferentemente 10 y 100, en particular preferentemente 15 a 50, y

m es un número medio de 1 a 10, preferentemente de 1 a 6 y más preferentemente de 1,5 a 5.

Igualmente preferente, el bloque de siloxano puede derivarse de la siguiente estructura



20



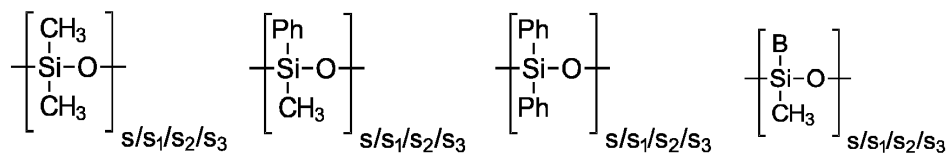
en la que a en la fórmula (VII), (VIII) y (IX) representa un número medio de 10 a 400, preferentemente de 10 a 100 y particularmente preferente de 15 a 50.

alquilo o un alcoxi se refiera a todos los fenilos indicados (es decir, feniletilo, fenilisopropilo, 3-fenilpropilo o fenilo) en cada caso independientemente. Es particularmente preferente según la invención que el sustituyente opcional del feniletilo, fenilisopropilo, 3-fenilpropilo o fenilo sea un alquilo C1-C9, un grupo metoxi o un grupo etoxi. Más preferentemente, en todas las realizaciones de la presente invención, el feniletilo, fenilisopropilo, 3-fenilpropilo o fenilo opcionalmente sustituido con alquilo o alcoxi es $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{R}_5)$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{R}_5)$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{R}_5)$ o $-\text{C}_6\text{R}_5$, donde cada R puede ser independientemente H, alquilo o alcoxi, preferentemente alquilo C1 a C9, un grupo metoxi o un grupo etoxi. Más preferentemente, es $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ o $-(\text{C}_6\text{H}_5)$.

Aquí, Z_1 , Z_2 y Z_3 tienen los significados indicados anteriormente. Preferentemente, Z_1 , Z_2 y Z_3 representan cada uno de ellos, de forma independiente, metilo, vinilo, fenilo o hidroxilo.

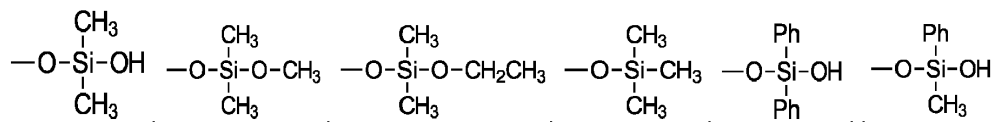
Es particularmente preferente que R_8 en la fórmula química general (I) o (Ia) represente cada uno independientemente metilo, etilo, trimetilfenilo, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-fenilo}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-fenilo}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-fenilo}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}(2\text{-metoxi})\text{fenilo}$ o fenilo y R_9 en la fórmula química general (I) represente cada uno independientemente metilo, etilo, trimetilfenilo, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-fenilo}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-fenilo}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-fenilo}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}(2\text{-metoxi})\text{fenilo}$ o fenilo, con la condición de que al menos un R_8 represente metilo o etilo y al menos un R_9 represente trimetilfenilo o fenilo. Aquí, Z_1 , Z_2 y Z_3 tienen los significados mencionados anteriormente. Preferentemente, Z_1 , Z_2 y Z_3 representan cada uno de ellos, de forma independiente, metilo, vinilo, fenilo o hidroxilo.

Los grupos R_8 y R_9 , junto con el grupo Si-O, son un grupo que forma una unidad "D" conocida por los expertos en la materia. Las unidades D particularmente preferentes se seleccionan entre las siguientes estructuras:



en la que Ph es cada uno independientemente $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-fenilo}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-fenilo}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-fenilo}$ o fenilo, y B es cada uno independientemente alquilo C2 a C18, y el número de unidades de repetición s , s_1 , s_2 , s_3 y s_4 se define según la invención dependiendo de si la unidad D pertenece a la fórmula estructural (I) o (Ia). El experto en la materia es capaz de leer estas unidades D en la fórmula estructural (I) o (Ia).

Asimismo, es conocido por los expertos en la materia que la última unidad de siloxano junto con los grupos finales Z_1 , Z_2 o Z_3 forman una unidad "M". Las unidades M preferentes según la invención se seleccionan del grupo que consiste en



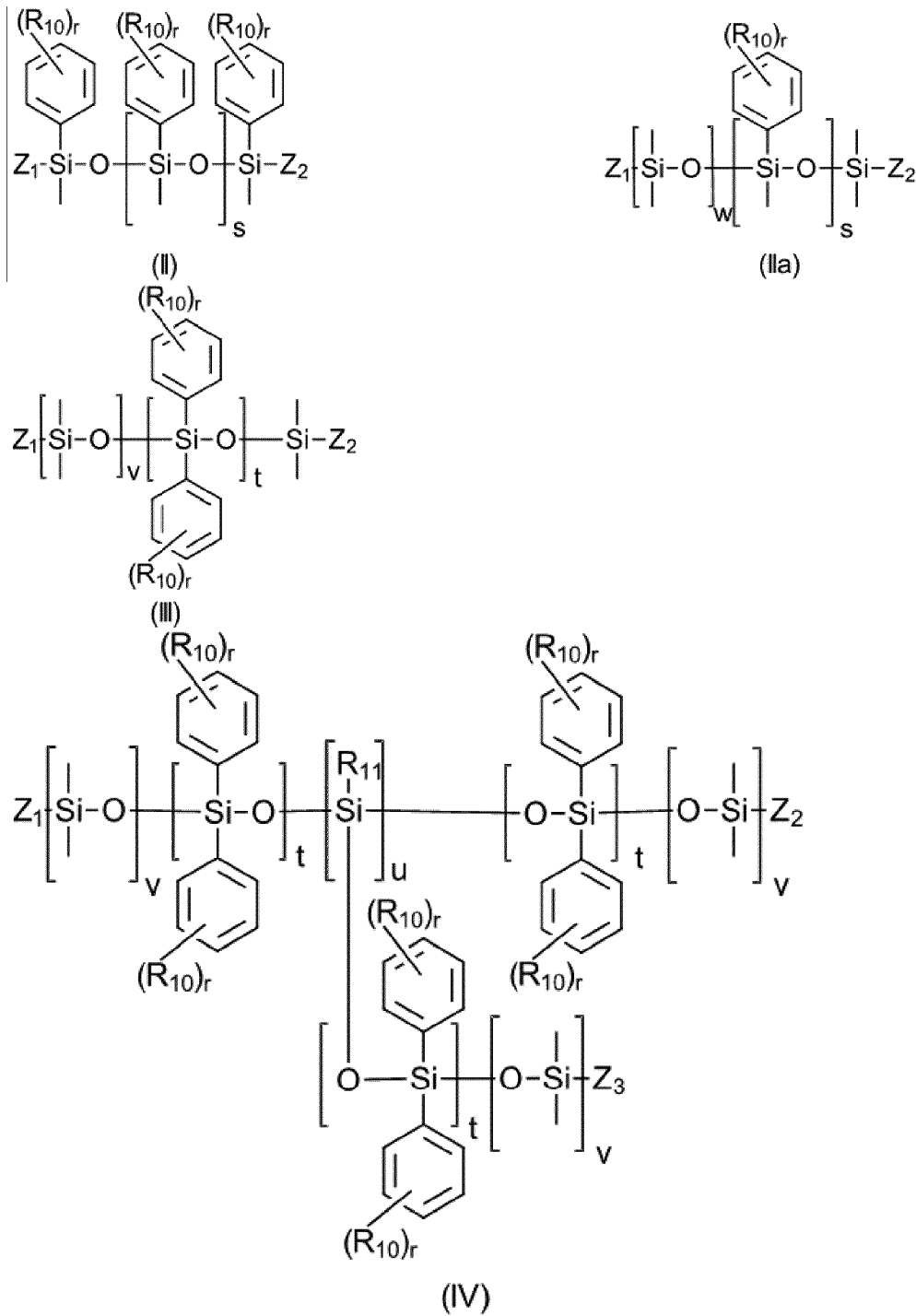
en la que Ph es cada uno independientemente $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-fenilo}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-fenilo}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-fenilo}$ o fenilo. El experto en la materia es capaz de leer estas unidades M en la fórmula estructural (I) o (Ia).

Asimismo, el experto sabe que la estructura de la fórmula (Ia), que está rodeada por el paréntesis con el índice s_4 , forma una unidad "T" junto con dos átomos de oxígeno. Según la invención, el radical R_9 en esta unidad T se selecciona del grupo que consiste en un grupo metilo y un grupo Ph, en el que Ph es en cada caso independientemente $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-fenilo}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-fenilo}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-fenilo}$ o fenilo. El experto en la materia es capaz de leer estas unidades T en la fórmula estructural (Ia).

En todas estas preferencias, se prefiere que s , s_1 , s_2 , s_3 y s_4 representen cada uno independientemente, en la fórmula general (I), un número natural entre 3 y 50 preferentemente entre 4 y 25 más particularmente preferentemente entre 5 y 15. Pueden ser sustancias puras o mezclas de oligómeros. Si se trata de una mezcla de oligómeros, s , s_1 , s_2 , s_3 y s_4 representan, pues, valores medios de la distribución y, por tanto, un número medio. En este caso, s , s_1 , s_2 , s_3 y s_4 también pueden ser un número decimal.

En particular, se prefiere que el componente C sea una mezcla de al menos un siloxano de fórmula (I) y al menos un siloxano de fórmula (Ia). Se prefiere que el al menos un siloxano de la fórmula (Ia) esté presente en la mezcla en una cantidad de hasta el 10% en peso, preferentemente del 1 al 5% en peso, muy preferentemente del 2 al 4% en peso, basado en el peso total de todos los siloxanos de la fórmula (I) y (Ia).

Se prefiere además que el al menos un siloxano del componente (ii), respectivamente del componente C) está representado por la fórmula química general (II), la fórmula química general (IIa), la fórmula química general (III) y/o la fórmula química general (IV)



5 en la que Z_1 , Z_2 y Z_3 representan cada uno, de forma independiente, metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, isobutilo, vinilo, propenilo, butenilo, alquilo C5 a C18, metacriloxipropilo; monodicarbinol, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, epoxipropoxipropilo, feniletilo opcionalmente sustituido con alquilo o alcoxi, fenilisopropilo, 3-fenilpropilo o fenilo, hidroxilo, hidrógeno, cloro, flúor o CN, preferentemente metilo, metoxi, etoxi, hidrógeno o hidroxilo,

R_{10} representa en cada caso, de forma independiente, hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, isobutilo, isooctilo, isononilo o isodecilo,

10 R_{11} representa en cada caso, de forma independiente, metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, isobutilo, vinilo, propenilo, butenilo, alquilo C5 a C18, metacriloxipropilo; monodicarbinol, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, epoxipropoxipropilo, feniletilo opcionalmente sustituido con alquilo o alcoxi, fenilisopropilo, 3-fenilpropilo o fenilo, hidroxilo, hidrógeno, cloro, flúor o CN,

r es un número natural entre 0 y 3,

ES 2 933 516 T3

s y t son cada uno independientemente un número natural entre 1 y 250, preferentemente entre 1 y 100, particularmente preferentemente entre 1 y 75, más preferentemente entre 1 y 50, también preferentemente entre 4 y 25, especialmente preferentemente entre 5 y 15

5 w y v son cada uno independientemente un número natural entre 1 y 250, preferentemente entre 1 y 100, más preferentemente entre 5 y 75, y

Los grupos con los índices s, w, v, t y u pueden estar presentes de manera estadísticamente distribuida en el siloxano del componente (ii) o del componente C), preferentemente de manera estadísticamente distribuida en el siloxano del componente (ii) o del componente C).

10 Es particularmente preferente que el componente (ii) o el componente C) sea una mezcla de al menos un siloxano seleccionado del grupo que consiste en las fórmulas químicas generales (II), (IIa) y (III) y hasta el 5% en peso de un siloxano de la fórmula (Ia), preferentemente de la fórmula (IV).

En particular, se prefiere que en las fórmulas químicas generales (II), (IIa) (III) y (IV)

Z₁, Z₂ y Z₃ son cada uno independientemente metilo, vinilo, metoxi, etoxi, hidrógeno o hidroxilo, preferentemente metilo, hidroxilo o una mezcla de metoxi y etoxi,

15 R₁₀ representa el hidrógeno o el metilo,

R₁₁ representa en cada caso, de forma independiente, metilo, fenilo, vinilo, metoxi, etoxi, hidrógeno o hidroxilo, preferentemente metilo o fenilo,

r es un número natural entre 0 y 3, especialmente preferente 0,

s es un número natural entre 1 y 100, preferentemente entre 5 y 75, particularmente preferente entre 5 y 15

20 t es un número natural entre 1 y 75

w es un número natural entre 5 y 75,

v es un número natural entre 1 y 75 y

u es un número natural entre 1 y 10. Según la invención, se prefiere que la expresión "un número natural entre" un intervalo de números incluya los valores límite del intervalo explícitamente divulgados.

25 Se prefiere especialmente que en las fórmulas químicas generales (II), (IIa), (III) y (IV)

Z₁, Z₂ y Z₃ representan cada uno de ellos, de forma independiente, un hidroxilo,

R₁₀ significa hidrógeno,

R₁₁ representan cada uno, de forma independiente, Metilo o Fenilo,

r es 0,

30 s es un número natural entre 1 y 100, preferentemente entre 5 y 75, particularmente preferente entre 5 y 15

t es un número natural entre 1 y 75

w es un número natural entre 5 y 75,

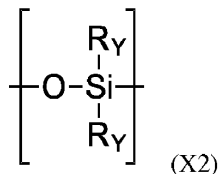
v es un número natural entre 1 y 75 y

35 u es un número natural entre 1 y 10. Se prefiere particularmente que el componente (ii) o el componente C) sea una mezcla de al menos un siloxano seleccionado del grupo que consiste en las fórmulas químicas generales (II), (IIa) y (III) y ≥ 0 % en peso a 53 % en peso, preferentemente ≥ 0 % en peso a 3 % en peso de un siloxano de fórmula (Ia), preferentemente de fórmula (IV).

40 El procedimiento según la invención se caracteriza en particular por el hecho de que el componente C) se añade a la masa fundida de reacción preferentemente de 0,01 a 20% en peso, particularmente preferentemente de 0,01 a 10% en peso, especialmente preferentemente de 0,05 a 2,5% en peso, además preferentemente de 0,1 a 2,0 muy particularmente preferentemente de 0,20 a 1,0% en base a la composición total (suma de los componentes A a C). La adición puede realizarse en cualquier momento del procedimiento. Preferentemente, el componente C) se añade a la mezcla de reacción en una fase temprana. El componente C se disuelve preferentemente en el componente B, preferentemente utilizando un equipo de agitación y calor, y se añade a la masa fundida de policarbonato como una
45 mezcla. El componente C) también puede añadirse antes de añadir el componente B) y/o el componente A). Por

o la unidad estructural (X1) es una mezcla de bloques de construcción, en la que R_x es un radical aromático divalente sustituido o no sustituido o R_x es un radical alifático divalente lineal o cíclico.

y la unidad estructural (X2)



- 5 en la que R_y , de forma independiente, es un radical alifático lineal o ramificado, preferentemente alquilo C1-C12, particularmente preferente alquilo C1 a C4, especialmente metilo, o un radical aromático sustituido o no sustituido, preferentemente fenilo.

10 La proporción de radicales aromáticos R_x en la fórmula (X1) es de 60 - 100 % en peso y la proporción de radicales alifáticos es de 0 - 40 % en peso, basándose en el total de difenoles utilizados en % en peso. El SiCoPc puede estar compuesto preferentemente por bloques de siloxano que pueden derivarse de la fórmula (1) anterior.

El término "puede derivarse" en este contexto significa preferentemente, según la invención, que el bloque de construcción correspondiente se esterifica en el polímero resultante a través de los grupos hidroxilo. En la fórmula general (1), R^5 representa hidrógeno o alquilo C1 a C4, preferentemente hidrógeno o metilo, y particularmente preferentemente hidrógeno. R^6 y R^7 representan independientemente alquilo C1 a C4, preferentemente metilo.

- 15 Y representa un enlace simple, -CO-, -O-, alquilenos C1 a C5, alquilideno C2 a C5 o un radical de cicloalquilideno C5 a C6 que puede ser mono o polisustituido con alquilo C1 a C4, preferentemente un enlace simple, -O-, isopropilideno o un radical de cicloalquilideno C5 a C6 que puede ser mono o polisustituido con alquilo C1 a C4, y en particular isopropilideno.

V es oxígeno, alquilenos C2-C6 o alquilideno C3 a C6, preferentemente oxígeno o alquilenos C3.

- 20 Cuando $q = 0$, W representa un enlace simple y cuando $q = 1$, W representa oxígeno, alquilenos C2 a C6 o alquilideno C3 a C6, preferentemente oxígeno o alquilenos C3,

P y q significan cada uno independientemente 0 o 1.

o representa un número medio de unidades de repetición de 10 a 400, preferentemente de 10 a 100, particularmente preferentemente de 15 a 50.

- 25 m representa un número medio de unidades de repetición de 1 a 10, preferentemente de 1 a 6, particularmente preferentemente de 1,5 a 5.

En particular, preferentemente, el bloque de siloxano del SiCoPC del componente (i) resulta de siloxanos de las fórmulas anteriores (2) y (3),

- 30 en la que R1 representa hidrógeno, alquilo C1-C4, preferentemente hidrógeno o metilo, y más preferentemente hidrógeno,

R2 representa de forma independiente arilo o alquilo, preferentemente metilo,

X es un enlace simple, -SO2-, -CO-, -O-, -S-, alquilenos C1 a C6, alquilideno C2 a C5 o arileno C6 a C12, que opcionalmente puede fusionarse con otros anillos aromáticos que contengan heteroátomos,

- 35 X es preferentemente un enlace simple, alquilenos C1 a C5, alquilideno C2 a C5, cicloalquilideno C5 a C12, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO2-, más preferentemente X es un enlace simple, isopropilideno, cicloalquilideno C5 a C12 u oxígeno, y más preferentemente isopropilideno,

n es un número medio de 10 a 400, preferentemente de 10 a 100, en particular preferentemente de 10 a 50, y

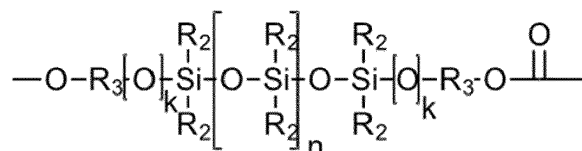
m es un número medio de 1 a 10, preferentemente de 1 a 6 y más preferentemente de 1,5 a 5.

- 40 Como ya se ha indicado anteriormente, el componente (i) es preferentemente el policondensado en bloque de polisiloxano-policarbonato producido por el procedimiento según la invención.

Se prefiere que el policondensado en bloque de polisiloxano-policarbonato tenga un valor D90 del tamaño del dominio de siloxano inferior a 120 nm, preferentemente inferior a 110 nm, y más preferentemente inferior a 100 nm. También se prefiere que la proporción de partículas con un diámetro inferior a 100 nm sea superior al 70 %, en particular

preferentemente superior al 80 % y muy particularmente preferentemente superior al 90 %, en base al número total de dominios de siloxano. El valor D90 y/o la proporción de partículas con un diámetro inferior a 100 nm se determina mediante AFM. Para ello, se utilizan preferentemente los parámetros descritos en la sección de ejemplos y el procedimiento allí descrito. En otra realización, el bloque de siloxano del co-condensado en bloque de polisiloxano-policarbonato puede tener la siguiente estructura (IVa)

5



(IVa)

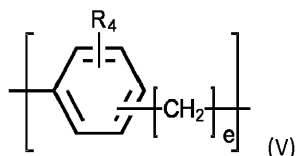
en la que R2 es como se ha definido anteriormente,

n es un número medio de 10 a 400, preferentemente de 10 a 100, particularmente preferente de 15 a 50,

k representa 0 o 1.

10

R3 comprende independientemente los siguientes elementos estructurales (V) o (VI):

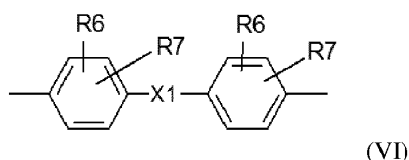


en el que R4, independientemente uno del otro, es hidrógeno, halógeno y/o en cada caso un radical alquilo o un radical alcoxi C1 a C10, preferentemente C1 a C4, lineal o ramificado, no sustituido o mono a tetrasustituido, preferentemente los radicales alquilo y alcoxi no están sustituidos, en particular preferentemente R4 es hidrógeno,

15

e es 0 o un número natural de 2 a 12, preferentemente de 2 a 6, donde, en el caso de que e sea 0, k es 1,

o un elemento estructural de la fórmula (VI)



en la que

20

R6 y R7 representan independientemente uno del otro H, alquilo C1-C18, alcoxi C1-C18, halógeno como Cl o Br o representan en cada caso arilo o aralquilo opcionalmente sustituido, preferentemente independientemente uno del otro representa H o alquilo C1-C12, particularmente preferentemente representan H o alquilo C1-C8 y muy particularmente preferentemente independientemente uno del otro representan H o metilo, y

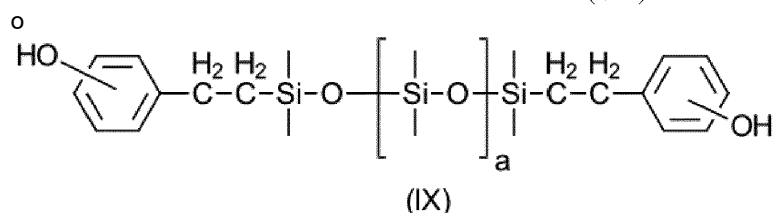
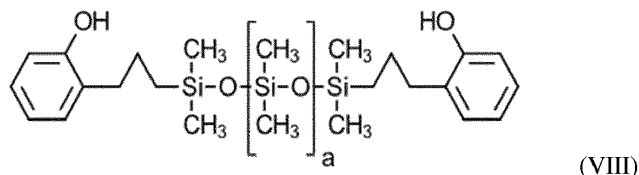
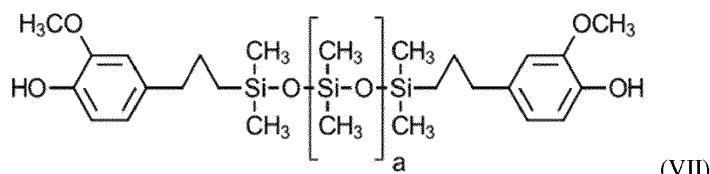
25

X1 es -CO-, -O-, -S-, alquileno C1 a C6, alquilideno C2 a C5, cicloalquilideno C6 a C10 o -arileno C6 a C12, que opcionalmente pueden fusionarse con otros anillos aromáticos que contengan heteroátomos.

Preferentemente, X1 representa Cl a C5-alquileno, C2 a C5-alquilideno, C6 a C9-ciclohexilideno -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO2-, particularmente preferentemente isopropilideno, 3,3,5-trimetilciclohexilideno u oxígeno, especialmente isopropilideno.

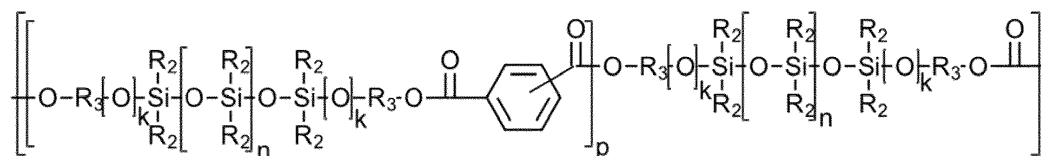
30

Por ejemplo y preferentemente, el bloque de siloxano puede derivarse de la siguiente estructura



- 5 en la que a en la fórmula (VII), (VIII) o (IX) representa un número medio de 10 a 400, preferentemente de 10 a 100 y más preferentemente de 15 a 50.

En otra realización, los bloques de siloxano mencionados anteriormente se pueden unir una o más veces mediante ácido tereftálico o ácido isoftálico para formar los siguientes elementos estructurales ejemplares

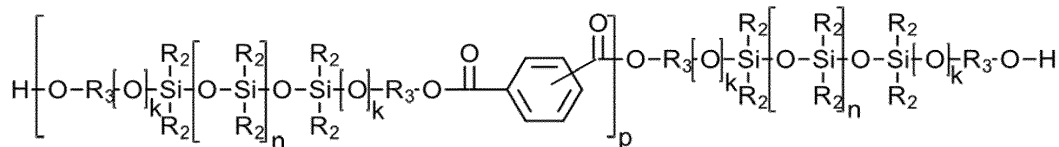


(IXb)

- 10 en la que p es 0 o 1,

R2, R3, n y k tienen el significado dado anteriormente para el elemento estructural (IVa).

Los bloques de siloxano correspondientes para la reacción con policarbonato o para la reacción con difenoles derivados de la fórmula (III) o (IIIa) con fosgeno o carbonatos de diarilo tienen cada uno grupos OH fenólicos terminales. Es decir,



- 15 (IXa)

en la que R2, R3, n, k y p tienen los significados dados para el elemento estructural (IXb).

Componente (ii)

El componente (ii) según la invención ya se ha definido con más detalle anteriormente en el componente C).

Componente (iii)

- 20 El componente (iii) es al menos otro polímero diferente del componente (i). Preferentemente, se trata de un policarbonato, un carbonato de poliéster, un poliestireno, copolímeros de estireno, poliésteres aromáticos como el tereftalato de polietileno (PET), el copolímero PET-ciclohexanodietanol (PETG), el naftalato de polietileno (PEN), el tereftalato de polibutileno (PBT), la poliolefina cíclica, los poli o poli o copoliacrilatos y el poli o copolimetacrilato como los poli o copolimetilmetacrilatos (como el PMMA), así como los copolímeros con estireno como el poliestireno

acrilonitrilo transparente (PSAN). Por ejemplo, poli o copolimétilmetacrilatos (como el PMMA), así como copolímeros con estireno como el poliestireno acrilonitrilo transparente (PSAN), poliuretanos termoplásticos, polímeros basados en olefinas cíclicas (por ejemplo, TOPAS®, un producto comercial de la empresa Ticona). Se prefiere especialmente el componente (iii) un policarbonato. Los policarbonatos en el sentido de la presente invención son homopolicarbonatos así como copolicarbonatos y/o carbonatos de poliéster; los policarbonatos pueden ser lineales o ramificados de manera conocida. Según la invención, también se pueden utilizar mezclas de policarbonatos.

Los policarbonatos que incluyen los carbonatos de poliéster aromático termoplástico tienen preferentemente pesos moleculares medios_{Mw} (determinados midiendo la viscosidad relativa a 25°C en CH₂Cl₂ y una concentración de 0,5 g por 100 ml de CH₂Cl₂) de 20.000 g/mol a 32.000 g/mol, preferentemente de 23.000 g/mol a 31.000 g/mol, más preferentemente de 24.000 g/mol a 31.000 g/mol.

Una parte, hasta el 80% en moles, preferentemente del 20% en moles al 50% en moles, de los grupos carbonato en los policarbonatos utilizados según la invención puede ser sustituida por grupos éster dicarboxílicos aromáticos. Tales policarbonatos, que contienen tanto residuos ácidos de ácido carbónico como residuos ácidos de ácidos dicarboxílicos aromáticos incorporados a la cadena molecular, se denominan carbonatos de poliéster aromáticos. En el contexto de la presente invención, se engloban bajo el término genérico de policarbonatos aromáticos termoplásticos.

Los policarbonatos se preparan de manera conocida a partir de difenoles, derivados del ácido carbónico, opcionalmente terminadores de cadena y opcionalmente agentes de ramificación, en los que para la preparación de los carbonatos de poliéster una parte de los derivados del ácido carbónico se sustituye por ácidos dicarboxílicos aromáticos o derivados de los ácidos dicarboxílicos, dependiendo de las unidades estructurales de carbonato que se sustituyan en los policarbonatos aromáticos por unidades estructurales de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos.

Ejemplos de compuestos dihidroxiarílicos (difenoles) son: dihidroxibencenos, dihidroxifenilos, bis-(hidroxifenil)alcanos, bis-(hidroxifenil)cicloalcanos, bis-(hidroxifenil)arilos, bis-(hidroxifenil)éteres, bis-(hidroxifenil)cetonas, Bis-(hidroxifenil)-sulfuros, bis-(hidroxifenil)-sulfonas, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, 1,1'-bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos y sus compuestos nucleares alquilados y nucleares halogenados.

Los difenoles adecuados para la preparación de los policarbonatos a utilizar según la invención son, por ejemplo, la hidroquinona, el resorcinol, el dihidroxifenilo, los bis(hidroxifenil)alcanos, los bis(hidroxifenil)cicloalcanos, los bis(hidroxifenil)sulfuros, Éteres de bis-(hidroxifenilo), cetonas de bis-(hidroxifenilo), sulfonas de bis-(hidroxifenilo), sulfóxidos de bis-(hidroxifenilo), α,α'-bis-(hidroxifenilo)-diisopropilbencenos y sus compuestos alquilados, alquilados nucleares y halogenados nucleares.

Los difenoles preferentes son el 4,4'-dihidroxi-difenilo, el 2,2-bis-(4-hidroxifenilo)-1-fenilpropano, el 1,1-bis-(4-hidroxifenilo)-feniletano, el 2,2-bis-(4-hidroxifenilo)propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,3-bis-[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno (bisfenol M), 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)propano, Bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)metano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)sulfona, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,3-bis-[2-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-propil]-benceno y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC).

Los difenoles particularmente preferentes son el 4,4'-dihidroxi-difenilo, el 1,1-bis-(4-hidroxifenilo)-fenil-etano, el 2,2-bis-(4-hidroxifenilo)-propano, el 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC).

Estos y otros difenoles adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos US 2 999 835 A, 3 148 172 A, 2 991 273 A, 3 271 367 A, 4 982 014 A y 2 999 846 A, en los documentos de divulgación alemanes 1 570 703 A, 2 063 050 A, 2 036 052 A, 2 211 956 A y 3 832 396 A, en la especificación de la patente francesa 1 561 518 A1 en la monografía "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, Nueva York 1964, página 28 y siguientes; p.102 ff.", y en "D.G. Legrand, J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker Nueva York 2000, página 72 y siguientes".

En el caso de los homopolicarbonatos sólo se utiliza un difenol, en el caso de los copolicarbonatos se utilizan dos o más difenoles. Los difenoles utilizados, así como todos los demás productos químicos y excipientes añadidos a la síntesis, pueden estar contaminados con impurezas derivadas de su propia síntesis, manipulación y almacenamiento. Sin embargo, es conveniente trabajar con materias primas lo más puras posible.

Los terminadores de cadena monofuncionales necesarios para regular el peso molecular, como los fenoles o alquilfenoles, especialmente el fenol, p-terc. El butilfenol, el iso-octilfenol, el cumilfenol, sus ésteres del ácido clorocarbónico o los cloruros ácidos de los ácidos monocarboxílicos o las mezclas de estos terminadores de cadena se añaden con el bisfenolato o los bisfenolatos o se añaden en cualquier momento de la síntesis, siempre que los grupos finales del fosgeno o del ácido clorocarbónico estén todavía presentes en la mezcla de reacción. se añaden a la reacción junto con el bisfenolato o los bisfenolatos o se añaden en cualquier momento de la síntesis mientras los grupos finales fosgeno o ácido clorocarbónico sigan presentes en la mezcla de reacción o, en el caso de los cloruros ácidos y los ésteres del ácido clorocarbónico, mientras haya suficientes grupos finales fenólicos del polímero que se está formando. Sin embargo, es preferente que el (los) terminador(es) de la cadena se añada(n) después de la

fosgenación, en un lugar o momento en el que el fosgeno ya no esté presente pero el catalizador aún no se haya dosificado, o que se añada(n) antes del catalizador, junto con el catalizador o en paralelo.

De la misma manera, cualquier agente de ramificación o mezcla de ramificación que se vaya a utilizar se añade a la síntesis, pero normalmente antes de los terminadores de cadena. Por lo general, se utilizan trisfenoles, cuartofenoles o cloruros ácidos de ácidos tri o tetracarboxílicos o también mezclas de los polifenoles o de los cloruros ácidos.

5 Algunos de los compuestos con tres o más de tres grupos hidroxilos fenólicos que pueden utilizarse como agentes de ramificación son, por ejemplo, floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hepteno-2, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tris-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tris-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis-[4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano.

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

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

15 La cantidad de agentes de ramificación que se utilizará, en su caso, es de 0,05% en moles a 2% en moles, de nuevo basándose en los moles de difenoles utilizados en cada caso.

Los agentes de ramificación pueden añadirse con los difenoles y los terminadores de cadena en la fase alcalina acuosa o disolverse en un disolvente orgánico antes de la fosgenación.

Todas estas medidas para la producción de policarbonatos son conocidas por el experto.

20 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos adecuados para la preparación de los carbonatos de poliéster son, por ejemplo, ácido ortoftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido terc-butílico isoftálico, ácido 3,3'-difenildicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido 4,4'-benzofenodicarboxílico, ácido 3,4'-benzofenodicarboxílico, ácido 4,4'-difeniletardicarboxílico, ácido 4,4'-difenilsulfonodicarboxílico, ácido 2,2-bis(4-carboxifenil)propano, ácido trimetil-3-fenilindano-4,5'-dicarboxílico.

De los ácidos dicarboxílicos aromáticos, el ácido tereftálico y/o el ácido isoftálico son particularmente preferentes.

25 Los derivados de los ácidos dicarboxílicos son los dihaluros del ácido dicarboxílico y los dialquilesteres del ácido dicarboxílico, en particular los dicloruros del ácido dicarboxílico y los dimetilesteres del ácido dicarboxílico.

30 La sustitución de los grupos carbonato por los grupos éster del ácido dicarboxílico aromático es esencialmente estequiométrica y también cuantitativa, de modo que la relación molar de los reactivos también se refleja en el carbonato de poliéster acabado. La incorporación de los grupos de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos puede tener lugar en sentido estadístico o en sentido de bloque.

Los procedimientos preferentes para producir los policarbonatos que se van a utilizar según la invención, incluidos los carbonatos de poliéster, son el proceso interfacial conocido y el proceso de transesterificación en fusión conocido (cf. por ejemplo B WO 2004/063249 A1, WO 2001/05866 A1, WO 2000/105867, US 5.340.905 A, US 5.097.002 A, US 5.717.057 A).

35 En el primer caso, sirven como derivados del ácido preferentemente el fosgeno y opcionalmente los dicloruros de ácidos dicarboxílicos, en el segundo caso preferentemente el carbonato de difenilo y opcionalmente los diésteres de ácidos dicarboxílicos. Los catalizadores, los disolventes, el procesamiento, las condiciones de reacción, etc. para la producción de policarbonatos o carbonatos de poliéster están suficientemente descritos y son conocidos en ambos casos.

40 **Componente (iv)**

Opcionalmente, al menos un aditivo más puede estar presente en la composición polimérica según la invención como componente (iv). Este al menos un aditivo puede ser aditivos y/o cargas y agentes de refuerzo. Estos aditivos y/o cargas y agentes de refuerzo pueden mezclarse en cantidades del 0,0% al 5,0% en peso, preferentemente del 0,01% al 1,00% en peso, en base a la suma de los componentes (i) a (iv). Los posibles aditivos se seleccionan entre, al menos, uno del grupo de los retardadores de llama, agentes de protección UV, estabilizadores gamma, agentes antiestáticos, blanqueadores ópticos, mejoradores de flujo, termoestabilizadores, pigmentos inorgánicos, agentes de desmoldeo y auxiliares tecnológicos.

Los aditivos son aditivos poliméricos comunes, como los descritos en los documentos EP-A 0 839 623, WO-A 96/15102, EP-A 0 500 496 o "Plastics Additives Handbook", Hans Zweifel, 5ª edición, 2000, Hanser Verlag, Munich.

50 Estos aditivos pueden añadirse a la masa fundida del polímero individualmente o en cualquier mezcla o varias mezclas diferentes. Puede añadirse directamente al policarbonato durante el aislamiento del polímero (por ejemplo, a través de una unidad lateral, como una extrusora lateral) como sustancia pura o en forma de masterbatch, o bien después

de fundir el granulado de policarbonato en una etapa denominada compounding. Los aditivos o sus mezclas pueden añadirse a la masa fundida del polímero como sólido, es decir, como polvo, o como masa fundida. Otra forma de dosificación es utilizar masterbatches o mezclas de masterbatches de los aditivos o mezclas de aditivos.

En una realización preferente, la composición polimérica contiene estabilizadores térmicos o de procesamiento. Preferentemente son adecuados los fosfitos y fosfonitos, así como las fosfinas. Algunos ejemplos son el fosfito de trifenilo, el fosfito de difenilalquilo, el fosfito de fenilalquilo, el fosfito de tris(nonilfenilo), el fosfito de trilaurilo, el fosfito de trioctadecilo y el difosfito de distearilpentaeritritol, Tris(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito, diisodecilo-pentaeritritol difosfito, Bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol difosfito, Bis(2,4-di-cumilfenil)pentaeritritol difosfito, Bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritol difosfito, diisodecilo-pentaeritritol difosfito, Bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)pentaeritritol difosfito, Bis(2,4,6-tris(terc-butilfenil)pentaeritritol difosfito, triestearilsorbitol trifosfito, tetraquis(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-bifenileno difosfonito, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)metilfosfito, bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)etilfosfito, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 2,2',2''-nitrido-[trietiltris(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)fosfito, 5-butir-5-etil-2-(2,4,6-tri-terc-butilfenoxi)-1,3,2-dioxafosforinano, Bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)difosfito de pentaeritritol, trifenilfosfina (TPP), trialquifosfina, bisdifenilfosfino-etano o una trinafilfosfina. Se prefieren especialmente la trifenilfosfina (TPP), el Irgafos® 168 (tris(2,4-di-terc-butil-fenil)-fosfito) y el tris(nonilfenil)fosfito o sus mezclas.

Además, se pueden utilizar antioxidantes fenólicos como monofenoles alquilados, tioalquifenoles alquilados, hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas. Se prefiere especialmente el Irganox® 1010 (pentaeritritol 3-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butilfenil)propionato; CAS: 6683-19-8) e Irganox 1076® (2,6-di-terc-butil-4-(octadecanoxicarboniletil)fenol).

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

Los absorbentes ultravioleta particularmente adecuados son los hidroxibenzotriazol, como 2-(3',5'-bis-(1,1-dimetilbencilo)-2'-hidroxifenilo)-benzotriazol (Tinuvin® 234, Ciba Specialty Chemicals, Basilea), 2-(2'-hidroxi-5'-(terc-octil)-fenil)-benzotriazol (Tinuvin® 329, Ciba Specialty Chemicals, Basilea), 2-(2'-hidroxi-3'-(2-butir)-5'-(terc-butir)-fenil)-benzotriazol (Tinuvin® 350, Ciba Specialty Chemicals, Basilea), bis-(3-(2H-benzotriazolil)-2-hidroxi-5-terc-octil)metano, (Tinuvin® 360, Ciba Specialty Chemicals, Basilea), (2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-(hexiloxi)-fenol (Tinuvin® 1577, Ciba Specialty Chemicals, Basilea), y las benzofenonas 2,4-dihidroxi-benzofenona (Chimasorb® 22, Ciba Specialty Chemicals, Basilea) y 2-hidroxi-4-(octiloxi)-benzofenona (Chimassorb® 81, Ciba, Basilea), ácido 2-propenoico, 2-ciano-3,3-difenil-, 2,2-bis[(2-ciano-1-oxo-3,3-difenil-2-propenil)oxi]-metilo]-1,3-propanodiléster (9CI) (Uvinul® 3030, BASF AG Ludwigshafen), 2-[2-hidroxi-4-(2-etilhexil)oxifenil-4,6-di(4-fenil)fenil-1,3,5-triazina (CGX UVA 006, Ciba Specialty Chemicals, Basilea) o tetra-etil-2,2'-(1,4-fenileno-dimetilideno)-bismalonato (Hostavin® B-Cap, Clariant AG).

También pueden utilizarse mezclas de estos absorbentes ultravioletas.

Las composiciones poliméricas según la invención pueden contener opcionalmente agentes desmoldantes. Los agentes desmoldantes particularmente adecuados para la composición según la invención son el tetrastearato de pentaeritritol (PETS) o el monoestearato de glicerol (GMS).

Preferentemente, la composición de policarbonato según la invención comprende

- 10 - 99,95, preferentemente 50 - 99,5, particularmente preferente 80 - 99,5 % en peso del componente (i), en una realización particular 98,0 - 99,5 % en peso del componente (i)
- 40 de 0,05 a 2,5% en peso, preferentemente de 0,1 a 2,0%, más preferentemente de 0,20 a 1,0% del componente (ii)
- de 0 a 90% en peso, preferentemente de 0 a 50% en peso, más preferentemente de 0 a 20% en peso del componente (iii) y
- de 0 a 15% en peso del componente (iv).

Los porcentajes en peso se refieren a la suma de los componentes (i) a (iv). De manera particularmente preferente, la composición de policarbonato está formada por los componentes (i) a (iv). Según la invención, el término "composición de policarbonato" significa preferentemente que la composición comprende al menos un 85% en peso de policarbonato, incluido el policarbonato contenido en el componente (i). El policarbonato adicional, que puede ser diferente del componente (i), puede incluirse en la composición mediante el componente (iii).

Los co-condensados en bloque obtenibles por el procedimiento según la invención y las composiciones de policarbonato según la invención pueden procesarse de una manera conocida para los policarbonatos termoplásticos para formar cualquier artículo moldeado deseado.

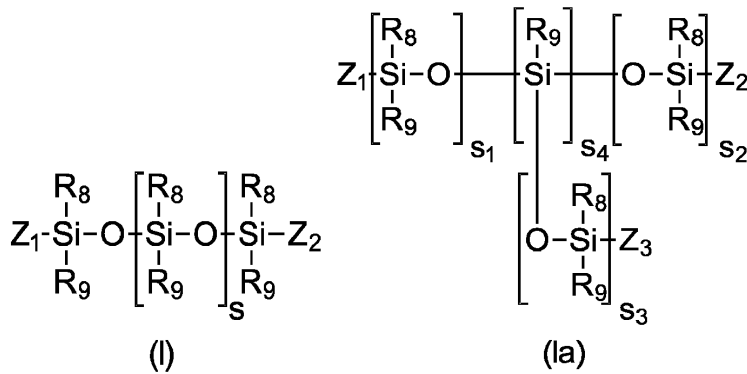
En este contexto, las composiciones según la invención pueden convertirse en artículos, cuerpos moldeados u objetos moldeados (colectivamente como pieza moldeada), por ejemplo mediante prensado en caliente, hilado, moldeo por

soplado, embutición profunda, extrusión o moldeo por inyección. También es interesante su uso en sistemas multicapa. La aplicación de la composición obtenida según la invención puede utilizarse, por ejemplo, en el moldeo por inyección multicomponente o como sustrato para una capa coex. Sin embargo, la aplicación también puede realizarse sobre el cuerpo base moldeado terminado, por ejemplo, mediante la laminación con una película o el revestimiento con una solución.

Las láminas o moldes que constan de una capa base y de una o varias capas exteriores opcionales (sistemas multicapa) pueden producirse por (co)extrusión, decapado directo, revestimiento directo, moldeo por inserción, inyección de la parte posterior de la película u otros procesos adecuados conocidos por la persona experta.

Los co-condensados en bloque de policarbonato de polisiloxano obtenibles por el procedimiento según la invención y las composiciones de policarbonato según la invención pueden utilizarse allí donde se han utilizado hasta ahora los policarbonatos aromáticos conocidos y donde, además, se requiere una buena fluidez junto con un mejor comportamiento de desmoldeo y una alta tenacidad a bajas temperaturas y una mejor resistencia química, como, por ejemplo, para la producción de grandes piezas exteriores de vehículos de motor y de cajas de interruptores para uso exterior, de placas, de placas de cámara hueca, de piezas para electricidad y electrónica y de dispositivos de almacenamiento óptico. Por ejemplo, para la producción de grandes piezas exteriores de automóviles y cajas de interruptores para uso exterior, de chapas, de chapas de doble pared, de piezas para electricidad y electrónica, así como de dispositivos de almacenamiento óptico. Así, los co-condensados en bloque pueden utilizarse en el sector informático para carcasas de ordenadores y carcasas multimedia, carcasas de teléfonos móviles, así como en el sector doméstico, como en lavadoras o lavavajillas, en el sector deportivo, por ejemplo, como material para cascos.

En otro aspecto de la presente invención, un uso de un siloxano de la fórmula química general (I), (Ia) o cualquier mezcla de los mismos



en el que Z₁, Z₂ y Z₃ son cada uno independientemente metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, isobutilo, vinilo, propenilo, butenilo, alquilo C5 a C18, metacriloxipropilo; monodicarbinol, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, epoxipropoxipropilo, fenilo, hidroxilo, hidrógeno, cloro, flúor o CN,

R₈ y R₉ representan cada uno, de forma independiente, un grupo alifático o un grupo aromático, con la condición de que en la fórmula (I) o (Ia) al menos un R₈ representa un grupo alifático y al menos un R₉ representa un grupo aromático, y

s, s₁, s₂, s₃ y s₄ representan, cada uno por separado, un número natural entre 1 y 250,

proporcionado para reducir la distribución del tamaño de las partículas de los dominios de siloxano en un co-condensado en bloque de polisiloxano-policarbonato en un proceso para preparar dicho co-condensado en bloque de polisiloxano-policarbonato. Como se ha indicado anteriormente, se ha encontrado sorprendentemente que un compuesto de la fórmula general (I) o (Ia) es particularmente adecuado para mediar entre las diferentes fases en la preparación de un co-condensado en bloque de polisiloxano-policarbonato, provocando así una menor distribución del tamaño de las partículas de los dominios de siloxano. Preferentemente, el proceso de preparación del co-condensado en bloque de polisiloxano-policarbonato comprende al menos una extrusión reactiva o al menos una transesterificación en fusión. Muy preferentemente, el proceso comprende la extrusión reactiva.

El siloxano de fórmula química general (I) o (Ia) se describe con más detalle anteriormente en el componente C) (y también en el componente ii)). Estas preferencias también se aplican al uso según la invención.

Ejemplos de diseño

A continuación, la invención se describe con más detalle con referencia a ejemplos de realizaciones, en los que los procedimientos de determinación descritos en el presente documento se utilizan para todas las cantidades correspondientes en la presente invención, a menos que se describa lo contrario.

MVR

La determinación de la tasa de volumen de fusión (MVR) se lleva a cabo según la norma ISO 1133 (año 2011) (a 300 °C; 1,2 kg) a menos que se hayan descrito otras condiciones.

Viscosidad de la solución

- 5 Determinación de la viscosidad de la solución: 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 utilizando un viscosímetro Ubbelohde.

Evaluación del tamaño de los dominios de siloxano mediante microscopía de fuerza atómica (AFM)

- 10 El tamaño y la distribución de los dominios de siloxano se determinaron mediante microscopía de fuerza atómica. Para ello, la muestra correspondiente (en forma de torta de fusión en el caso de las preparaciones de laboratorio o de granulado en el caso de las preparaciones de extrusión) se cortó a baja temperatura (refrigeración por nitrógeno) utilizando un ultramicrotomo. Se utilizó un microscopio AFM Bruker D3100. La imagen de AFM se tomó a temperatura ambiente (25 °C, 30 % de humedad relativa). Para la medición se utilizó el "Modo de contacto intermitente suave" o el "Modo de contacto intermitente". Para el escaneo de la muestra se utilizó un "fleje de modo de contacto intermitente" (Nanoworld pointprobe) con una constante de resorte de aproximadamente 2,8 Nm⁻¹ y una frecuencia de resonancia de aproximadamente 75 kHz. La fuerza de contacto intermitente se controla mediante la relación entre la amplitud del punto de ajuste y la amplitud de vibración libre (amplitud de la punta de la sonda durante la vibración libre en el aire). La frecuencia de muestreo se fijó en 1 Hz. Se tomaron imágenes de contraste de fase y topografía en un área de 2,5 μm x 2,5 μm para registrar la morfología de la superficie. Las partículas o los dominios de siloxano se evaluaron automáticamente mediante el software de evaluación de imágenes Olympus SIS (Olympus Soft Imaging Solutions GmbH, 48149, Münster, Alemania) a través del contraste luz-oscuridad (a partir de las imágenes de contraste de fase). Los diámetros de las partículas se determinaron a través del diámetro del círculo de igual área correspondiente a la mayor distancia de expansión de la partícula.

- 15 Se evalúan varias imágenes de contraste de fase (número de partículas superior a 200) como se ha descrito anteriormente. El software de evaluación de imágenes clasifica los diámetros individuales y crea una distribución de los mismos. Esta es la asignación a los valores D individuales. El valor D indica la proporción de partículas que es menor que el valor especificado. Con un valor D90 de x, el 90 % de las partículas son más pequeñas que x. Además, la proporción de partículas menores de 100 nm se determina a partir de la distribución.

Influencia de la adición del componente C)Materiales de origen:**30 Componente A: Policarbonato**

- PC 1:** Como material de partida para la extrusión reactiva se utiliza policarbonato lineal de bisfenol A con grupos terminales a base de fenol con una viscosidad de la solución de 1,17 (véase la descripción anterior). Este policarbonato no contiene aditivos tales como estabilizadores UV, agentes desmoldantes o termoestabilizadores. El policarbonato se produjo mediante un proceso de transesterificación en fusión, como se describe en el documento DE 102008019503 descrito. El policarbonato tiene un contenido de grupos terminales fenólicos del 0,16%.

Componente B: Siloxano

Polidimetilsiloxano terminado con bisfenol A de fórmula 3 con n de aproximadamente 30 y m que varía de 3 a 4 ($R^1 = H$, $R^2 = \text{metilo}$, $X = \text{isopropilideno}$), con un contenido de hidróxido de 18 mg KOH/g y una viscosidad de 400 mPas (23°C); el siloxano está adicionado con octanoato de sodio, el contenido de sodio es de 2,5 ppm.

40 Componente C o (ii):

Siloxano oligomérico lineal de fórmula (I) con Z_1 y $Z_2 = OH$, $R_8 = \text{metilo}$, $R_9 = \text{fenilo}$ con un promedio de s de aprox. 4 (mezcla oligomérica con cadenas de s = 2 a aprox. 10).

Procedimiento:

El esquema del montaje experimental se muestra en la Figura 1.

- 45 La figura 1 muestra un esquema para la preparación de co-condensados en bloque que contienen siloxano. El policarbonato (componente A) se dosifica a través del alimentador gravimétrico (2) en la extrusora de doble tornillo (1). La extrusora (tipo ZSE 27 MAXX de Leistritz Extrusionstechnik GmbH, Nuremberg) es una extrusora de doble husillo corrotante con zonas de vacío para separar los vapores. La extrusora consta de 11 partes de la carcasa (a a k) - véase la figura 1. El policarbonato se añade en la parte de la carcasa a a través de la escala de dosificación diferencial (2) y el policarbonato se funde en las carcasas b y c. El componente de siloxano líquido (componente B) se añade en la sección d de la carcasa. Las partes de la carcasa d y e también sirven para mezclar el componente de siloxano líquido (componente B). Las partes de la carcasa e, g, i y j están provistas de aberturas de desgasificación

5 para eliminar los productos de condensación. La parte de la carcasa e está asignada a la primera etapa de vacío y las partes de la carcasa g i y j a la segunda etapa de vacío. El vacío en la primera etapa de vacío estaba entre 45 y 65 mbar de presión absoluta. El vacío en la segunda etapa de vacío es inferior a 1 mbar. El siloxano (componente B) se coloca en un depósito (3) y se introduce en la extrusora mediante una bomba dosificadora (4). El vacío se genera a través de las bombas de vacío (5) y (6). Los vapores son conducidos fuera de la extrusora y recogidos en 2 condensadores (9). El filamento fundido se introduce en un baño de agua (10) y es triturado por el granulador (11).

Ejemplo 1:

En un mezclador de sólidos, el policarbonato (componente A) se mezcló con el 0,5% del componente C para su preparación.

10 Se dosificaron 1,9 kg/h de policarbonato (componente A) en la extrusora de doble tornillo (1) a través del alimentador gravimétrico (2). La velocidad de la extrusora se ajustó a 120 1/min. se introdujeron 0,09 kg/h del componente B en la carcasa de la extrusora (d) a través de la bomba (4). Se aplicó un vacío de 55 mbar a la carcasa (e) y un vacío de 0,5 mbar a cada una de las carcasas (g), (i) y (j). Los recintos (g) a (k) se llevaron a una temperatura de 350°C.

15 El policondensado resultante era de color claro y tenía un MVR de 2,1. En una imagen de AFM con una extensión de 10 × 10 μm, se identificaron 880 objetos que podían asignarse a una fase blanda y, por tanto, a la fase de siloxano. La distribución del tamaño de los objetos tenía un diámetro D90 de 115 nm. El mayor objeto identificado correspondía a un diámetro circular equivalente de 156 nm.

Ejemplo de comparación 2:

20 Se dosificaron 1,9 kg/h de policarbonato (componente A) en la extrusora de doble tornillo (1) a través del alimentador gravimétrico (2). La velocidad de la extrusora se ajustó a 120 1/min. se introdujeron 0,09 kg/h del componente B en la carcasa de la extrusora (d) a través de la bomba (4). Se aplicó un vacío de 63 mbar a la carcasa (e) y un vacío de 0,5 mbar a cada una de las carcasas (g), (i) y (j). Los recintos (g) a (k) se llevaron a una temperatura de 325°C.

25 El policondensado resultante era de color claro y tenía un MVR de 4,4. En una imagen de AFM con una extensión de 10 × 10 μm, se identificaron 624 objetos que podían asignarse a una fase blanda y, por tanto, a la fase de siloxano. La distribución del tamaño de los objetos tenía un diámetro D90 de 185 nm. El mayor objeto identificado correspondía a un diámetro circular equivalente de 516 nm.

De la misma manera que en el ejemplo 1 o en el ejemplo comparativo 2, se realizaron los siguientes ejemplos con variación de los parámetros especificados:

Tabla 1:

30

	Componente C) [% en peso]	Velocidad del extrusora [1/min]	Rendimiento [kg/h]	Temperatura del cilindro [°C]	MVR
Ejemplo comparativo 3	-	120	2,0	320	6,8
Ejemplo 4	0,5	180	2,0	310	8,5
Ejemplo comparativo 5	-	120	2,0	325	4,4
Ejemplo 6	0,5	120	2,0	350	2,1
Ejemplo comparativo 7	-	120	1,42	320	9,5
Ejemplo 8	1,0	120	1,05	320	5,6
Ejemplo 9	0,5	120	1,42	320	8,1

Como puede verse en esta tabla, el Ejemplo comparativo 3 y el Ejemplo 4 son esencialmente comparables. Aunque se utilizó una velocidad de extrusión y una temperatura de barril ligeramente diferentes, se obtuvieron polímeros con una RVM comparable. Así, los ejemplos difieren en la adición del componente C) en el ejemplo 4 o su ausencia en el ejemplo comparativo 3.

- 5 Pueden extraerse conclusiones similares para la comparabilidad del Ejemplo comparativo 5 y del Ejemplo 6, así como del Ejemplo comparativo 7 y de los Ejemplos 8 y 9. Las comparaciones son adecuadas para estimar el efecto de la adición del componente C) (o también su cantidad).

Tabla 2 : Distribución del dominio de los resultados

	Distribución del tamaño de las partículas; valor D90 del diámetro medio de las partículas [nm]	Contenido de partículas <100 nm [%]	Fracción de volumen de partículas < 200 nm [%]
Ejemplo comparativo 3	124,9	75,3	84,9
Ejemplo 4	105,9	87,6	88,3
Ejemplo comparativo 5	184,7	54,2	49,9
Ejemplo 6	115,0	80,0	100,0
Ejemplo comparativo 7	101,2	88,7	25,0
Ejemplo 8	91,0	94,5	100,0
Ejemplo 9	98,8	90,3	61,0

10 Con rendimientos de 2,0 kg/h y materiales con un MVR en el intervalo de aproximadamente 7 a 9 (Ejemplo comparativo 3 y Ejemplo 4), el Ejemplo 4 según la invención muestra la influencia positiva del siloxano de bajo peso molecular según la invención. El ejemplo 4 según la invención tiene un valor D90 significativamente menor en comparación con el ejemplo comparativo 3 y, por lo tanto, proporciona una morfología de polímero con un tamaño de dominio de siloxano más pequeño. Se pueden conseguir viscosidades más bajas aumentando la temperatura de reacción (ejemplo comparativo 5 y ejemplo 6). El ejemplo 6 según la invención, que contiene el aditivo siloxano de bajo peso molecular del componente C) según la invención, muestra un valor D90 significativamente menor que el ejemplo comparativo 5.

15 En rendimientos más bajos (1,4 kg e inferiores en comparación con 2,0 kg/h), la influencia positiva de la adición del componente especial de siloxano es también evidente. Aunque el Ejemplo 9 según la invención tiene un valor D90 similar al del Ejemplo Comparativo 7 - la proporción de partículas con un volumen < 200 nm es significativamente mayor que en el Ejemplo 9 según la invención. Las partículas de gran volumen son especialmente críticas con respecto a las perturbaciones durante el procesamiento, por ejemplo, en el moldeo por inyección. Si se aumenta la proporción del componente de siloxano según la invención (ejemplo 8), se consiguen otras ventajas, que se pueden observar en el menor valor D90 y en una mejor distribución del volumen (no hay más partículas presentes con un volumen >200 nm) de las partículas.

Influencia de la estructura química del componente C)

Materiales de origen:

Componente A: Policarbonato

30 **PC A:** Como materia prima para la extrusión reactiva se utiliza policarbonato lineal de bisfenol A con grupos terminales a base de fenol de Covestro Deutschland AG con un índice de volumen de fusión de 59 - 62 cm³/10min medido a 300 °C y 1,2 kg de carga (según ISO 1033). Este policarbonato no contiene aditivos tales como estabilizadores UV, agentes desmoldantes o termoestabilizadores. El policarbonato se produjo mediante un proceso de transesterificación en fusión, como se describe en el documento DE 102008019503 descrito. El policarbonato tiene un contenido de grupos terminales fenólicos de aproximadamente 600 ppm.

PC B: Como material de partida para la extrusión reactiva se utiliza policarbonato lineal de bisfenol A con grupos terminales a base de fenol con una viscosidad de la solución de aproximadamente 1,17. Este policarbonato no contiene aditivos tales como estabilizadores UV, agentes desmoldantes o termoestabilizadores. El policarbonato se produjo mediante un proceso de transesterificación en fusión, como se describe en el documento DE 102008019503 descrito. El policarbonato tiene un contenido de grupos terminales fenólicos de aproximadamente 1600 ppm.

Componente B:

Siloxano-1

bisfenol A-terminado polidimetilsiloxano de fórmula 3 con n de aproximadamente 15 y m que va de 3 a 4 ($R^1 = H$, $R^2 = \text{metilo}$, $X = \text{isopropilideno}$), con un contenido de hidroxilo de 27,8 mg KOH/g y una viscosidad de 165 mPa-s (23°C); el contenido de sodio es de aproximadamente 4 ppm.

Siloxano-2:

Polidimetilsiloxano terminado con hidroquinona de fórmula 2 con n de aproximadamente 20 y m en el intervalo de 3 a 4 ($R^1 = H$, $R^2 = \text{metilo}$), con un contenido de hidroxilo de 22,2 mg KOH/g y una viscosidad de 177 mPa-s (23°C); el contenido de sodio es de aproximadamente 3 ppm.

Siloxano-3:

Un polidimetilsiloxano con terminación de bisfenol A de fórmula 3 con n de aproximadamente 30 y m que oscila entre 3 y 4 ($R^1 = H$, $R^2 = \text{metilo}$, $X = \text{isopropilideno}$), con un contenido de hidroxilo de 17,9 mg KOH/g y una viscosidad de 402 mPa-s (23°C); el contenido de sodio es de aproximadamente 3 ppm.

Componente C o (ii):

Siloxano oligomérico lineal de fórmula (I) con Z_1 y $Z_2 = OH$, $R_8 = \text{metilo}$ y $R_9 = \text{fenilo}$ con un promedio de s de aprox. 4 (mezcla oligomérica con cadenas de $s = 2$ a aprox. 10).

Componente de comparación:

Octafenilciclotetrasiloxano (CAS: 546-56-5), 95% de la empresa ABCR GmbH & Co.KG (Karlsruhe Alemania).

Masterbatch catalizador (sin componente aditivo a base de siloxano):

El catalizador utilizado es el fenolato de tetrafenilfosfonio de Rhein Chemie Rheinau GmbH (Mannheim, Alemania) en forma de masterbatch. El tetrafenilfosfoniofenolato se utilizó como solución sólida con fenol y contiene aproximadamente un 70% de tetrafenilfosfoniofenolato. Las siguientes cantidades se refieren a la sustancia obtenida de Rhein Chemie (como solución sólida con fenol).

El masterbatch se preparó como una mezcla al 0,25 %. Para ello, se hicieron girar 4982 g de policarbonato PC A con 18 g de fenolato de tetrafenilfosfonio en un mezclador de rueda Rhön durante 30 minutos. El masterbatch se dosificó en una proporción de 1:10, de modo que el catalizador estaba presente en la cantidad total de policarbonato a un nivel de 0,025 % en peso.

Ejemplo comparativo 10:

En un matraz de vidrio de 250 ml con agitador y separador de trayecto corto, se pesaron 42,5 g de gránulos de policarbonato (PC A; 85 % en peso), 2,5 g de siloxano-1 (5 % en peso) y 5 g (10 % en peso) de masterbatch catalizador y 0,1 g (0,2 % en peso) de octafenilciclotetrasiloxano. El aparato fue evacuado y ventilado con nitrógeno (3 veces cada uno). La mezcla se fundió mediante un baño metálico precalentado a 350 °C en 10 minutos al vacío. La presión en el aparato era de aproximadamente 1,5 mbar. La mezcla de reacción se mantuvo en este vacío durante 30 minutos con agitación. A continuación, se realizó una ventilación con nitrógeno y se retiró la masa fundida del polímero. Se obtuvo un polímero blanco opaco. La viscosidad de la solución del producto es $\eta_{rel} = 1,345$.

Ejemplo comparativo 11:

Se pesaron 42,5 g de granulado de policarbonato (PC A; 85 % en peso), 2,5 g de siloxano-2 (5 % en peso) y 5 g (10 % en peso) de masterbatch catalizador (que, contrariamente a la especificación anterior, también contenía 1,66 % en peso de octafenilciclotetrasiloxano) en un matraz de vidrio de 250 ml con agitador y separador de paso corto. El aparato fue evacuado y ventilado con nitrógeno (3 veces cada uno). La mezcla se fundió mediante un baño metálico precalentado a 350 °C en 10 minutos al vacío. La presión en el aparato era de aproximadamente 1,5 mbar. La mezcla de reacción se mantuvo en este vacío durante 30 minutos con agitación. A continuación, se realizó una ventilación con nitrógeno y se retiró la masa fundida del polímero. Se obtuvo un polímero blanco opaco. La viscosidad de la solución del producto es $\eta_{rel} = 1,46$.

Ejemplo 12:

5 Se pesaron 47,4 g de gránulos de policarbonato (PC B; 94,8 % en peso) en un matraz de vidrio de 250 ml con agitador y separador de recorrido corto. El aparato fue evacuado y ventilado con nitrógeno (3 veces cada uno). La mezcla se fundió mediante un baño metálico precalentado a 350 °C en 10 minutos a presión normal. Se añadió una mezcla de siloxano de 2,5 g de siloxano-3 (5 % en peso) y 0,13 g (0,2 % en peso) del componente C (disuelto en siloxano-3) a 10 mbar. A continuación, se redujo la presión del aparato a aproximadamente 1,5 mbar. La mezcla de reacción se mantuvo en este vacío durante unos 5 minutos con agitación. A continuación, se realizó una ventilación con nitrógeno y se retiró la masa fundida del polímero. Se obtuvo un polímero blanco opaco. La viscosidad de la solución del producto es $\eta_{rel} = 1,38$.

Tabla 3: Distribución del dominio de los resultados

10

	Distribución del tamaño de las partículas; valor D90 del diámetro medio de las partículas [nm]	Contenido de partículas <100 nm [%]
Ejemplo 12	110,4	85,3

Los ejemplos comparativos 10 y 11 mostraron una distribución de partículas claramente gruesa en el AFM; por lo tanto, se prescindió de una evaluación precisa y sólo se hizo una estimación.

Tabla 4: Distribución del dominio de los resultados

15

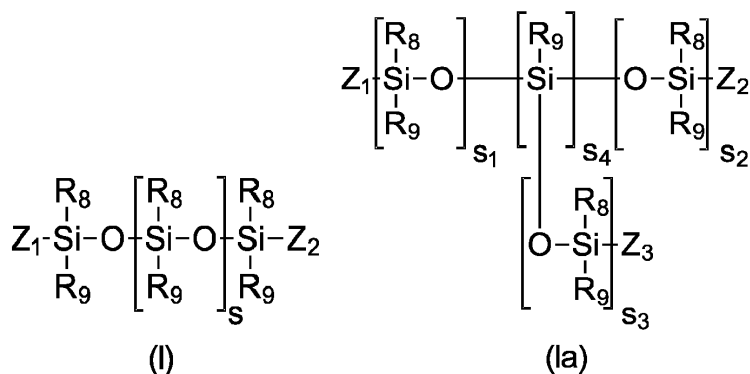
	Diámetro de las partículas grandes (40 μm de captación) [nm]	Diámetro de las partículas pequeñas (grabación de 2,5 μm) [nm]
Ejemplo comparativo 10	1700 (oblongo)	20-270 (redondo)
Ejemplo comparativo 11	1000 (oblongo)	26-240 (redondo)

20 La comparación del Ejemplo 12 con los Ejemplos comparativos 10 y 11 muestra que la adición de un compuesto que tiene tanto grupos alifáticos como aromáticos, en comparación con un compuesto que sólo tiene un grupo aromático, da como resultado una distribución de dominios de siloxano reducida en la preparación de un co-condensado en bloque de polisiloxano-policarbonato.

REIVINDICACIONES

1. Composición de policarbonato que contiene

- (i) al menos un co-condensado en bloque de polisiloxano-policarbonato,
- (ii) al menos un siloxano de la fórmula química general (I), (Ia) o cualquier mezcla de los mismos,



en la que Z₁, Z₂ y Z₃ cada uno independientemente entre sí representan metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, isobutilo, vinilo, propenilo, butenilo, alquilo C5 a C18, metacriloxipropilo; monodicarbinol, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, epoxipropoxipropilo, feniletilo opcionalmente sustituido con alquilo o alcoxi, fenilisopropilo, 3-fenilpropilo o fenilo, hidroxilo, hidrógeno, cloro, flúor o CN,

R₈ y R₉ cada uno independientemente entre sí representan un grupo alifático o un grupo aromático, con la condición de que en la fórmula (I) o (Ia) al menos un R₈ representa un grupo alifático y al menos un R₉ representa un grupo aromático, y

s, s₁, s₂, s₃ y s₄ representan, cada uno por separado, un número natural entre 1 y 250,

(iii) opcionalmente, al menos otro polímero distinto del componente i), y

(iv) opcionalmente, al menos un aditivo más.

2. Composición de policarbonato según la reivindicación 1, **caracterizada porque**

R₈ en la fórmula química general (I) o (Ia) representa, en cada caso, de forma independiente, metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, isobutilo, vinilo, alquilo C5 a C18 o feniletilo opcionalmente sustituido con alquilo o alcoxi, fenilisopropilo, 3-fenilpropilo o fenilo,

R₉ en la fórmula química general (I) o (Ia) representa, en cada caso, de forma independiente, metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, isobutilo, vinilo, alquilo C5 a C18 o feniletilo opcionalmente sustituido con alquilo o alcoxi, fenilisopropilo, 3-fenilpropilo o fenilo,

con la condición de que al menos un R₈ representa metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, vinilo, isobutilo o alquilo C5 a C18 y al menos un R₉ representa feniletilo opcionalmente sustituido con alquilo o alcoxi, fenilisopropilo, 3-fenilpropilo o fenilo, y

Z₁, Z₂ y Z₃ en la fórmula química general (I) o (Ia) tienen cada uno, independientemente entre sí, los significados indicados en la reivindicación 1.

3. Composición de policarbonato según la reivindicación 2, **caracterizada porque**

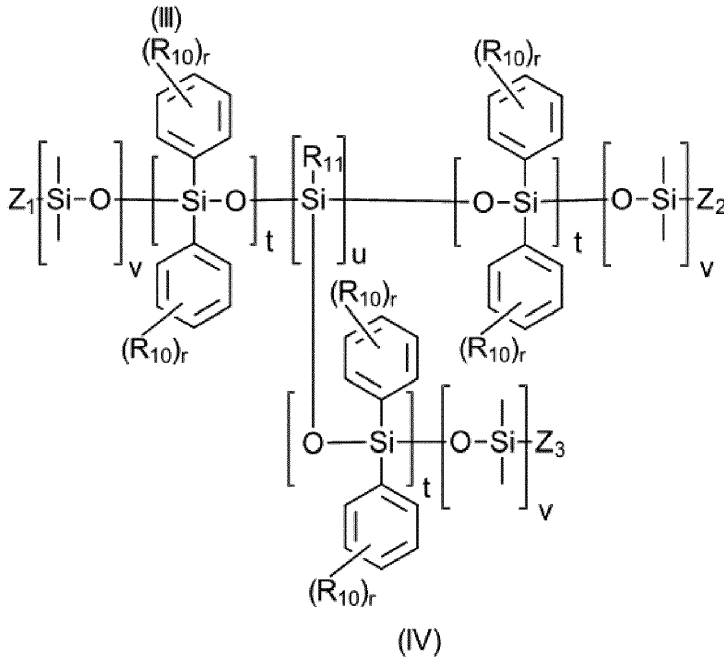
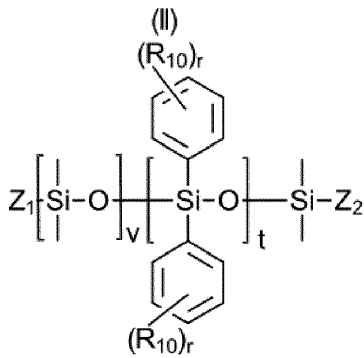
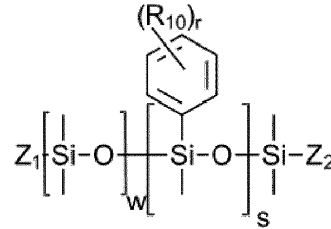
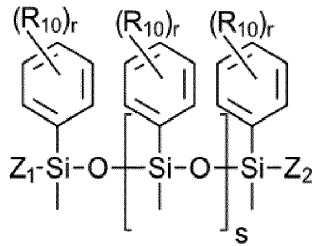
R₈ en la fórmula química general (I) o (Ia) representa en cada caso, de forma independiente, metilo, etilo, trimetilfenilo, -CH₂-CH₂-fenilo, -CH₂-CH₂-CH₂-fenilo, -CH₂-CH(CH₃)-fenilo, -CH₂-CH₂-CH₂-(2-metoxi)fenilo o fenilo y

R₉ en la fórmula química general (I) o (Ia) representa cada uno independientemente metilo, etilo, trimetilfenilo, -CH₂-CH₂-fenilo, -CH₂-CH₂-CH₂-fenilo, -CH₂-CH(CH₃)-fenilo, -CH₂-CH₂-CH₂-(2-metoxi)fenilo o fenilo,

con la condición de que al menos un R₈ representa metilo o etilo y al menos un R₉ representa trimetilfenilo o fenilo, y

Z₁, Z₂ y Z₃ en la fórmula química general (I) o (Ia) tienen cada uno, independientemente entre sí, los significados indicados en la reivindicación 1.

4. Una composición de policarbonato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** el al menos un siloxano del componente (ii) está representado por la fórmula química general (II), la fórmula química general (IIa), la fórmula química general (III) y/o la fórmula química general (IV),



5

10

15

en la que Z₁, Z₂ y Z₃ cada uno independientemente entre sí representan metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, isobutilo, vinilo, propenilo, butenilo, alquilo C5 a C18, metacriloxipropilo; monodicarbinol, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, epoxipropoxipropilo, feniletilo opcionalmente sustituido con alquilo o alcoxi, fenilisopropilo, 3-fenilpropilo o fenilo, hidroxilo, hidrógeno, cloro, flúor o CN, preferentemente metilo, metoxi, etoxi, hidrógeno o hidroxilo,

R₁₀ representa en cada caso, de forma independiente, hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, isobutilo, isooctilo, isononilo o isodecilo,

R₁₁ representa en cada caso, de forma independiente, metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, isobutilo, vinilo, propenilo, butenilo, alquilo C5 a C18, metacriloxipropilo; monodicarbinol, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, epoxipropoxipropilo, feniletilo opcionalmente sustituido con alquilo o alcoxi, fenilisopropilo, 3-fenilpropilo o fenilo, hidroxilo, hidrógeno, cloro, flúor o CN, r es un número natural entre 0 y 3,

s y t son cada uno independientemente entre sí un número natural entre 1 y 250, preferentemente entre 1 y 100, más preferentemente entre 5 y 75, y

w y v son cada uno independientemente entre sí un número natural entre 1 y 250, preferentemente entre 1 y 100, en particular preferentemente entre 5 y 75, y

los grupos con los índices s, w, v, t y u pueden estar presentes distribuidos estadísticamente en el siloxano del componente ii)

- 5 5. Composición de policarbonato según la reivindicación 4, **caracterizada porque** en las fórmulas químicas generales (II), (IIa), (III) y (IV)

Z₁, Z₂ y Z₃ cada uno independientemente entre sí representan metilo, vinilo, metoxi, etoxi, hidrógeno o hidroxilo, preferentemente metilo, hidroxilo o una mezcla de metoxi y etoxi,

R₁₀ representa el hidrógeno o el metilo,

- 10 R₁₁ independientemente en cada caso representa, metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, isobutilo, vinilo, propenilo, butenilo, alquilo C5 a C18, metacriloxipropilo; monodicarbinol, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, epoxipropoxipropilo, feniletilo opcionalmente sustituido con alquilo o alcoxi, fenilisopropilo, 3-fenilpropilo o fenilo, hidroxilo, hidrógeno, cloro, flúor o CN, preferentemente metilo o fenilo,

r es un número natural entre 0 y 3,

- 15 s es un número natural entre 5 y 75,

t es un número natural entre 1 y 75,

w es un número natural entre 5 y 75

v es un número natural entre 1 y 75 y

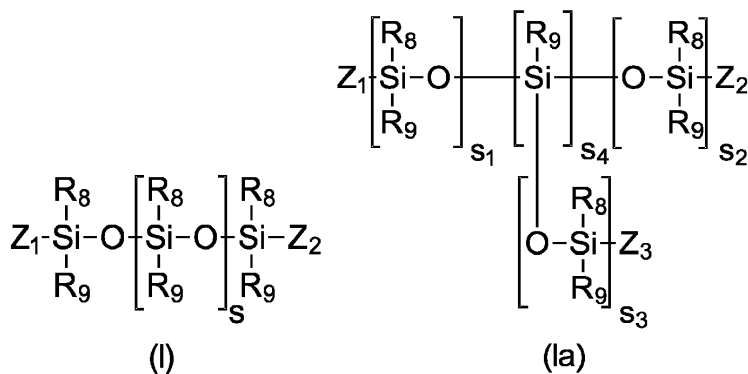
u es un número natural entre 1 y 10.

- 20 6. Proceso para la preparación de co-condensados en bloque de polisiloxano-policarbonato, en el que

A) al menos un policarbonato se hace reaccionar en estado fundido con

B) al menos un (poli)siloxano terminado en hidroxiarilo, utilizando

C) al menos un siloxano de la fórmula química general (I), (Ia) o cualquiera de sus mezclas,



- 25 en la que Z₁, Z₂ y Z₃ cada uno independientemente entre sí representan metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, isobutilo, vinilo, propenilo, butenilo, alquilo C5 a C18, metacriloxipropilo; monodicarbinol, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, epoxipropoxipropilo, feniletilo opcionalmente sustituido con alquilo o alcoxi, fenilisopropilo, 3-fenilpropilo o fenilo, hidroxilo, hidrógeno, cloro, flúor o CN,

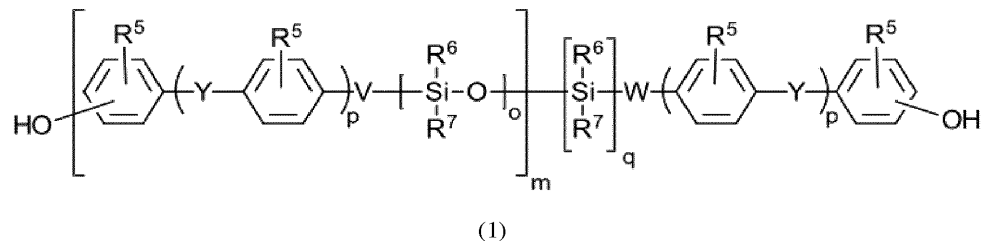
- 30 R₈ y R₉ cada uno independientemente representan un grupo alifático o un grupo aromático, con la condición de que en la fórmula (I) o (Ia) al menos un R₈ representa un grupo alifático y al menos un R₉ representa un grupo aromático, y

s, s₁, s₂, s₃ y s₄ cada uno independientemente entre sí representan un número natural entre 1 y 250,

caracterizado porque el proceso comprende una etapa de adición del componente C) al componente A), al componente B) y/o a una mezcla del componente A) y B).

- 35 7. Proceso para la preparación de co-condensados en bloque de polisiloxano-policarbonato según la reivindicación 6, **caracterizado porque**

en el que el componente B) es un (poli)siloxano de fórmula (1) terminado en hidroxilo,



en la que

R⁵ es hidrógeno o alquilo C₁ a C₄, preferentemente hidrógeno o metilo,

5 R⁶ y R⁷ independientemente entre sí representan alquilo C₁ a C₄, preferentemente metilo,

Y es un enlace simple, -CO-, -O-, alquileno C₁ a C₅, alquilideno C₂ a C₅ o un radical de cicloalquilideno C₅ a C₆ que puede ser mono o polisustituido con alquilo C₁ a C₄, preferentemente un enlace simple, -O-, isopropilideno o un radical de cicloalquilideno C₅ a C₆ que puede ser mono o polisustituido con alquilo C₁ a C₄,

V representa oxígeno, alquileno C₂-C₆ o alquilideno C₃ a C₆, preferentemente oxígeno o alquileno C₃,

10 cuando q = 0, W representa un enlace simple,

cuando q = 1, W es oxígeno, alquileno C₂ a C₆ o alquilideno C₃ a C₆, preferentemente oxígeno o alquileno C₃,

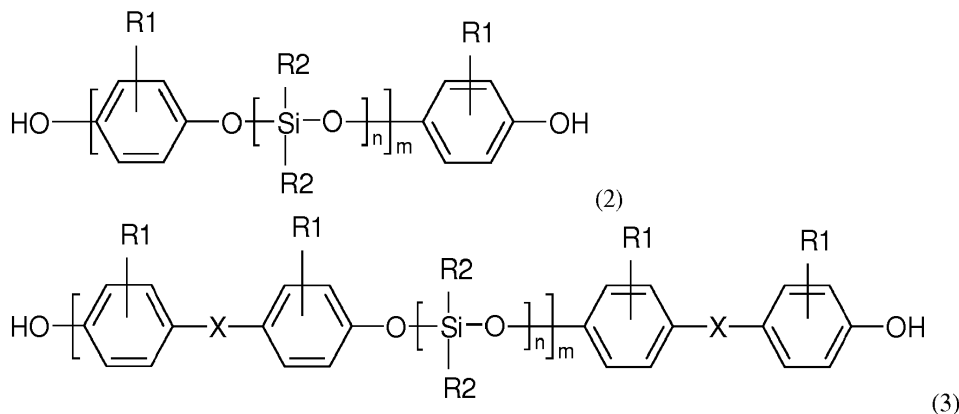
p y q significan cada uno independientemente 0 o 1,

o representa un número medio de unidades de repetición de 10 a 400, preferentemente de 10 a 100, y

m representa un número medio de unidades de repetición de 1 a 10, preferentemente de 1,5 a 5.

15 8. Proceso para la preparación de co-condensados en bloque de polisiloxano-policarbonato según una de las reivindicaciones 6 o 7, **caracterizado porque**

el componente B) es un (poli)siloxano terminado en hidroxiarilo de las fórmulas (2), (3), (VII), (VIII) o (IX)



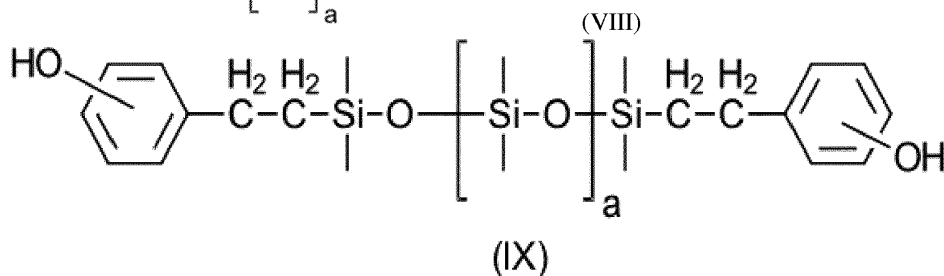
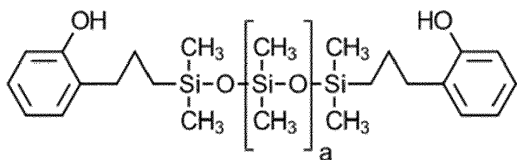
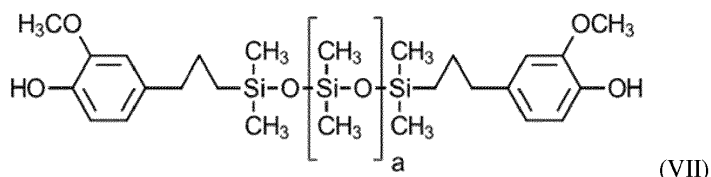
20 en la que R₁ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₄, preferentemente hidrógeno o metilo,

R₂ representa independientemente arilo o alquilo, preferentemente metilo,

X representa un enlace simple, alquileno C₁ a C₅, alquilideno C₂ a C₅, cicloalquilideno C₅ a C₁₂, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, preferentemente un enlace simple, isopropilideno, cicloalquilideno C₅ a C₁₂ u oxígeno, y más preferentemente isopropilideno,

25 n es un número entre 10 y 150,

m es un número de 1 a 10,



5 en la que a en la fórmula (VII), (VIII) y (IX) es un número medio de 10 a 400, preferentemente de 10 a 100 y particularmente preferente de 15 a 50.

9. Proceso para la preparación de co-condensados en bloque de polisiloxano-policarbonato según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado porque**

10 R_8 en la fórmula química general (I) o (Ia) representa, en cada caso, de forma independiente, metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, isobutilo, vinilo, alquilo C5 a C18, feniletilo opcionalmente sustituido con alquilo o alcoxi, fenilisopropilo, 3-fenilpropilo o fenilo, y

R_9 en la fórmula química general (I) o (Ia) representa, en cada caso, de forma independiente, metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, isobutilo, vinilo, alquilo C5 a C18, feniletilo opcionalmente sustituido con alquilo o alcoxi, fenilisopropilo, 3-fenilpropilo o fenilo,

15 con la condición de que al menos un R_8 representa metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, vinilo, isobutilo o alquilo C5 a C18 y al menos un R_9 representa feniletilo opcionalmente sustituido con alquilo o alcoxi, fenilisopropilo, 3-fenilpropilo o fenilo.

10. Proceso para la preparación de co-condensados en bloque de polisiloxano-policarbonato según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizado porque**

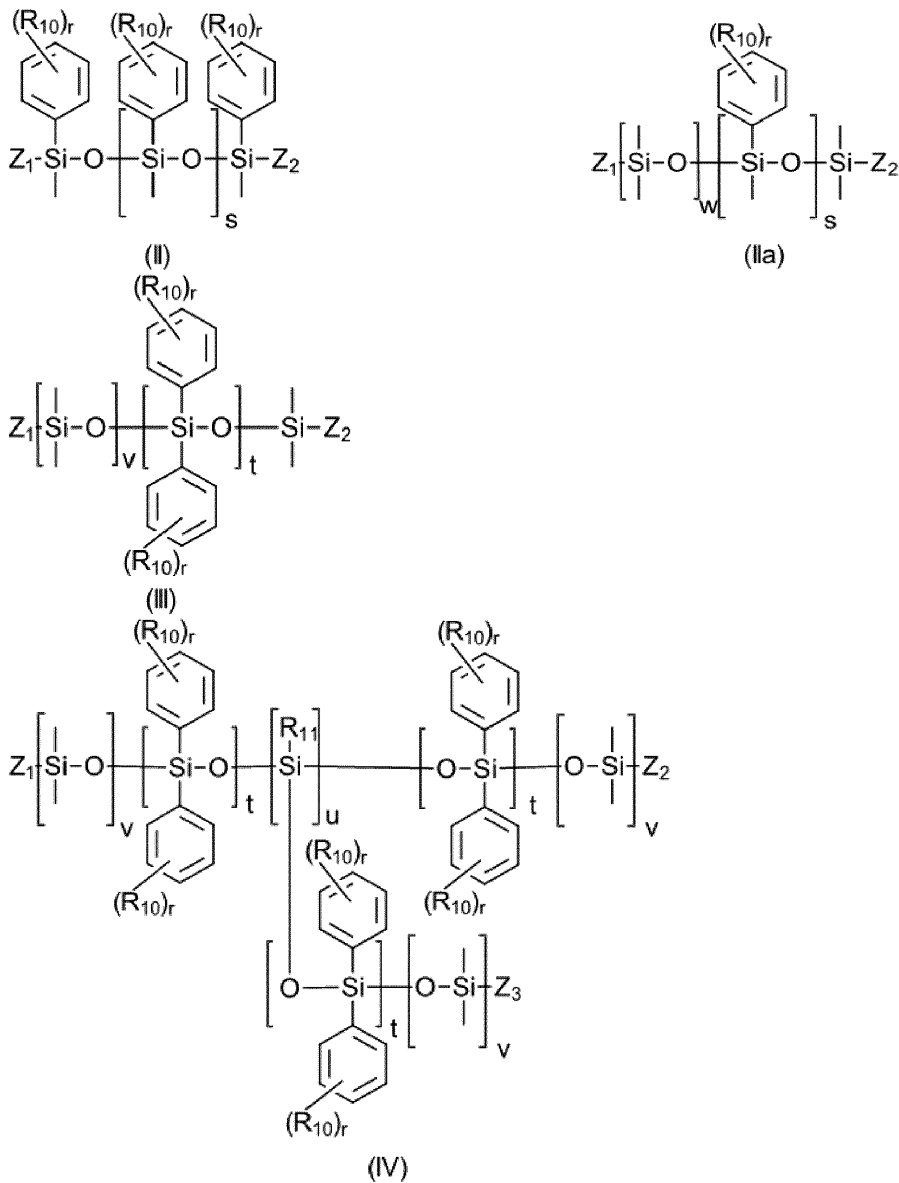
20 R_8 en la fórmula química general (I) o (Ia) representa, en cada caso, de forma independiente, metilo, etilo, trimetilfenilo, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -fenilo, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -fenilo, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)$ -fenilo, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -(2-metoxi)fenilo o fenilo y

R_9 en la fórmula química general (I) o (Ia) representa, en cada caso, de forma independiente, metilo, etilo, trimetilfenilo, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -fenilo, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -fenilo, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)$ -fenilo, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ -(2-metoxi)fenilo o fenilo,

25 con la condición de que al menos un R_8 representa metilo o etilo y al menos un R_9 representa un trimetilfenilo o fenilo.

11. Proceso para la preparación de co-condensados en bloque de polisiloxano-policarbonato según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, **caracterizado porque** el al menos un siloxano del componente C) está representado por la fórmula química general (II), la fórmula química general (IIa), la fórmula química general (III) y/o la fórmula química general (IV)

30



5 en la que Z₁, Z₂ y Z₃ representan, cada uno independientemente entre sí, metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, isobutilo, vinilo, propenilo, butenilo, alquilo C5 a C18, metacriloxipropilo; monodicarbinol, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, epoxipropoxipropilo, feniletilo opcionalmente sustituido con alquilo o alcoxi, fenilisopropilo, 3-fenilpropilo o fenilo, hidroxilo, hidrógeno, cloro, flúor o CN, preferentemente metilo, metiloxi, hidrógeno o hidroxilo,

10 R₁₀ representa en cada caso, de forma independiente, hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, isobutilo, isooctilo, isononilo o isodecilo,

R₁₁ representa en cada caso, de forma independiente, metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo, isobutilo, vinilo, propenilo, butenilo, alquilo C5 a C18, metacriloxipropilo; monodicarbinol, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, epoxipropoxipropilo, feniletilo opcionalmente sustituido con alquilo o alcoxi, fenilisopropilo, 3-fenilpropilo o fenilo, hidroxilo, hidrógeno, cloro, flúor o CN, r es un número natural entre 0 y 3,

15 s y t son cada uno independientemente un número natural entre 1 y 250, preferentemente entre 1 y 100, más preferentemente entre 5 y 75,

w y v son cada uno independientemente un número natural entre 1 y 250, preferentemente entre 1 y 100, más preferentemente entre 5 y 75, y

20 los grupos con los índices s, w, v, t y u puede tener una distribución aleatoria en el siloxano del componente C).

FIGURA 1

