



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 281 794**

51 Int. Cl.:
B29B 7/32 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04726964 .2**
86 Fecha de presentación : **13.04.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1617980**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **25.01.2006**

54 Título: **Procedimiento para mezclar masas fundidas poliméricas con aditivos.**

30 Prioridad: **22.04.2003 DE 103 18 108**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.10.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.10.2007

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Kohlgrüber, Klemens;**
Holdenried, Günther;
Kords, Christian;
Heuser, Jürgen y
König, Thomas

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para mezclar masas fundidas poliméricas con aditivos.

5 La invención se refiere a un procedimiento para mezclar masas fundidas poliméricas con aditivos y masas de moldeo termoplásticas de especialmente policarbonato. A este respecto, una corriente principal de polímero existente en forma de masa fundida, por ejemplo policarbonato, se mezcla en un dispositivo de mezclado sin partes móviles con una corriente lateral de aditivos. La corriente lateral puede estar compuesta por una mezcla de gránulos fundidos y aditivos. Este procedimiento suprime reacciones secundarias no deseadas de aditivos y polímero y así conduce a
10 productos que tienen un color propio muy bueno y excelentes propiedades para aplicaciones técnicas. Además, la invención permite la revalorización rentable de mercancía de segunda calidad que no satisface las especificaciones.

Como ya se sabe, los aditivos pueden experimentar reacciones no deseadas a alta temperatura, tanto con la matriz polimérica u otros aditivos como sin otro correctante. Mediante reacciones de este tipo se reduce, por una parte, la
15 cantidad de aditivos añadidos, lo cual disminuye su acción. Por otra parte, los productos de reacción de las reacciones también pueden repercutir desventajosamente en la calidad del polímero, por ejemplo mediante deterioro del color. A este respecto, sobre todo un tiempo de permanencia prolongado a alta temperatura resulta muy perjudicial.

Como ya se sabe, para masas de moldeo termoplásticas hay múltiples especificaciones que son familiares para el
20 experto en este campo. Éstas pueden ser, por ejemplo, peso molecular promedio en número o en peso, composición química, grado u orden de ramificación, contenidos de sustancias volátiles o extraíbles, grado de reticulación de fases elastoméricas, viscosidades a distintas velocidades de cizalladura, índice de fluidez de la masa fundida, contenidos de aditivos, contenidos de grupos terminales de moléculas, contenido de partículas no fundibles y/o coloreadas, olor, color o la forma del producto después de granularse. Los motivos por los que estas especificaciones pueden infringirse son igualmente múltiples. Esto puede deberse, por ejemplo, a fluctuaciones en la calidad de las mercancías de partida o a las interferencias más variadas en el proceso. Otro motivo para la mercancía que no satisface las especificaciones puede estar en procesos de arranque o en la necesidad de abandonar la especificación en caso de cambio de caudales o tipos de productos. Esta mercancía que no satisface las especificaciones se denomina en este documento mercancía de segunda calidad. La mercancía de segunda calidad sólo puede venderse en el mercado a precios bajos o debe
30 desecharse, lo que provoca grandes costes y contamina el medioambiente por el consumo innecesario de recursos. Por tanto, se desea encontrar un procedimiento con el que pueda usarse rentablemente esta mercancía de segunda calidad.

Fundamentalmente se conoce la mezcla de aditivos con distintos polímeros con ayuda de mezcladores sin partes móviles (mezcladores estáticos). En "Chemische Industrie", 37(7), página 474-476, se explica una utilización de
35 mezcladores estáticos correspondientemente al estado de la técnica para fines de este tipo. Se mencionan poliestireno, HIPS y LLDPE. Los mezcladores del modelo SMX allí mostradas en la figura 2 se corresponden con el estado actual de la técnica y se utilizan frecuentemente a escala industrial. La figura 1 muestra dos variantes de procedimiento que se caracterizan a continuación con 2.1 y 2.2:

40 2.1. Los aditivos se dosifican en forma líquida en la corriente principal antes de un mezclador estático. La desventaja de este procedimiento es que la seguridad contra la perforación de las gotitas requiere en la corriente principal un mezclador estático muy largo que requiere alta pérdida de presión y un tiempo de permanencia prolongado. El tiempo de permanencia prolongado es desfavorable, ya que en este tiempo son posibles reacciones secundarias no deseadas de los componentes de los aditivos, de los componentes de los
45 aditivos entre sí o con la corriente principal.

2.2. Los pigmentos y agregados sólidos se transportan por una prensa extrusora antes del mezclador estático.

En esta cita bibliográfica también se describe la adición de un aditivo de baja viscosidad en un mezclador de
50 derivación a una corriente lateral de aproximadamente el 10% de la corriente total.

En el documento DE4039857A1 se describe otro procedimiento para mezclar aditivos en una corriente polimérica, en el que se prefieren masas fundidas de poliamida y poliéster. A este respecto, de una corriente principal se extrae una corriente lateral, los aditivos se mezclan con la corriente lateral con ayuda de una prensa extrusora alimentada con masa fundida y se mezcla de nuevo con la corriente principal con ayuda de un mezclador estático. La desventaja de este procedimiento es el inevitable aumento en la prensa extrusora de la temperatura de una parte de la corriente principal que, por una parte, puede reducir la calidad del polímero y de nuevo hace posible reacciones secundarias no deseadas de los componentes de los aditivos, de los componentes de los aditivos entre sí o con el polímero de la corriente secundaria o principal. Allí no se describe una valorización de la mercancía de segunda calidad.
60

En el documento DE19841376A1 se describe otro procedimiento para mezclar aditivos en polímeros, en el que los ejemplos se refieren en este caso a poliéster y copoliéster. En este caso también se extrae una corriente lateral de la corriente principal, y concretamente mediante una bomba de engranajes planetarios. Los aditivos se mezclan mediante un mezclador estático con la corriente lateral y posteriormente de nuevo la corriente lateral mediante un mezclador
65 estático con la corriente principal. En este procedimiento no es posible incorporar mercancía de segunda calidad en la corriente principal. El nivel de temperatura también está fijado al de la corriente principal, de manera que a esta temperatura pueden producirse reacciones perjudiciales de los aditivos.

ES 2 281 794 T3

En el documento EP0905184A2 se indica que para mezclar aditivos en policarbonato en la masa fundida pueden usarse prensas extrusoras, mezcladores de Banbury, molinos de rodillos o amasadoras. Todos estos aparatos tienen la desventaja de que pueden perjudicar al polímero y los aditivos mediante el aporte de energía y por tanto el aumento de temperatura asociado. La manipulación de policarbonato termoplástico en un molino de rodillos sólo debería ser adecuada para el uso en laboratorio.

Al estado de la técnica pertenecen además las siguientes solicitudes y publicaciones:

El documento DE19947630A1 describe un procedimiento para la preparación continua de una mezcla de polímeros termoplásticos y su uso. En este procedimiento, una corriente se extrae directamente de la producción primaria y se mezcla en un mezclador con una corriente lateral de otro polímero que puede contener aditivos.

El documento DE10050023A1 describe un dispositivo de mezclado y un procedimiento para preparar masas de moldeo que pueden transformarse termoplásticamente, especialmente lotes de aditivos, con uso de máquinas de dos husillos.

En "Plastverarbeiter", 11(43), 1992, "Statisches Mischen in der Kunststoffverarbeitung und -herstellung" se da una visión general sobre las operaciones de mezclado se que realizan con mezcladores estáticos. Allí se tratan especialmente las diversas posibilidades de utilización del mezclador estático del modelo SMX, a las que también pertenece el mezclado de aditivos de baja viscosidad en masas fundidas poliméricas. El único ejemplo de producto allí mencionado es la mezcla de aceite mineral en poliestireno.

El objetivo de la presente invención era encontrar un procedimiento para mezclar una corriente principal de policarbonato con aditivos, con el que se equilibraran las desventajas del estado de la técnica y que hiciera posible una minimización de la carga de temperatura de los aditivos y la utilización de mercancía de segunda calidad.

Se prefiere un procedimiento, caracterizado porque la temperatura de la corriente principal antes del mezclado es inferior a 320°C, preferiblemente inferior a 310°C y con especial preferencia inferior a 300°C.

El tiempo de permanencia de la corriente principal en el mezclador estático asciende preferiblemente a de 20 a 120 segundos, con especial preferencia de 30 a 60 segundos.

También se prefiere un procedimiento caracterizado porque los aditivos se introducen a la corriente principal en forma de una corriente lateral de una mezcla previa de masa fundida de policarbonato y aditivo.

La relación de masas de la corriente lateral respecto a la corriente principal asciende preferiblemente a de 1:4 a 1:30, con especial preferencia de 1:5 a 1:20.

También se prefiere un procedimiento, caracterizado porque la corriente lateral se forma a partir de gránulos de policarbonato fundido y/o mercancía rota de policarbonato, especialmente de material de reciclaje de policarbonato.

También se prefiere un procedimiento, caracterizado porque una parte de los aditivos o todos los aditivos se introducen después de la fusión del policarbonato para la corriente lateral y se mezclan con otro mezclador estático para formar la corriente lateral.

El tiempo de permanencia en el otro mezclador estático de la corriente lateral asciende preferiblemente a de 10 a 300 segundos, con especial preferencia de 20 a 120 segundos y especialmente se prefiere de 30 a 60 segundos.

Otro objeto de la invención es un procedimiento continuo para mezclar masas fundidas poliméricas altamente viscosas como corriente principal en un tubo hidráulico con aditivos de una corriente lateral líquida, caracterizado porque los aditivos se mezclan previamente con una parte de la masa fundida polimérica para dar la corriente lateral, porque la corriente lateral que contiene aditivos se alimenta en la corriente principal mediante una conducción dispuesta especialmente centrada en el reactor de flujo pistón, las corrientes reunidas se mezclan intensamente en un primer mezclador estático conectado directamente aguas abajo (10, figura 1) y esta mezcla previa se divide finamente en un tubo de mezclado con sección transversal ampliada y en un segundo mezclador estático (16, figura 1) con estructura más fina (abertura de malla más pequeña, es decir, más orificios de paso de producto por superficie).

Como polímeros adecuados se consideran todos los polímeros termoplásticos, preferiblemente poliestireno, copolímeros de estireno con ácido acrílico, ácido metacrílico, alfa-metil-estireno, éster del ácido acrílico como metacrilato de metilo, acrilato de butilo, etc., sobre todo acrilonitrilo (SAN). Estos polímeros pueden estar modificados con una fase de caucho, por ejemplo polibutadieno, poliisopreno, policloropreno, EPDM, poli(acrilato de butilo), etc., por ejemplo con los polibutadienos o poli(acrilatos de butilo) injertados copoliméricos antes citados (por ejemplo ABS).

En un procedimiento preferido, la sección transversal del tubo de mezclado del segundo mezclador estático (16, figura 1) es al menos 1,2 veces, preferiblemente al menos 2 veces, con especial preferencia al menos 3 veces mayor que la sección transversal del tubo de mezclado del primero mezclador estático (10, figura 1).

ES 2 281 794 T3

También se prefiere un procedimiento en el que el número de orificios de paso de producto (por unidad de superficie) en el segundo mezclador estático (16, figura 1) asciende al menos a 1,5 veces el número de orificios de paso de producto (por unidad de superficie) en el primer mezclador estático (10, figura 1).

- 5 Orificios de paso de producto son todas las perforaciones y orificios en el mezclador estático que en sección transversal atraviesan el mezclador y conducción, vistos desde el producto.

Además, se prefiere un procedimiento, caracterizado porque la mezcla se mezcla finamente en un tercer mezclador estático conectado aguas abajo del segundo mezclador estático con o sin sección transversal ampliada.

- 10 El procedimiento está especialmente disponible para mezclas poliméricas en las que la mezcla presenta una viscosidad en el intervalo de 1 Pa·s a 10^7 Pa·s.

- 15 Los aditivos pueden conferir al polímero múltiples propiedades. Estos pueden ser, por ejemplo, antioxidantes, absorbentes de UV y fotoestabilizadores, desactivadores de metales, secuestrantes de peróxido, coestabilizadores básicos, agentes de nucleación, como estabilizadores o antioxidantes benzofuranos e indolinonas eficaces, agentes antiadherentes, aditivos ignífugos, agentes antiestáticos, colorantes y estabilizadores de la masa fundida.

- 20 Aditivos preferiblemente adecuados para la realización del procedimiento se describen, por ejemplo, en Additives for Plastics Handbook, John Murphy, 1999, o Plastics Additives Handbook, Hans Zweifel, 2001.

1.1. Antioxidantes preferiblemente adecuados para la realización del procedimiento son, por ejemplo:

- 25 1.1.1. Monofenoles alquilados, por ejemplo 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol, 2-*terc*-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-*terc*-butil-4-etilfenol, 2,6-di-*terc*-butil-4-*n*-butilfenol, 2,6-di-*terc*-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2-(α -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-*terc*-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles, los que son lineales o ramificados en la cadena lateral, por ejemplo, 2,6-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilheptadec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol.

- 30 1.1.2. Alquiltiometilfenoles, por ejemplo 2,4-dioctiltiometil-6-*terc*-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol, 2,6-didodeciltiometil-4-nonilfenol.

- 35 1.1.3. Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, por ejemplo 2,6-di-*terc*-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-*terc*-butilhidroquinona, 2,5-di-*terc*-amilhidroquinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, 2,6-di-*terc*-butilhidroquinona, 2,5-di-*terc*-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxianisol, estearato de 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilo, adipato de bis(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilo).

- 40 1.1.4. Tocoferoles, por ejemplo α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol y mezclas de los mismos (vitamina E).

- 45 1.1.5. Éteres tiodifenílicos hidroxilados, por ejemplo 2,2'-tiobis(6-*terc*-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis(4-octilfenol), 4,4'-tiobis(6-*terc*-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis(6-*terc*-butil-2-metilfenol), 4,4'-tiobis(3,6-di-sec-amilfenol), disulfuro de 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenilo).

- 50 1.1.6. Alquilidenbisfenoles, por ejemplo 2,2'-metilenbis(6-*terc*-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(6-*terc*-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilenbis[4-metil-6-(α -metilciclohexil)fenol], 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenbis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(4,6-di-*terc*-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(4,6-di-*terc*-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(6-*terc*-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenbis[6-(α -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenbis[6-(α,α -dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenbis(2,6-di-*terc*-butilfenol), 4,4'-metilenbis(6-*terc*-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-*terc*-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-*terc*-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-*terc*-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-*terc*-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-*n*-dodecilmercaptobutano, etilenglicolbis[3,3-bis(3'-*terc*-butil-4'-hidroxifenil)butirato], bis(3-*terc*-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)diciclopentadieno, tereftalato de bis[2-(3'-*terc*-butil-2'-hidrox-5'-metilbencil)-6-*terc*-butil-4-metilfenilo], 1,1-bis(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(5-*terc*-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-*n*-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-*terc*-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-pentano.

- 60 1.1.7. Compuestos bencílicos de O, N y S, por ejemplo éter dibencílico de 3,5,3',5'-tetra-*terc*-butil-4,4'-dihidroxi, mercaptoacetato de octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencilo, mercaptoacetato de tridecil-4-hidroxi-3,5-di-*terc*-butilbencilo, tris(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil)amina, ditiotereftalato de bis(4-*terc*-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo), sulfuro de bis(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencilo), mercaptoacetato de isoocil-3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencilo.

ES 2 281 794 T3

- 5 1.1.8. Malonatos hidroxibencilados, por ejemplo malonato de dioctadecil-2,2-bis(3,5-di-*terc*-butil-2-hidroxibencilo), malonato de dioctadecil-2-(3-*terc*-butil-4-hidroxi-5-metilbencilo), malonato de didodecilmercaptoetil-2,2-bis(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencilo), malonato de bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-2,2-bis(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-bencilo).
- 1.1.9. Compuestos hidroxibencílicos aromáticos, por ejemplo 1,3,5-tris-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-bencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-bencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencil)fenol.
- 10 1.1.10. Compuestos de triazina, por ejemplo 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-anilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-anilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxibencilo), isocianurato de 1,3,5-tris(4-*terc*-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencilo), 2,4,6-tris(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilet)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilpropioil)hexahidro-1,3,5-triazina, isocianurato de 1,3,5-tris(3,5-diciclohexil-4-hidroxibencilo).
- 15 1.1.11. Acilaminofenoles, por ejemplo 4-hidroxilauranilida, 4-hidroxitearanilida, octil-N-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)carbamato.
- 20 1.1.12. Ésteres del ácido β -(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono o polivalentes, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxietil), N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
- 25 1.1.13. Ésteres del ácido β -(5-*terc*-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico con alcoholes mono o polihidroxílicos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, de tris(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
- 30 1.1.14. Ésteres del ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono o polivalentes, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxietil), N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
- 35 1.1.15. Ésteres del ácido 3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilacético con alcoholes mono o polihidroxílicos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, isocianurato de tris(hidroxietil), N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.
- 40 1.1.16. Amidas del ácido β -(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propiónico, por ejemplo N,N'-bis(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidracida, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil]-propioniloxi)etil]-oxamida (Naugard® XL-1 de Uniroyal).
- 45 1.1.17. Ácido ascórbico (vitamina C).
- 50 1.1.18. Antioxidantes amínicos, por ejemplo N,N'-diisopropil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butyl-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-diciclohexil-p-fenilendiamina, N,N'-difetil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilendiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, 4-(p-toluenosulfamoi)l)difetilamina, N,N'-di-metil-N,N'-di-sec-butyl-p-fenilendiamina, difetilamina, N-alildifetilamina, 4-isopropoxi-difetilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-*terc*-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difetilamina octilada, por ejemplo p,p'-di-*terc*-octil-difetilamina, 4-n-butilaminofenol; 4-butirilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilaminofenol, bis(4-metoxife-
- 55
- 60
- 65

nil)amina, 2,6-di-*terc*-butil-4-dimetilaminometilfenol, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,2-bis[(2-metilfenil)amino]etano, 1,2-bis(fenil-amino)propano, (o-tolil)biguanida, bis[4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina *terc*-octilada, una mezcla de *terc*-butil/*terc*-octildifenilaminas mono y dialquiladas, una mezcla de nonildifenilaminas mono y dialquiladas, una mezcla de dodecildifenilaminas mono y dialquiladas, una mezcla de isopropil/isohexildifenilaminas mono y dialquiladas, una mezcla de *terc*-butildifenilaminas mono y dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, una mezcla de *terc*-butil/*terc*-octilfenotiazinas mono y dialquiladas, una mezcla de *terc*-octilfenotiazinas mono y dialquiladas, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno, N,N-bis(2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-il)hexametilendiamina, sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-ilo), 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona, 2,2,6,6-tetra-metilpiperidin-4-ol. Pueden utilizarse estos compuestos por separado o mezclas de los mismos.

1.1.19. Para la realización del procedimiento, tiosinergistas preferiblemente adecuados son, por ejemplo, tioldipropionato de dilaurilo y/o tioldipropionato de diestearilo.

1.1.20. Antioxidantes, fosfitos y fosfonitos secundarios son, por ejemplo, fosfito de tris-(nonilfenilo), fosfito de tris(2,4-di-*terc*-butilfenilo), 3,9-bis(2,4-di-*terc*-butilfenoxi)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaspiro[5.5]undecano, 3,9-bis(2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenoxi)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-difosfaspiro(5.5)undecano, fosfito de 2,2'-metilenbis(4,6-di-*terc*-butilfenil)octilo, bis-fosfito de tetraquis(2,4-di-*terc*-butilfenil)-[1,1-bifenil]-4,4'-diilo, fluorofosfito de 2,2'-etilidenbis(4,6-di-*terc*-butilfenilo), bis-fosfito de o,o'-dioctadecilpentaeritritol, tris[2-[[2,4,8,10-tetra-*terc*-butildibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepin-6-il]oxi]etil]amina, fosfito de bis(2,4-di-*terc*-butil-6-metilfenil)etilo, 2,4,6-tri-*terc*-butilfenil-fosfito de 2-butyl-2-etil-1,3-propanodiilo, bis-((2,4-dicumilfenil)-fosfito de pentaeritritol, fosfito de 2,4,6-tri-*terc*-butilfenil-2-butyl-2-etil-1,3-propanodiilo.

1.2. Los absorbentes de UV y fotoestabilizadores pueden utilizarse en el procedimiento según la invención en una cantidad del 0,01 al 15% en peso, preferiblemente del 0,03 al 8% en peso, referido a la masa de la composición. Para la realización del procedimiento, absorbentes de UV y fotoestabilizadores preferiblemente adecuados son, por ejemplo:

1.2.1. 2-(2'-Hidroxifenil)benzotriazoles, por ejemplo 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-*terc*-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(5'-*terc*-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-*terc*-butil-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-*terc*-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-sec-butyl-5'-*terc*-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxi-4'-octiloxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-*terc*-amil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-bis(α,α -dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-*terc*-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxycarboniletil)fenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-*terc*-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carbonil-etil]-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-*terc*-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxycarboniletil)fenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3'-*terc*-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxycarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-*terc*-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octil-oxycarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-*terc*-butil-5'-[2-(2-etil-hexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(3'-*terc*-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctil-oxycarboniletil)fenil)benzotriazol, 2,2'-metilenbis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-ilfenol]; el producto de transesterificación de 2-[3'-*terc*-butil-5'-(2-metoxycarboniletil)-2'-hidroxifenil]-2H-benzotriazol con polietilenglicol 300; [R-CH₂CH₂-COO-CH₂CH₂]₂, en el que R = 3'-*terc*-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenilo, 2-[2'-hidroxi-3'-(α,α -dimetilbencil)-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]benzotriazol, 2-[2'-hidroxi-3'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-5'-(α,α -dimetilbencil)fenil]benzotriazol.

1.2.2. 2-Hidroxibenzofenonas, por ejemplo los derivados de 4-hidroxi, 4-metoxi, 4-octiloxi, 4-deciloxi, 4-dodeciloxi, 4-benciloxi, 4,2',4'-trihidroxi y 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi.

1.2.3. Ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos, como por ejemplo salicilato de 4-*terc*-butilfenilo, salicilato de fenilo, salicilato de octilfenilo, bibenzoilresorcinol, bis(4-*terc*-butilbenzoil)resorcinol, benzoilresorcinol, 4-hidroxibenzoato de 2,4-di-*terc*-butilfenil-3,5-di-*terc*-butilo, 4-hidroxibenzoato de hexadecil-3,5-di-*terc*-butilo, 4-hidroxibenzoato de octadecil-3,5-di-*terc*-butilo, 4-hidroxibenzoato de 2-metil-4,6-di-*terc*-butilfenil-3,5-di-*terc*-butilo.

1.2.4. Acrilatos, por ejemplo de α -cian- β,β -difenilacrilato de etilo, α -cian- β,β -difenilacrilato de isooctilo, α -carbometoxicinamato de metilo, α -cian- β -metil-p-metoxicinamato de metilo, α -cian- β -metil-p-metoxicinamato de butilo, α -carbometoxi-p-metoxicinamato de metilo y N-(β -carbometoxi- β -cianovinil)-2-metilindolina.

1.2.5. Compuestos de níquel, por ejemplo complejos de níquel de 2,2'-tiobis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol], como el complejo 1:1 ó 1:2, con o sin ligandos adicionales, como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexildietanolamina, dibutilditiocarbamato de níquel, sales de níquel de ésteres

monoalquílicos, por ejemplo del éster metílico o etílico, de ácido 4-hidroxi-3,5-di-*terc*-butilbencilfosfónico, complejos de níquel de cetoximas, por ejemplo de 2-hidroxi-4-metilfenilundecilcetoxima, complejos de níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxipirazol, con o sin ligandos adicionales.

- 5 1.2.6. Aminas estéricamente impedidas, por ejemplo sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), succinato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), malonato de *n*-butil-3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxi-bencilo, el condensado de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, condensados lineales o cíclicos de *N,N'*-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-*terc*-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, nitrilotriacetato de tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), tetracarboxilato de tetrakis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butano, 1,1'-(1,2-etanodil)bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-*n*-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-*terc*-butilbencilo), 3-*n*-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decano-2,4-diona, sebacato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidilo), succinato de bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidilo), condensados lineales o cíclicos de *N,N'*-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-*n*-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropil-amino)etano, el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-*n*-butilamino-1,2,2,6,6-penta-metilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro-[4.5]decano-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, un producto de condensación de *N,N'*-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, un producto de condensación de 1,2-bis(3-amino-propilamino)etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, así como 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (número de registro CAS [136504-96-6]); *N*-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-*n*-dodecilsuccinimida, *N*-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-*n*-dodecil-succinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4.5]decano, un producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4.5]decano y epiclorhidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil-oxicarbonil)-2-(4-metoxifenil)-eteno, *N,N'*-bis(formil)-*N,N'*-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina, diésteres del ácido 4-metoximetilmalónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina, poli[metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano, producto de reacción del copolímero de anhídrido del ácido maleico- α -olefina con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina.
- 1.2.7. Oxamidas, por ejemplo 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-*terc*-butoxanilida, 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-*terc*-butoxanilida, 2-etoxi-2'-etiloxanilida, *N,N'*-bis(3-dimetilaminopropil)oxamida, 2-etoxi-5-*terc*-butil-2'-etoxanilida y su mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-*terc*-butoxanilida, mezclas de oxanilidas *o*- y *p*-metoxidisustituídas y mezclas de oxanilidas *o*- y *p*-etoxidisustituídas.
- 1.2.8. 2-(2-Hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, por ejemplo 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(2-hidroxi-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4-metilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-dodeciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-trideciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxipropiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[4-(dodeciloxi/trideciloxi-2-hidroxipropoxi)-2-hidroxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodeciloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-hexiloxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-butoxi-2-hidroxi-propoxi)fenil]-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxifenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina, 2-{2-hidroxi-4-[3-(2-etilhexil-1-oxi)-2-hidroxipropiloxi]fenil}-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina.

Pueden utilizarse estos compuestos por separado o mezclas de los mismos.

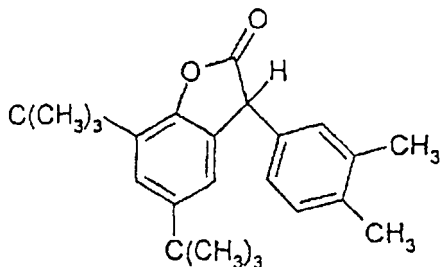
- 1.3. Para la realización del procedimiento, desactivadores de metales preferiblemente adecuados son, por ejemplo, *N,N'*-difeniloxamida, *N*-salicilal-*N'*-saliciloilhidracina, *N,N'*-bis(saliciloil)-hidracina, *N,N'*-bis(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidracina, 3-saliciloil-amino-1,2,4-triazol, bis(benciliden)oxalildihidracida, oxanilida, isoftaloildihidracida, sebacoilbisfenilhidracida, *N,N'*-diacetiladipoidihidracida, *N,N'*-bis(saliciloil)oxalildihidracida, *N,N'*-bis(saliciloil)tiopropionildihidracida. Pueden utilizarse estos compuestos por separado o mezclas de los mismos.

- 1.4. Para la realización del procedimiento, secuestrantes de peróxido preferiblemente adecuados son, por ejemplo, ésteres del ácido β -tiodipropiónico, por ejemplo del éster laurílico, estearílico, miristílico o tridecílico, mercaptobencimidazol o la sal de cinc de 2-mercaptobencimidazol, dibutilditiocarbamato de cinc, disulfuro

ES 2 281 794 T3

de dioctadecilo, tetrakis-(dodecil-mercapto)propionato de pentaeritritol. Pueden utilizarse estos compuestos por separado o mezclas de los mismos.

- 1.5. Para la realización del procedimiento, coestabilizadores básicos preferiblemente adecuados son, por ejemplo, melamina, polivinilpirrolidona, diciandiamida, cianurato de trialilo, derivados de urea, derivados de hidracina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de ácidos grasos superiores, por ejemplo estearato de calcio, estearato de cinc, behenato de magnesio, estearato de magnesio, ricinoleato de sodio y palmitato de potasio, pirocatecolato de antimonio o pirocatecolato de cinc. Pueden utilizarse estos compuestos por separado o mezclas de los mismos.
- 1.6. Para la realización del procedimiento, agentes de nucleación preferiblemente adecuados son, por ejemplo, sustancias inorgánicas, como talco, óxidos metálicos como dióxido de titanio u óxido de magnesio, fosfatos, carbonatos o sulfatos, preferiblemente de metales alcalinotérreos; compuestos orgánicos como ácidos mono o policarboxílicos y sus sales, por ejemplo ácido 4-*terc*-butilbenzoico, ácido adípico, ácido difenilacético, succinato de sodio o benzoato de sodio; compuestos poliméricos, como copolímeros iónicos (ionómeros). Se prefieren especialmente 1,3:2,4-bis(3',4'-dimetilbenciliden)sorbitol, 1,3:2,4-di(parametildibenciliden)sorbitol y 1,3:2,4-di(benciliden)sorbitol. Pueden estos utilizarse compuestos por separado o mezclas de los mismos.
- 1.7. Para la realización del procedimiento, otros aditivos preferiblemente adecuados son, por ejemplo, plastificantes, lubricantes, emulgentes, pigmentos, modificadores de la viscosidad, catalizadores, agentes nivelantes, blanqueantes ópticos, agentes retardadores de la llama, agentes antiestáticos y agentes de expansión.
- 1.8. Para la realización del procedimiento, benzofuranonas e indolinonas preferiblemente adecuadas son, por ejemplo, aquellas que se dan a conocer en los documentos U.S.4.325.863; U.S.4.338.244; U.S.5.175.312; U.S.5.216.052; U.S.5.252.643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839 o EP-A-0591102, o 3-[4-(2-acetoxietoxi)fenil]-5,7-di-*terc*-butil-benzofuran-2-ona, 5,7-di-*terc*-butil-3-[4-(2-estearoiloxietoxi)fenil]benzofuran-2-ona, 3,3'-bis[5,7-di-*terc*-butil-3-(4-[2-hidroxietoxi]fenil)benzofuran-2-ona], 5,7-di-*terc*-butil-3-(4-etoxifenil)benzofuran-2-ona, 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-*terc*-butil-benzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxifenil)-5,7-di-*terc*-butil-benzofuran-2-ona, 3-(3,4-dimetilfenil)-5,7-di-*terc*-butilbenzofuran-2-ona, 3-(2,3-dimetilfenil)-5,7-di-*terc*-butilbenzofuran-2-ona, antioxidantes de lactona como



Estos compuestos actúan, por ejemplo, como antioxidantes. Pueden utilizarse estos compuestos por separado o mezclas de los mismos.

- 1.9. Para la realización del procedimiento, plastificantes fluorescentes preferiblemente adecuados son los explicados en "Plastics Handbook", editor R. Gächter y H. Müller, editorial Hanser, 3ª edición, 1990, página 775-789.
- 1.10. Para la realización del procedimiento, agentes antiadherentes preferiblemente adecuados son ésteres de ácidos y alcoholes alifáticos, por ejemplo tetraestearato de pentaeritritol y monoestearato de glicerina, se utilizan solos o en mezcla, preferiblemente en una cantidad del 0,02 al 1% en peso, referido a la masa de la composición.
- 1.11. Para la realización del procedimiento, aditivos ignífugos preferiblemente adecuados son ésteres de fosfato, es decir, fosfato de trifenilo, éster del ácido difosfórico de resorcinol, compuestos que contienen bromo, como éster del ácido fosfórico bromado, oligocarbonatos y policarbonatos bromados, así como sales, como $C_4F_9SO_3^-Na^+$.
- 1.12. Para la realización del procedimiento, agentes antiestáticos preferiblemente adecuados son sales de sulfonato, por ejemplo sales de tetraetilamonio de $C_{12}H_{25}SO_3^-$ o $C_8F_{17}SO_3^-$.
- 1.13. Para la realización del procedimiento, colorantes preferiblemente adecuados son pigmentos, así como tintes orgánicos e inorgánicos.

ES 2 281 794 T3

1.14. Compuestos que contienen grupos epoxi, como 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxi-ciclohexilcarboxilato, copolímeros de metacrilato de glicidilo y epoxisilanos.

1.15. Compuestos que contienen grupos anhídrido, como anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido succínico, anhídrido del ácido benzoico y anhídrido del ácido ftálico.

Los compuestos de los grupos 1.14 y 1.15 actúan como estabilizadores de la masa fundida. Pueden utilizarse por separado o en mezclas.

En el sentido de la presente invención, policarbonatos aromáticos termoplásticos son tanto homopolicarbonatos como copolicarbonatos; los policarbonatos pueden ser de manera conocida lineales o ramificados.

Una parte, hasta el 80% en moles, preferiblemente del 20% en moles hasta el 50% en moles, de los grupos carbonato en los policarbonatos adecuados según la invención puede estar sustituida por grupos éster de ácido dicarboxílico aromático. Los policarbonatos de este tipo, que contienen incorporados en la cadena de moléculas tanto restos ácidos del ácido carbónico como restos ácidos de ácidos dicarboxílicos aromáticos, se denominan exactamente poliéstercarbonatos aromáticos. Por motivos de sencillez, en la presente solicitud deben agruparse bajo el término genérico de policarbonatos aromáticos termoplásticos.

La preparación de los policarbonatos que van a usarse según la invención se realiza de manera conocida a partir de difenoles, derivados de ácido carbónico, dado el caso interruptores de cadena y dado el caso ramificadores, en la que para la preparación de los poliéstercarbonatos una parte de los derivados de ácido carbónico se sustituye por ácidos dicarboxílicos aromáticos o derivados de ácidos dicarboxílicos, y concretamente según la proporción de unidades estructurales de carbonato que van a sustituirse en los policarbonatos aromáticos por unidades estructurales de éster de ácido dicarboxílico aromático.

Las particularidades de la preparación de policarbonatos están registradas desde hace aproximadamente 40 años en centenares de memorias de patente. A modo de ejemplo, en este documento sólo se remite a Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, volumen 9, Interscience Publishers, Nueva York, Londres, Sidney 1964;

- D.C. **Prevorsek**, B.T. **Debona** y Y. **Kesten**, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, Nueva Jersey 07960: "Synthesis of Poly(éster Carbonate) Copolymers" en *Journal of Polymer Science*, Polymer Chemistry Edition, volumen 19, 75-90 (1980);

- D. **Freitag**, U. **Grigo**, P.R. **Müller**, N. **Nouvertne**, **BAYER** AG, "Polycarbonates" en *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, volumen 11, segunda edición, 1988, páginas 648-718 y finalmente

- **Dres. U. Grigo, K. Kircher y P. R. Müller** "Polycarbonate" en Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, tomo 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, editorial *Carl Hanser*, Munich, Viena 1992, páginas 117-299.

Los policarbonatos termoplásticos, que se utilizan preferiblemente en el procedimiento, inclusive los poliéstercarbonatos aromáticos termoplásticos, tienen un peso molecular medio Mw (determinado mediante medición de la viscosidad relativa a 25°C en CH₂Cl₂ y una concentración de 0,5 g por 100 ml de CH₂Cl₂) de 12000 a 120000, preferiblemente de 15000 a 80000 y especialmente de 15000 a 60000.

Difenoles adecuados para la preparación de los policarbonatos son, por ejemplo, hidroquinona, resorcinol, dihidroxidifenilo, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis(hidroxifenil)-cicloalcanos, bis-(hidroxifenil)-sulfuros, éteres bis-(hidroxifenílicos), bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, (α,α' -bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos, así como sus compuestos alquilados en el núcleo y halogenados en el núcleo.

Difenoles preferidos son 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenil-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-fenil-etano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-m/p-diisopropilbenceno, 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, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-m/p-diisopropilbenceno, 2,2- y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

Difenoles especialmente preferidos son 4,4'-dihidroxidifenilo, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-feniletano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-m/p-diisopropilbenceno y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

Estos y otros difenoles adecuados se describen, por ejemplo, en las memorias de patente US-A-3028635, US-A-2999835, US-A-3148172, US-A-2991273, US-A-3271367, US-A-4982014 y US-A-2999846, en las publicaciones para información de solicitud de patente alemana DE-A-1570703, DE-A-2063050, DE-A-2036052, DE-A-2211956 y DE-A-3832396, la memoria de patente francesa FR1561518, en la monografía "H. Schnell, Chemistry and Physics

ES 2 281 794 T3

of Polycarbonates, Interscience Publishers, Nueva York 1964", así como en las publicaciones para información de solicitud de patente japonesa 62039/1986, 62040/1986 y 105550/1986.

En caso de los homopolicarbonatos sólo se utiliza un difenol, en caso de los copolicarbonatos se utilizan varios difenoles, en los que evidentemente los bisfenoles usados, como también todos los otros productos químicos y coadyuvantes añadidos a la síntesis, pueden estar contaminados con las impurezas procedentes de sus propias síntesis, aunque se desea trabajar con materias primas lo más puras posibles.

Interruptores de cadena adecuados son tanto monofenoles como ácidos monocarboxílicos. Monofenoles adecuados son fenol, alquilfenoles como cresoles, *p-terc*-butilfenol, *p-n*-octilfenol, *p-iso*-octilfenol, *p-n*-nonilfenol y *p-iso*-nonilfenol, halogenofenoles como *p*-clorofenol, 2,4-diclorofenol, *p*-bromofenol y 2,4,6-tribromofenol, o sus mezclas.

Ácidos monocarboxílicos adecuados son ácido benzoico, ácidos alquilbenzoicos y ácidos halogenobenzoicos.

Interruptores de cadena preferidos son los fenoles de fórmula (I)



en los que R^6 representa H o un resto alquilo C_1 - C_{18} ramificado o no ramificado.

La cantidad de interruptores de cadena utilizados asciende a del 0,5% en moles al 10% en moles, referido a moles de difenoles respectivamente utilizados. La adición de interruptores de cadena puede tener lugar antes, durante o después de la fosgenación.

Ramificadores adecuados son los compuestos tri o más que trifuncionales conocidos en la química de los policarbonatos, especialmente aquellos con tres o más de tres grupos OH fenólicos.

Ramificadores adecuados son, por ejemplo, floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-2-hepteno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis-[4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, 2,6-bis-(2-hidroxil-5'-metil-bencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, éster del ácido hexa-(4-(4-hidroxifenil-isopropil)fenil)-ortotereftálico, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, tetra-(4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenoxi)-metano y 1,4-bis-(4',4''-dihidroxil-trifenil)-metil-benceno, así como ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido trimésico, cloruro de cianuro y 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

La cantidad de los ramificadores dado el caso utilizada asciende a del 0,05% en moles al 2,5% en moles, referido de nuevo a moles de difenoles respectivamente utilizados.

Los ramificadores pueden colocarse previamente o con los difenoles y los interruptores de cadena en la fase alcalina acuosa, o añadirse, disueltos en un disolvente orgánico, antes de la fosgenación.

Todas estas medidas para preparar los policarbonatos son en principio familiares para el experto.

Ácidos dicarboxílicos aromáticos adecuados para la preparación de poliéstercarbonatos son, por ejemplo, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido *terc*-butilisoftálico, ácido 3,3'-difeníldicarboxílico, ácido 4,4'-difeníldicarboxílico, ácido dicarboxílico de 4,4-benzofenona, ácido dicarboxílico de 3,4'-benzofenona, ácido dicarboxílico del éter 4,4'-difenílico, ácido dicarboxílico de 4,4'-difenílsulfona, 2,2-bis-(4-carboxifenil)-propano, ácido trimetil-3-fenilindano-4,5'-dicarboxílico.

De los ácidos dicarboxílicos aromáticos se utilizan con especial preferencia el ácido tereftálico y/o ácido isoftálico.

Derivados de los ácidos dicarboxílicos son los dihalogenuros de ácido dicarboxílico y los ésteres dialquílicos de ácido dicarboxílico, especialmente los dicloruros de ácido dicarboxílico y los ésteres dimetílicos de ácido dicarboxílico.

La sustitución de los grupos carbonato por los grupos éster de ácido dicarboxílico aromático se lleva a cabo esencialmente estequiométrica y también cuantitativamente, de manera que la relación molar del correactante también se encuentra de nuevo en el poliéstercarbonato preparado. La incorporación de los grupos éster de ácido dicarboxílico aromático puede tener lugar tanto estadísticamente como en bloques.

Modos de preparación preferidos de los policarbonatos que van a usarse según la invención, incluidos los poliéstercarbonatos, son el conocido procedimiento de interfase y el conocido procedimiento de transesterificación en masa fundida.

En el primer caso, como derivado de ácido carbónico sirve preferiblemente fosgeno, en el último caso preferiblemente carbonato de difenilo. En ambos casos se describen y conocen suficientemente catalizadores, disolventes, tratamiento final, condiciones de reacción, etc. para la preparación de policarbonatos.

ES 2 281 794 T3

Las masas de moldeo de policarbonato según la invención pueden procesarse en las máquinas de proceso habituales según procedimientos conocidos bajo los parámetros de proceso habituales para policarbonato para dar cuerpos moldeados.

5 Una corriente principal con forma de masa fundida puede originarse en la producción primaria de policarbonato a partir de distintos procedimientos. Los siguientes casos 3.1 y 3.2 deben entenderse como ejemplos que representan la extensión de la invención, pero que no deben limitarla.

10 3.1. El documento DE10005151A1 describe un procedimiento de varias etapas para preparar policarbonato altamente puro según el procedimiento de interfase. En éste, la disolución lavada y filtrada con una proporción de polímero del 5 al 20% en peso en uno o varios pasos, en los que respectivamente pueden utilizarse intercambiadores de calor con haces de tubos con separador conectado aguas abajo, evaporadores de película delgada o evaporadores de serpentín con separador conectado aguas abajo o una combinación de intercambiador de calor con haces de tubos y evaporador de serpentín con separador conectado aguas abajo, hasta una concentración del 60 al 75% en peso, en el que la presión en la última etapa asciende a entre 0,1 MPa y 0,4 MPa. En otra etapa, la disolución se introduce a un intercambiador de calor con haces de tubos con separador conectado aguas abajo, que concentra la disolución a una temperatura de 250 a 350°C hasta al menos el 95% en peso, especialmente hasta del 98 al 99,5% en peso. En otra etapa, la disolución que contiene restos de disolvente y/u otros componentes volátiles se concentra en otro intercambiador de calor con haces de tubos o un evaporador continuo a una temperatura de 250 a 350°C hasta un contenido de disolvente de 5 a 500 ppm. La corriente principal según la invención se produce ahora después de la extracción de la última etapa.

25 3.2. El documento DE10119851 describe un procedimiento para la preparación continua de policarbonatos a partir de oligocarbonatos según el procedimiento de transesterificación con evaporación de monofenoles en un reactor que hace posible la formación continua de películas libres a velocidades de formación de película superiores a 10. En este caso, el reactor está diseñado como cilindro horizontal en el que giran discos perforados sobre un eje hueco. En este caso, la velocidad de formación de película se define como la relación de esa cantidad de material que sube por el disco en rotación y fluye de nuevo hacia abajo en forma de una película libre, respecto a la cantidad total de caudal del reactor. La corriente principal según la invención se produce ahora después de la extracción de este reactor.

De manera sorprendente se determinó que el policarbonato en forma de masa fundida puede mezclarse con aditivos a las altas temperaturas que reinan en el mezclador estático y en el tiempo de permanencia necesario en el mezclador estático y en esto se forma un producto de excelente color y muy buenas propiedades. A este respecto, las temperaturas de la corriente principal son inferiores a 320°C, preferiblemente inferiores a 310°C y con especial preferencia inferiores a 300°C. A este respecto, los tiempos de permanencia en este mezclador estático (denominado en lo sucesivo mezclador estático principal) ascienden a entre 10 y 600 segundos, preferiblemente entre 20 y 120 segundos y con especial preferencia entre 30 y 60 segundos.

40 A los gránulos también puede añadirse aditivos en forma sólida o en forma de una mezcla previa con polímero (las denominadas mezclas madre). Además, es posible la adición de aditivos líquidos a la unidad de fusión. En ambos casos, en la unidad de fusión puede realizarse una mezcla previa de los aditivos con la corriente de polímero. La corriente de polímero así obtenida se mezcla en un mezclador estático (denominado en lo sucesivo mezclador estático lateral) con un tiempo de permanencia de entre 10 y 300, preferiblemente entre 20 y 180 y con especial preferencia entre 30 y 120 segundos con otros aditivos líquidos y se lleva a la corriente principal, con la que se mezcla de nuevo con ayuda de un mezclador estático. Es especialmente favorable para la calidad del producto cuando la temperatura de la corriente lateral está por debajo de la de la corriente principal, ya que en este caso el tiempo de permanencia total de los aditivos a la alta temperatura de la corriente principal es inferior que en el caso de dosificación directa antes del mezclador estático principal. Se descubrió de manera sorprendente que la calidad de la corriente principal también permanecía en estas condiciones, en caso de utilización de mercancía de segunda calidad, por debajo de las especificaciones. Se prefiere una relación de corriente lateral respecto a principal de entre 1:4 y 1:30, con especial preferencia de entre 1:5 y 1:20.

55 La unidad de fusión puede diseñarse por un experto según el estado de la técnica y puede utilizarse, por ejemplo, una prensa extrusora de un solo husillo, una prensa extrusora de dos husillos que giran en el mismo sentido o en sentidos contrarios, una prensa extrusora de varios husillos que giran en el mismo sentido o una coamasadora. Se prefiere una prensa extrusora de dos husillos que giran en el mismo sentido. Después de la unidad de fusión puede utilizarse una unidad para el aumento de presión, preferiblemente una bomba de engranajes.

60 Los mezcladores estáticos usados también pueden diseñarse por un experto correspondientemente al estado de la técnica. Preferiblemente pueden usarse mezcladores estáticos del modelo SMX (véase el documento US4062524), así como según los documentos DE10031766A1 o US6394644B1.

65 La invención se explica más detalladamente a continuación a modo de ejemplo mediante la figura 1 que reproduce una disposición esquemática de la construcción del procedimiento.

Ejemplos

Ejemplo 1

5 La figura 1 muestra en forma de un esquema de procedimiento un ejemplo de la presente invención. 300 kg/h de gránulos de policarbonato 1, al que se añaden 1,4 kg/h de agente de desmoldeo en forma sólida, se introducen a la tolva 2 de alimentación de una prensa 3 extrusora de fusión de dos husillos muy engranados que giran en el mismo sentido. Una bomba 5 de engranajes aumenta la presión de la masa fundida hasta 9800 kPa. Después de la bomba de engranajes, la temperatura de la masa fundida asciende a 275°C. Una bomba 6 de pistón de alta presión introduce 850 g/h de un termoestabilizador líquido. Los aditivos 11 y la masa fundida 12 se mezclan previamente en un mezclador 7 estático con un tiempo de permanencia de 120 segundos para dar una corriente 13 lateral. A partir de un proceso para la preparación de policarbonato mediante transesterificación según el documento DE-A-10119851, una corriente 8 de producto de 5,5 t/h con una viscosidad relativa de 1,20 con una temperatura de 280°C se extrae con una bomba 9 de engranajes. La corriente lateral y la principal se mezclan entre sí en un mezclador 10 estático con 40 segundos de tiempo de permanencia. El producto se granula después. El índice de amarillez (YI) de la mezcla es 1,2 y la transmisión del 90%.

Ejemplo 2

20 Se mezcla una corriente de 290 kg/h de mercancía de segunda calidad de policarbonato 1, de 60 kg de mezcla madre para dos colorantes distintos, así como un termoestabilizador en forma sólida, se introducen a la tolva 2 de alimentación de una prensa 3 extrusora de fusión de dos husillos estrechamente engranados que giran en el mismo sentido. La entrada 4 muestra otra posibilidad para dosificar aditivos líquidos. Una bomba 5 de engranajes aumenta la presión de la masa fundida hasta 16000 kPa. Después de la bomba de engranajes, la temperatura de la masa fundida asciende a 305°C. Una bomba 6 de pistón de alta presión introduce 1,7 kg/h de otro termoestabilizador en forma líquida. Los aditivos 11 y el polímero 12 se mezclan previamente en un mezclador estático con un tiempo de permanencia de 120 segundos para dar la corriente 13 lateral. A partir de un proceso para la preparación de policarbonato mediante transesterificación según el documento DE-A-10119851, una corriente 8 de producto de policarbonato de 5,5 t/h y una viscosidad relativa de 1,32 se extrae a una temperatura de 300°C con una bomba 9 de engranajes de extracción. La corriente lateral y la principal se mezclan entre sí en una mezclador 10 estático con 40 segundos de tiempo de permanencia. El producto se granula después. El resultado es un policarbonato teñido de azul con excelente uniformidad de la mezcla de color y una transmisión del 87,1%.

35 La viscosidad relativa se representa como el cociente de la viscosidad del disolvente y la viscosidad del polímero disuelto en este disolvente. Se determinaron en diclorometano a una concentración de 5 g/l a 25°C.

El índice de amarillez YI se determinó según ASTM E 313 en muestras moldeadas por inyección de un espesor de 4 mm. La temperatura de pulverización fue de 300°C. La transparencia se midió en la misma muestra mediante medición de la absorción en luz visible.

Ejemplo 3

45 Se procedió de manera similar al ejemplo 2, sin embargo el mezclador 10 estático se por una combinación de un primer mezclador 10 estático, que es una unidad de mezcladora de 12 discos de mezclado según el documento EP-A947239, figura 5c, con un diámetro de aproximadamente 46 mm y 14 pasos de producto rectangulares, a continuación un tubo 15 de mezclado con hasta 175 mm de sección transversal ensanchada y posteriormente una unidad 16 de mezclador estático con abertura de malla más fina. Esta unidad de mezclador estaba configurada correspondientemente al documento EP-A947239 y presentaba 38 discos de 10 mm de espesor cada uno con 48 orificios para un diámetro de 175 mm.

50 Con esto pudo mezclarse completamente 1 t de policarbonato en la corriente principal con la corriente lateral de aditivos a recorrido de mezclado considerablemente acortado.

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento continuo para mezclar masas fundidas poliméricas altamente viscosas como corriente principal en un tubo hidráulico con aditivos de una corriente lateral líquida, **caracterizado** porque los aditivos (11) se mezclan previamente con una parte de la masa fundida polimérica (12) para dar la corriente lateral, porque la corriente lateral que contiene aditivos (13) se alimenta a la corriente principal (8) mediante una conducción (14) dispuesta especialmente centrada en tubo hidráulico, las corrientes reunidas se mezclan intensamente en un primer mezclador estático conectado directamente aguas abajo y esta mezcla previa se divide finamente en un tubo de mezclado (15) con sección transversal ampliada y en un segundo mezclador estático (16) con estructura más fina (abertura de malla).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la masa fundida polimérica es policarbonato.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, **caracterizado** porque la sección transversal del tubo de mezclado del segundo mezclador estático es al menos 1,2 veces mayor que la sección transversal del tubo de mezclado del primer mezclador estático.

4. Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, **caracterizado** porque el número de orificios de paso de producto (por unidad de superficie) en el segundo mezclador estático asciende al menos a 1,5 veces el número de orificios de paso (por unidad de superficie) en el primer mezclador estático.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque la mezcla presenta una viscosidad en el intervalo de 1 Pa·s a 10^7 Pa·s.

6. Procedimiento según la reivindicación 1 a 5, **caracterizado** porque la temperatura de la corriente principal (8) antes del mezclado es inferior a 320°C, y porque la masa fundida polimérica es policarbonato.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el tiempo de permanencia de la corriente principal (8) en el mezclador estático (10; 16) asciende a de 20 a 120 segundos, y porque la masa fundida polimérica es policarbonato.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la relación de masas de la corriente lateral (13) respecto a la corriente principal (8) asciende a de 1:4 a 1:30.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la corriente lateral (13) se basa en gránulos de policarbonato fundido y/o mercancía rota de policarbonato, especialmente de material de reciclaje de policarbonato.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque una parte de los aditivos o todos aditivos se introducen después de la fusión del policarbonato para la corriente lateral y se mezclan con otro mezclador estático (7) para formar la corriente lateral (13).

11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque el tiempo de permanencia en el otro mezclador estático (7) de la corriente lateral (13) asciende a de 10 a 300 segundos.

Fig. 1.

