

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 677**

51 Int. Cl.:
C08G 64/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06716206 .5**
- 96 Fecha de presentación: **06.03.2006**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1856180**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.11.2007**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE UNA RESINA DE POLICARBONATO.**

30 Prioridad:
07.03.2005 KR 20050018844

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.02.2012

73 Titular/es:
**LG CHEM, LTD.
20, YOIDO-DONG
YOUNGDUNGPO-GU, SEOUL 150-721, KR**

72 Inventor/es:
**KIM, Jong-hun;
WOO, Boo-gon;
PARK, Sung-kyou y
HONG, Mijeung**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 373 677 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de una resina de policarbonato

Sector Técnico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una resina de policarbonato y, más particularmente, a un procedimiento para mejorar la estabilidad térmica del policarbonato al eliminar la reactividad de un grupo hidróxilo, que es un grupo terminal del policarbonato, haciendo reaccionar el grupo terminal con un elemento de terminación del extremo.

Antecedentes Técnicos

10 Un policarbonato se obtiene mediante una reacción de condensación entre un compuesto dihidroxiaromático, que es una materia prima principal, y fosgeno o un compuesto de carbonato aromático. No obstante, cuando la reactividad de su grupo terminal no se ha eliminado durante la preparación de una resina de policarbonato o en la última etapa de la preparación, tiene lugar la degradación de las propiedades físicas y decoloración, debido a una reducción del peso molecular, cuando la resina de policarbonato es procesada a elevada temperatura.

15 Existe un método convencional para añadir alquilfenol de bajo peso molecular durante la preparación de la resina de policarbonato, para mejorar la estabilidad térmica de la resina. La patente US. No. 4.269.964 da a conocer un método para la reacción del grupo reactivo de los terminales de crecimiento de la cadena de policarbonato con un alquilfenol, que actúa como elemento de terminación del extremo durante la polimerización interfacial involucrada en la preparación de policarbonato para mejorar la estabilidad térmica contra, por ejemplo, la hidrólisis que tiene lugar cuando el policarbonato establece contacto con humedad a elevada temperatura. No obstante, cuando se
20 utiliza este método en un proceso sin fosgeno en condiciones de reacción de alta temperatura y baja presión, dado que el punto de ebullición del alquilfenol utilizado como elemento de terminación del extremo es muy bajo en las condiciones de reacción, se elimina una gran cantidad de alquilfenol por vaporización. Por lo tanto, se tiene que utilizar una cantidad del elemento de terminación del extremo más grande de lo necesario para eliminar la reactividad del grupo terminal, y el alquilfenol vaporizado sin reaccionar tiene que ser recuperado.

25 En la patente U.S Nº 6.620.902, se elimina la reactividad de los grupos terminales de policarbonato añadiendo un compuesto hidroxiaromático de bajo peso molecular durante un post-proceso a alta temperatura. Esta reacción se lleva a cabo a presión, para impedir la vaporización del compuesto hidroxiaromático de bajo peso molecular. No obstante, si bien la vaporización del compuesto hidroxiaromático de bajo peso molecular puede ser reducida en cierta medida cuando las reacciones llevadas a cabo bajo presión, no es fácil eliminar los subproductos de la
30 reacción, haciendo, por lo tanto, difícil eliminar la reactividad de los grupos terminales.

La patente U.S Nº 6.500.914 da a conocer un procedimiento para eliminar la reactividad de los grupos terminales del policarbonato utilizando un compuesto de carbonato aromático de alto punto de ebullición como elemento de terminación del extremo. Es muy fácil eliminar la reactividad de los grupos terminales de policarbonato porque el
35 elemento de terminación del extremo utilizado no se evapora en condiciones de alta temperatura y presión reducida. No obstante, un procedimiento de síntesis del agente de terminación del extremo utilizado es muy peligroso porque se utiliza fosgeno como materia prima y, por lo tanto, los costes pueden aumentar. Además, los costes del agente de terminación del extremo son elevados.

Por lo tanto, existe la necesidad de un procedimiento para eliminar de manera efectiva la reactividad de los grupos terminales de la resina de policarbonato, incluso en condiciones de alta temperatura y baja presión utilizando un
40 agente de terminación del extremo relativamente económico, fácil de preparar, para mejorar la estabilidad térmica de la resina de policarbonato.

Características de la invención

Solución Técnica

45 La presente invención da a conocer un procedimiento para la preparación de una resina de policarbonato que tiene estabilidad térmica mejorada utilizando un agente de terminación del extremo que es económico, fácil de sintetizar, de manera que la estructura química del agente de terminación del extremo es muy similar a la estructura química del policarbonato y, por lo tanto, las características físicas originales de la resina de policarbonato pueden ser mantenidas.

50 De acuerdo con la presente invención, se da a conocer un procedimiento para la preparación de una resina de policarbonato dotada de terminal, cuyo procedimiento se define en la reivindicación 1.

La reacción en fusión es llevada a cabo a una presión reducida de 5-500 mmHg.

La cantidad de componente de dicha fórmula (2) puede encontrarse en el rango de 0,5-20 moles con respecto a 1 mol de policarbonato.

5 La concentración final de los grupos terminales hidroxilo de la resina de policarbonato puede encontrarse en el rango de 0-25,0 mol% de los grupos terminales totales de la resina de policarbonato.

La concentración final de grupos terminales hidroxilo de la resina de policarbonato obtenida, puede encontrarse en un rango de 0-25,0 moles% de los grupos terminales totales de la resina de policarbonato.

Efectos ventajosos

10 El agente de terminación del extremo de esta invención es mucho más económico y puede ser sintetizado de manera más fácil que el agente de terminación del extremo utilizado en métodos convencionales para la mejora de la estabilidad térmica, de manera que se puede mejorar notablemente la estabilidad térmica de la resina de policarbonato con un coste reducido. Además, dado que la estructura química del agente de terminación del extremo es casi la misma que la estructura química del policarbonato, las propiedades físicas de la resina de policarbonato se pueden mantener igual que antes de mejorar la estabilidad térmica.

15 Descripción de los dibujos

Las anteriores y otras características y ventajas de la presente invención quedarán más evidentes por la descripción detallada de realizaciones a título de ejemplo de la misma, haciendo referencia al dibujo adjunto en el que:

20 La figura 1 muestra diagramas ¹³C-NMR que muestra cambios en la altura de los picos de acuerdo con la composición de los grupos terminales -OH antes y después de la mejora de la estabilidad de la resina de policarbonato de acuerdo con la presente invención.

Modalidad de la invención

A continuación, la presente invención se describirá en detalle haciendo referencia a los dibujos adjuntos.

25 Una resina de policarbonato con estabilidad térmica mejorada de acuerdo con la presente invención, puede ser obtenida utilizando dialquilo (arilo) carbonato y un compuesto hidroxiaromático por cualquier procedimiento, tal como polimerización interfacial, polimerización en fusión, polimerización en estado sólido, etc.

Se incluyen entre los ejemplos de dialquilo (arilo) carbonato: difenilo carbonato, bisclorofenilo carbonato, m-cresilo carbonato, dinaftilo carbonato, carbonato de dimetilo, carbonato de dicitlohexilo, o mezclas de los mismos, etc.

30 Entre los ejemplos de compuestos hidroxiaromáticos se incluyen bis (4-hidroxilo fenilo) - metano, 2,2-bis (4-hidroxilo fenilo) - propano, 2,2-bis (4-hidroxilo- 3,5- dibromofenilo) - propano, 1,4-dihidroxilo-3-metil-benceno, bis (4-hidroxilo fenilo) sulfuro, mezclas de los mismos, etc.

La resina de policarbonato con estabilidad térmica mejorada, de acuerdo con la presente invención, puede tener cualquier peso molecular y cualquier forma, por ejemplo, forma de polvo, de gránulos, etc. No obstante, 25,1 mol% o más de los grupos terminales de la resina de policarbonato consisten en grupos hidroxilo.

35 En la presente invención, se utiliza como agente de terminación del extremo un compuesto que tiene una estructura química según la fórmula (2), incluyendo las mismas unidades repetitivas de la resina de policarbonato.

40 El compuesto de fórmula (2) es preparado haciendo reaccionar materias primas, tales como un compuesto dihidroxiaromático, carbonato aromático, etc. en estado de fusión a una temperatura de 100-300°C, preferentemente, de 150-270°C, y presión reducida durante 30 minutos hasta 1 hora. Si la temperatura de reacción es inferior a 100°C, la reacción no puede continuar. Si la temperatura de reacción es superior a 300°C, el agente de terminación del extremo sintetizado se descompone. Si el tiempo de reacción es menor de 30 minutos, la reacción no puede realizarse de manera suficiente. Si el tiempo de la reacción supera 1 hora, el agente de terminación del extremo tiene un peso molecular demasiado grande.

45 La presión de reacción puede encontrarse en el rango de 5-500 mmHg, preferentemente, 100-300 mmHg. Si la presión es menor de 5 mmHg, las materias primas se vaporizan. Si la presión supera 500 mmHg, el fenol generado

como subproducto de la reacción permanece y provoca decoloración, y la reacción no puede continuar de manera suficiente.

5 Después de que el agente de terminación del extremo, que tiene la estructura química de la fórmula (2) y la resina de policarbonato, que tiene grupos terminales hidroxilo, se mezclan bien en estado sólido a temperatura y presión normales, la mezcla es obligada a reaccionar en estado de fusión a una temperatura de 200-350°C, preferentemente, de 250-320°C, y una presión reducida, durante un tiempo de 20 minutos a 1 hora. Si la temperatura de reacción es inferior a 200°C, la reacción tiene lugar demasiado lentamente. Si la temperatura de reacción es superior a 350°C, la descomposición térmica tiene lugar durante la reacción. Si el tiempo de reacción es menor de 20 minutos, la reacción no puede continuar de manera suficiente. Si el tiempo de reacción es superior a 1 hora, el peso molecular del policarbonato aumenta excesivamente.

10 La presión de reacción puede encontrarse en el rango de 0,1-500 mmHg, preferentemente, de 5-100 mmHg. Si la presión supera los 500 mmHg, existe la probabilidad de que el fenol, que es un subproducto de la reacción, permanezca. Si la presión supera los 500 mmHg, no es fácil eliminar los subproductos de la reacción y disminuye la concentración de los grupos hidroxilo terminales.

15 Si la temperatura de la reacción es inferior a 200°C la fusión es imperfecta. Si la temperatura de reacción es superior a 350°C, la resina de policarbonato producida se descompone térmicamente y, por lo tanto, tiene un peso molecular menor y sufre deterioro en sus características físicas.

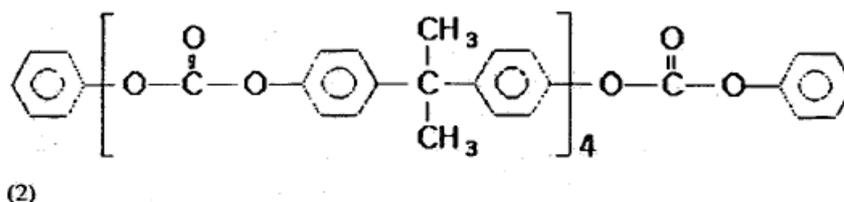
20 El agente de terminación del extremo, el compuesto de fórmula (2) puede reducir la concentración de grupos hidroxilo terminales de la resina de policarbonato mediante la transesterificación de los grupos carbonato terminales de aquellos, y los grupos hidroxilo terminales de las resinas de policarbonato. La concentración final de grupos hidroxilo terminales puede encontrarse en un rango de 0-25 mol%, preferentemente, 0-15 mol%, de los grupos terminales totales. Si la concentración final de grupos hidroxilo terminales es superior a 25.0 mol%, la mejora de estabilidad térmica es despreciable.

25 Entre los ejemplos de reactor que puede ser utilizado, se incluyen extrusores ventilados de husillo único o doble, y un reactor de película delgada o evaporador, etc. Cuando la viscosidad en fusión de los compuestos de la reacción es baja, se puede utilizar un reactor de depósito general.

A continuación, la presente invención será descrita de manera más detallada con referencia a los ejemplos siguientes. Los ejemplos siguientes tienen solamente carácter ilustrativo y no están destinados a limitar el alcance de la presente invención.

30 **Ejemplo de Síntesis**

Para sintetizar un agente de terminación del extremo de fórmula (2), que se indica a continuación, 22,4 g de difenil carbonato, 18,2 g de bisfenol A, y 0,0001 mol% de acetato sódico con respecto a la concentración de bisfenol A fueron colocados en un reactor de vidrio de 100 mL y reaccionaron a 250°C durante 1 hora, con agitación. La presión interna del reactor era de 250 mmHg. Después de completar la reacción, la temperatura fue reducida a temperatura ambiente y se añadieron 100 mL de cloruro de metileno para disolver por completo el producto de la reacción. Se añadieron 100 mL de metanol para obtener precipitados. Los precipitados fueron filtrados utilizando papel de filtro y se secaron obteniendo un agente de terminación del extremo en forma de polvo. Se confirmó mediante análisis NMR que el agente de terminación del extremo de fórmula (2) se había sintetizado satisfactoriamente.



Ejemplo

45 Un policarbonato en polvo con un peso molecular promedio en número de 15.930 g/mol preparado mediante polimerización en fusión y polimerización en estado sólido, y 1,09 g del agente de terminación del extremo de la fórmula (2), el agente de terminación del extremo preparado en el ejemplo de síntesis, fueron mezclados en estado sólido e inyectados en un reactor de tipo molde a 280°C.

Después de que el molde del reactor fuera cerrado de forma estanca, se inició la reacción mezclando los reactivos, utilizando un impulsor. La presión interna del molde se mantuvo en 50 mmHg. Después del transcurso de 1 hora, la presión fue devuelta al valor normal. La resina de policarbonato resultante en estado de fusión, fue enfriada obteniendo una resina de policarbonato con estabilidad térmica mejorada, en estado sólido.

5 La composición de grupos terminales de la resina de policarbonato fue analizada utilizando NMR. 74 mol% de los grupos terminales totales eran grupos hidroxilo antes de la reacción. No obstante, el porcentaje de grupos hidroxilo se redujo a 4,7 mol% después de la reacción. Como resultado de una prueba de estabilidad térmica en horno a 300°C a presión normal, la muestra que no mostró mejora de estabilidad térmica se decoloró después del transcurso de 10 minutos. No obstante, la muestra reaccionada con el agente de terminación del extremo no se decoloró incluso
10 después del transcurso de 30 minutos. Como resultado de observar un cambio en el peso molecular en el horno a 280°C y presión normal, el peso molecular de la muestra que no mostró mejora de la estabilidad térmica, se redujo en 3,8%, mientras que el peso molecular de la muestra reaccionada con el agente de terminación del extremo se redujo solamente en 0,8%.

15 Tal como se ha descrito en lo anterior, el agente de terminación del extremo de esta invención es mucho más económico y puede ser sintetizado de manera más fácil que un agente de terminación del extremo utilizado en los métodos convencionales para la mejora de la estabilidad térmica, de manera que la estabilidad térmica de la resina de policarbonato se puede mejorar notablemente con un coste reducido. Además, dado que la estructura química del agente de terminación del extremo es casi la misma que la estructura química del policarbonato, las características físicas de la resina de policarbonato se pueden mantener como antes de la mejora de la estabilidad
20 térmica.

Si bien, la presente invención ha sido mostrada especialmente, y descrita con referencia a realizaciones de ejemplo de la misma, se comprenderá por los técnicos ordinarios en la materia que se podrían realizar diferentes cambios en la forma y en los detalles de la misma sin salir del espíritu y alcance de la presente invención, tal como se define en las siguientes reivindicaciones.

25 Aplicabilidad industrial

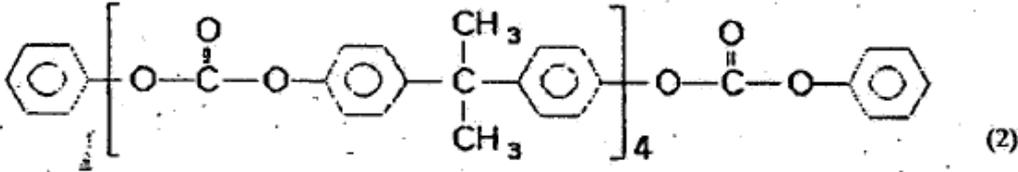
De acuerdo con la presente invención, ésta da a conocer un procedimiento para la preparación de una resina de policarbonato que tiene estabilidad térmica mejorada utilizando un agente de terminación del extremo de bajo coste, fácil de sintetizar, de manera que la estructura química del agente de terminación del extremo es muy similar a la estructura química del policarbonato y, por lo tanto, las características físicas originales de la resina de
30 policarbonato pueden ser mantenidas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una resina de policarbonato con terminal extremo, que comprende:

mezcla de policarbonato que tiene grupos terminales hidroxí y un compuesto de fórmula (2) indicado a continuación, a temperatura y presión normales, para obtener una mezcla de los mismos y,

5 llevar a cabo una reacción en fusión de la mezcla a 250-320°C y presión reducida para reducir la concentración final de los grupos terminales hidroxí de la resina de policarbonato:



2. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la reacción en fusión es llevada a cabo a presión reducida de 5-500 mmHg.

10 3. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la cantidad del compuesto de dicha fórmula (2) se encuentra en un rango de 0,5-20 moles con respecto a 1 mol del policarbonato.

4. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que la concentración final de los grupos terminales hidroxí de la resina de policarbonato, se encuentra dentro del rango de 0-25,0 mol% de los grupos terminales totales de la resina de policarbonato.

15

FIG. 1

