

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 014**

51 Int. Cl.:

**C08G 64/16** (2006.01)

**G02B 1/04** (2006.01)

**C08G 64/02** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2010 E 10001538 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2013 EP 2218747**

54 Título: **Composición de resina de policarbonato y método de producción de la misma**

30 Prioridad:

**17.02.2009 JP 2009033852**

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

**12.11.2013**

73 Titular/es:

**MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.  
(100.0%)  
5-2, MARUNOUCHI 2-CHOME  
CHIYODA-KU, TOKYO 100-8324, JP**

72 Inventor/es:

**KATO, NORIYUKI;  
ISAHAYA, YOSHINORI;  
YOSHIDA, SHU;  
HAGIWARA, JUN;  
KANEKO, KAZUAKI y  
KAMEYAMA, KEIICHI**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

ES 2 429 014 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**

Composición de resina de policarbonato y método de producción de la misma

**5 Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a una composición de resina de policarbonato que comprende una resina de policarbonato con una estructura específica y a un método de producción de la misma. Específicamente, la presente invención se refiere a una composición de resina de policarbonato que comprende una resina de policarbonato con una estructura específica de modo que es apropiada como material óptico que tiene alta transparencia, alta resistencia al calor, alto índice de refracción y baja birrefringencia, y a un método de producción de la misma.

**15 Descripción de la técnica relacionada**

Una resina de policarbonato que se obtiene haciendo reaccionar 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (nombre común: bisfenol A) con fosgeno o diéster de ácido carbónico tiene una excelente resistencia al calor y excelente transparencia. Además, como tiene una excelente propiedad mecánica tal como resistencia al impacto, etc., se usa ampliamente no solo como material estructural sino también como material óptico como un producto óptico de plástico incluyendo diversas lentes, prismas, sustratos de discos ópticos, fibras ópticas y una película óptica.

25 Sin embargo, puesto que las resinas de policarbonato aromáticas convencionales son un material que tiene alta elasticidad óptica y baja fluidez, tiene un problema, que la birrefringencia es alta debido a una orientación molecular durante el moldeo y esfuerzos residuales. Por tanto, cuando se moldea un material óptico que consiste en resina de policarbonato aromática convencional, se ha usado un método de uso de una resina con peso molecular relativamente bajo para mejorar la fluidez y moldeo a alta temperatura para reducir la birrefringencia de un producto. Sin embargo, con las resinas de policarbonato aromáticas convencionales, la birrefringencia sólo puede reducirse de manera limitada incluso cuando se emplea tal método. Por tanto, de acuerdo con el uso ampliado de un material óptico en las últimas fechas, se ha esperado realmente el desarrollo de un material que tenga un coeficiente de elasticidad óptica incluso menor y alta fluidez en varios campos de los materiales ópticos. A este respecto, se ha llevado a cabo el desarrollo de una resina que tiene birrefringencia incluso menor.

35 Mientras tanto, si un material óptico tiene alto índice de refracción, puede lograrse una curvatura incluso menor de la superficie de un elemento de lente. Como resultado, puede reducirse la cantidad de aberración que se produce en la superficie y puede lograrse una producción a pequeña escala y ligera de un sistema de lentes basándose en la reducción en el número de lentes, la reducción en la sensibilidad excéntrica de una lente y la reducción en el grosor de una lente. Además, una lente para gafas puede proporcionar un aspecto excelente ya que puede lograrse el adelgazamiento de una lente con la misma potencia de las gafas.

40 Por tanto, se ha llevado a cabo el desarrollo de una resina óptica que tiene alto índice de refracción y baja birrefringencia, y como tal resina óptica que tiene alto índice de refracción y baja birrefringencia, se ha estudiado un copolímero de resina de policarbonato completamente aromático usando bisfenoles con una estructura de fluoreno (véanse, los documentos de patente n.º 1 y 2 a continuación).

45 Además, se da a conocer una resina de homopolicarbonato de éter dioles que tiene un esqueleto de fenol y una estructura de fluoreno, o un copolímero de tales resinas y bisfenoles (véanse, los documentos de patente n.º 3 y 4 a continuación).

50 Adicionalmente todavía, también se sugiere un copolímero de bisfenoles que tienen una estructura de fluoreno y triclodecano-[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]-dimetanol (véase, el documento de patente n.º 5 a continuación).

55 El documento WO 2007/142149 describe una lente óptica que se produce mediante moldeo por inyección de una resina de policarbonato. La resina de policarbonato se prepara haciendo reaccionar un componente de diol que comprende del 99 al 51% en moles de 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)fluoreno y del 1 al 49% en moles de bisfenol A con un diéster de carbonato. El documento JP 2007 057916 A da a conocer una lente óptica que se produce usando una resina de policarbonato que comprende del 90 a 100% en moles (exceptuando el 90% en moles) de un derivado de 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)fluoreno y del 0 al 10% en moles (exceptuando el 10% en moles) de una unidad constituyente derivada de un diol con una fórmula general de HOCH<sub>2</sub>-Y-CH<sub>2</sub>OH. La resina de policarbonato se obtiene llevando a cabo una reacción de policondensación en estado fundido entre los dioles y un diéster de carbonato.

[Documento de patente n.º 1] solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público (JP-A) n.º 6-25398

65 [Documento de patente n.º 2] documento JP-A n.º 7-109342

[Documento de patente n.º 3] documento JP-A n.º 10-101787

[Documento de patente n.º 4] documento JP-A n.º 10-101786

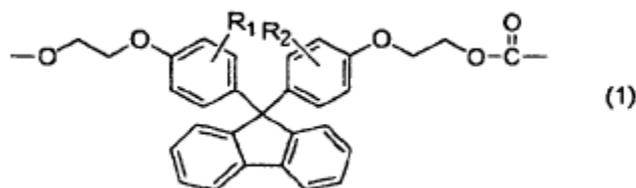
5 [Documento de patente n.º 5] documento JP-A n.º 2000-169573

**Breve resumen de la invención**

10 Sin embargo, las resinas de policarbonato dadas a conocer en los documentos de patente n.ºs 1 a 5 anteriores aún no son completamente satisfactorias en cada aspecto incluyendo la transparencia, la resistencia al calor, el índice de refracción y la birrefringencia, y por tanto tienen una posibilidad de mejora adicional.

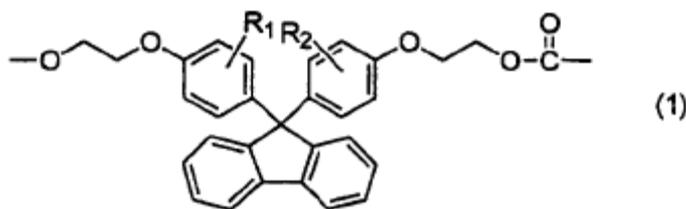
15 La presente invención ha de resolver los problemas descritos anteriormente, y tiene el objeto de proporcionar una composición de resina de policarbonato que tiene alto índice de refracción, alta resistencia al calor, baja birrefringencia y alta transparencia y un método de producción de la misma.

20 Con el fin de resolver los problemas descritos anteriormente, los inventores de la presente invención se centraron en primer lugar en una resina de policarbonato que tiene un grupo hidroxilo en el extremo terminal de la misma. Puesto que esta resina de policarbonato tiene un problema de baja estabilidad frente a la hidrólisis, tal como se da a conocer en los documentos de patente n.ºs 3 y 4, por ejemplo, generalmente se requiere que su concentración sea cero usando un agente de sellado terminal. Sin embargo, basándose en la idea de que su grupo hidroxilo terminal puede formar un puente de hidrógeno para proporcionar una alta Tg y también puede tener un efecto favorable sobre otras propiedades físicas, los inventores de la presente invención realizaron una investigación intensiva. Como resultado, se encontró que, con una composición de resina de policarbonato que comprende una resina de policarbonato que tiene una unidad de repetición que está representada por la siguiente fórmula general (1) y un grupo hidroxilo en el extremo terminal de la misma y tiene el grupo hidroxilo terminal dentro de un intervalo de concentración específico, pudiendo obtenerse alto índice de refracción, alta resistencia al calor, baja birrefringencia y alta transparencia, y por tanto se completó la presente invención.



30 (en la que, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo)

35 Específicamente, la presente invención se refiere a una composición de resina de policarbonato que comprende una resina de policarbonato que tiene la unidad de repetición que está representada por la siguiente fórmula general (1) y tiene una concentración del grupo hidroxilo terminal de 3000 ppm o más.

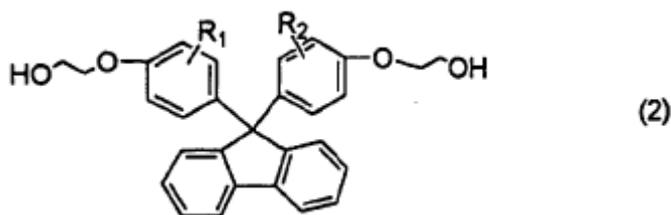


40 (en la que, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo)

En la composición de resina de policarbonato descrita anteriormente, el peso molecular promedio en peso de la resina de policarbonato descrita anteriormente es preferiblemente de desde 6000 hasta 100.000.

45 Además, la presente invención se refiere a un método de producción de una composición de resina de policarbonato en la que la razón de incorporación molar de un compuesto de éster de ácido carbónico en relación con un compuesto de dihidroxilo es de 0,951 o inferior cuando el compuesto de dihidroxilo representado por la siguiente fórmula general (2) y el compuesto de éster de ácido carbónico se someten a policondensación en estado fundido en presencia de un catalizador de compuesto básico y un catalizador de intercambio de éster o sólo uno de ellos.

50



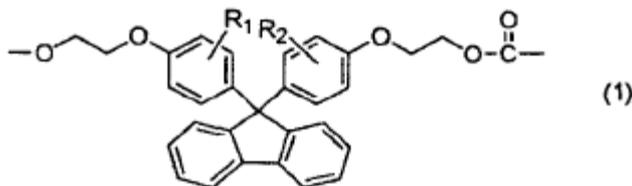
(en la que,  $R_1$  y  $R_2$  representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo)

- 5 Según la presente invención, se proporcionan una composición de resina de policarbonato que tiene alto índice de refracción, alta resistencia al calor, baja birrefringencia y alta transparencia y un método de producción de la misma.

**Descripción detallada de la invención**

- 10 La composición de resina de policarbonato de la presente invención se caracteriza porque comprende una resina de policarbonato que tiene una unidad de repetición que está representada por la siguiente fórmula general (1) y un grupo hidroxilo en el extremo terminal de la misma y tiene un grupo hidroxilo en el extremo terminal de la totalidad o la mayor parte de la resina de policarbonato. Es decir, en la composición de resina de policarbonato de la presente invención, la concentración del grupo hidroxilo terminal es de 3000 ppm o más.

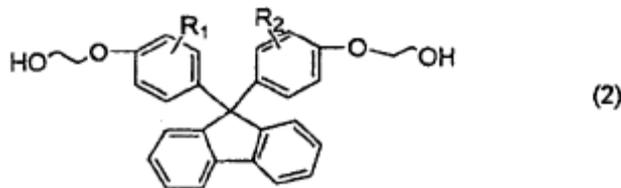
15



(en la que,  $R_1$  y  $R_2$  representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo)

- 20 En un método de producción de esta resina de policarbonato, se emplea adecuadamente una policondensación en estado fundido conocida en la que un compuesto de dihidroxilo y un compuesto de diéster de ácido carbónico se hacen reaccionar en presencia de un catalizador de compuesto básico o un catalizador de intercambio de éster o un catalizador mixto que consiste en ambos.

- 25 Específicamente, la composición de resina de policarbonato de la presente invención puede obtenerse teniendo la razón de reacción molar del compuesto de éster de ácido carbónico inferior a la del compuesto de dihidroxilo cuando se someten el compuesto de diéster de ácido carbónico y el compuesto de dihidroxilo representado por la siguiente fórmula general (2) a policondensación en estado fundido.



30

(en la que,  $R_1$  y  $R_2$  representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo)

- 35 Como el compuesto de dihidroxilo representado por la fórmula general (2) descrita anteriormente, se ejemplifican específicamente 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)fluoreno, 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)-3-metilfenil)fluoreno y 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)-3,5-dimetilfenil)fluoreno. Entre éstos, se usa adecuadamente 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)fluoreno, en particular.

- 40 En el presente documento, pueden usarse dos o más tipos del compuesto de dihidroxilo que está representado por la fórmula general (2) anterior. Además, aunque la composición de resina de policarbonato de la presente invención se caracteriza porque comprende una resina de policarbonato que tiene la fórmula general (1) como unidad de repetición principal, la resina de policarbonato puede comprender una o más de otra unidad de repetición a una razón de 20% en moles o inferior, o preferiblemente el 15% en moles o inferior. Con el fin de introducir tal unidad de repetición en la resina de policarbonato, por ejemplo, pueden copolimerizarse dioles alifáticos tales como
- 45 triciclo(5.2.1.0<sup>2,6</sup>)decano-dimetanol, 1,4-ciclohexano-dimetanol, 3,9-bis(2-hidroxi-1,1-dimetiletil)-2,4,8,10-tetraoxaespiro(5.5)undecano e isosorbida o dioles aromáticos tales como 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, o ácido

dicarboxílico tal como ácido tereftálico, ácido isoftálico y ácido naftalenodicarboxílico o su éster con el compuesto de dihidroxilo que está representado por la fórmula general (2) descrita anteriormente.

El compuesto de diéster de ácido carbónico puede incluir carbonato de difenilo, carbonato de ditritilo, carbonato de bis(clorofenilo), carbonato de m-cresilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dibutilo, carbonato de dicitclohexilo y similares. Entre éstos, se prefiere en particular carbonato de difenilo. Se usa preferiblemente carbonato de difenilo a una razón de 0,951 a 0,9000 moles en comparación con un mol en total del compuesto de dihidroxilo. Más preferiblemente, se usa a una razón de 0,951 a 0,9200, y todavía más preferiblemente a una razón de 0,951 a 0,9400.

El catalizador de compuesto básico puede incluir un compuesto de metal alcalino y/o un compuesto de metal alcalinotérreo, un compuesto que contiene nitrógeno y similares, en particular. Estos compuestos pueden usarse solos o en combinación de los mismos.

Como compuesto de metal alcalino, pueden usarse por ejemplo, una sal de ácido orgánico, una sal inorgánica, un óxido, un hidróxido, un hidruro o un alcóxido de un metal alcalino. Específicamente, pueden usarse hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de cesio, hidróxido de litio, hidrocarbonato de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de cesio, carbonato de litio, acetato de sodio, acetato de potasio, acetato de cesio, acetato de litio, estearato de sodio, estearato de potasio, estearato de cesio, estearato de litio, borohidruro de sodio, sodio-boro fenilado, benzoato de sodio, benzoato de potasio, benzoato de cesio, benzoato de litio, hidrofosfato de disodio, hidrogenofosfato de dipotasio, hidrofosfato de dilitio, fenilfosfato de disodio, sal de disodio, sal de dipotasio, sal de dicesio o sal de dilitio de bisfenol A, sal de sodio, sal de potasio, sal de cesio o sal de litio de fenol.

Como compuesto de metal alcalinotérreo, pueden usarse por ejemplo, una sal de ácido orgánico, una sal inorgánica, un óxido, un hidróxido, un hidruro o un alcóxido de un metal alcalinotérreo. Específicamente, pueden usarse hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, hidrocarbonato de magnesio, hidrocarbonato de calcio, hidrocarbonato de estroncio, hidrocarbonato de bario, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de estroncio, carbonato de bario, acetato de magnesio, acetato de calcio, acetato de estroncio, acetato de bario, estearato de magnesio, estearato de calcio, benzoato de calcio, fenilfosfato de magnesio.

Como compuesto que contiene nitrógeno, se usan preferiblemente hidróxido de amonio cuaternario y sales del mismo, aminas. Específicamente, pueden usarse hidróxidos de amonio cuaternario que tienen un grupo alquilo, arilo incluyendo hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio, hidróxido de trimetilbencilamonio y similares, aminas terciarias incluyendo trietilamina, dimetilbencilamina, trifenilamina, aminas secundarias incluyendo dietilamina, dibutilamina, aminas primarias incluyendo propilamina, butilamina, imidazoles incluyendo 2-metilimidazol, 2-fenilimidazol, bencimidazol, o una base o una sal básica tal como amoniaco, borohidruro de tetrametilamonio, borohidruro de tetrabutilamonio, tetrafenilborato de tetrabutilamonio, tetrafenilborato de tetrafenilamonio.

Como catalizador de intercambio de éster, se usan preferiblemente sales de zinc, estaño, zirconio o plomo. Estos compuestos pueden usarse solos o en combinación de los mismos.

Como ejemplo específico del catalizador de intercambio de éster, pueden usarse acetato de zinc, benzoato de zinc, 2-etilhexanoato de zinc, cloruro de estaño (II), cloruro de estaño (IV), acetato de estaño (II), acetato de estaño (IV), dilaurato de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño, dimetóxido de dibutilestaño, acetilacetato de zirconio, oxiacetato de zirconio, tetrabutóxido de zirconio, acetato de plomo (II), acetato de plomo (IV).

Estos catalizadores se usan a una razón de  $10^{-9}$  a  $10^{-3}$  moles, o preferiblemente a una razón de  $10^{-7}$  a  $10^{-4}$  moles, en comparación con un mol en total del compuesto de dihidroxilo.

Cuando el compuesto de diéster de ácido carbónico y el compuesto de dihidroxilo que está representado por la fórmula general (2) descrita anteriormente se someten a policondensación en estado fundido, la razón de reacción molar del compuesto de diéster de ácido carbónico debe ser inferior a la del compuesto de dihidroxilo, tal como se describió en detalle anteriormente. Para lograr esto, la razón de incorporación molar del compuesto de éster de ácido carbónico en relación con el compuesto de dihidroxilo debe ser de 0,951 o inferior, considerando la cantidad que se elimina por destilación del sistema con el monool (por ejemplo, fenol) durante la reacción. La razón de incorporación molar del compuesto de éster de ácido carbónico es preferiblemente de 0,90 a 0,951, y más preferiblemente de 0,94 a 0,951. Cuando la razón de incorporación molar del compuesto de éster de ácido carbónico es inferior a 0,90, hay una tendencia a que no puede obtenerse un peso molecular deseado a medida que disminuye la velocidad de reacción. Por otro lado, cuando es de más de 0,951, se reduce el OH terminal y al mismo tiempo la viscosidad en estado fundido se vuelve demasiado alta a medida que la razón de reacción molar se aproxima a 1,0, y como resultado, puede ser difícil lograr el moldeo.

La policondensación en estado fundido según la presente invención consiste en llevar a cabo una policondensación en estado fundido en condición de calentamiento usando el catalizador y los materiales de partida descritos anteriormente y eliminando los subproductos según la reacción de intercambio de éster a presión normal o reducida.

La reacción se lleva a cabo generalmente con un procedimiento que incluye múltiples etapas como dos o más etapas.

5 Específicamente, la reacción de la primera etapa se lleva a cabo a una temperatura de 120 a 220°C, o preferiblemente de 160 a 200°C, durante de 0,1 a 5 horas, o preferiblemente de 0,5 a 3 horas, a una presión normal de 26664,5 Pa. Posteriormente, a lo largo de 1 a 3 horas, mientras se aumenta gradualmente la temperatura hasta una temperatura final de 230 a 260°C, la presión se reduce gradualmente hasta una presión final de 133,3 Pa o inferior y se continúa con la reacción. Finalmente, la reacción de policondensación se lleva a cabo a una presión reducida de 133,3 Pa o inferior, a la temperatura de 230 a 260°C. Cuando se obtiene una viscosidad predeterminada, se restablece la presión usando nitrógeno y se termina la reacción. El tiempo de reacción a 133,3 Pa o inferior es de 0,1 a 2 horas y el tiempo de reacción total es de 1 a 6 horas, y generalmente de 2 a 5 horas.

15 La reacción puede llevarse a cabo en un modo continuo o discontinuo. El aparato de reacción que puede usarse para implementar la reacción descrita anteriormente puede ser un tipo vertical equipado con hoja de agitación de tipo ancla, hoja de agitación de combinación máxima, hoja de agitación de tipo cinta helicoidal, un tipo lateral equipado con hoja de paletas, hoja reticular, hoja en forma de lente, o un tipo extrusión equipado con husillo. Además, considerando la viscosidad del producto de polimerización, puede emplearse adecuadamente el uso de un aparato de reacción que tiene una combinación apropiada de dichos aparatos.

20 Tras la terminación de la reacción de polimerización, con el fin de mantener la estabilidad frente al calor y la estabilidad frente a la hidrólisis, el catalizador o bien se retira o bien se desactiva. En general, se lleva a cabo adecuadamente un método mediante el cual se desactiva el catalizador añadiendo un estabilizador frente al calor y un estabilizador frente a la hidrólisis conocidos. Como tales materiales, se usa generalmente un material ácido. Específicamente, pueden usarse adecuadamente sulfonatos aromáticos tales como ácido p-toluenosulfónico, ésteres de sulfonatos aromáticos tales como p-toluenosulfonato de butilo, p-toluenosulfonato de hexilo, sales de sulfonatos aromáticos tales como sal de tetrabutilfosfonio de dodecilmecanosulfonato, halogenatos orgánicos tales como cloruro de estearilo, cloruro de benzoilo, cloruro de p-toluenosulfonilo, sulfatos de alquilo tales como sulfato de dimetilo, y halogenuros orgánicos tales como cloruro de bencilo.

30 Tras la desactivación del catalizador, puede llevarse a cabo un procedimiento de eliminación de compuestos de bajo punto de ebullición incluidos en el polímero basándose en volatilización a la presión de 13,3 a 133,3 Pa y la temperatura de 200 a 350°C. Con el fin de lograr esto, puede usarse adecuadamente un aparato de tipo lateral que está equipado con una hoja de agitación tal como hoja de paletas, hoja reticular, hoja en forma de lente que tiene una excelente propiedad de renovación de superficie, o un evaporador de película delgada.

35 Además, a la resina de policarbonato obtenida, además del estabilizador frente al calor y el estabilizador frente a la hidrólisis descritos anteriormente, también se le puede añadir un antioxidante, un pigmento, un colorante, un agente de refuerzo o un agente de carga, un agente absorbente de UV, un agente lubricante, un agente de desmoldeo, un agente de nucleación de cristales, un plastificante, un agente para mejorar la fluidez, un agente antiestático, un agente antimicrobiano.

45 En la composición de resina de policarbonato que puede obtenerse según lo anterior, la concentración del grupo hidroxilo terminal es de 3000 ppm o más. Sin embargo, es preferible que la concentración del grupo hidroxilo terminal sea de 5000 ppm o inferior. Aunque esto es favorable todavía en cuanto a la transparencia, resistencia al calor, índice de refracción y birrefringencia incluso cuando la concentración del grupo hidroxilo terminal es de más de 5000 ppm, hay una tendencia a que el peso molecular se vuelva menor y como resultado se disminuye la resistencia. Por tanto, es preferible que la concentración del grupo hidroxilo terminal sea de desde 3000 hasta 4000 ppm.

50 El peso molecular promedio en peso (Mw) de la composición de resina de policarbonato de la presente invención en cuanto a poliestireno es preferiblemente de 6.000 a 100.000, más preferiblemente de 8.000 a 80.000, o todavía más preferiblemente de 10.000 a 40.000. No es deseable un Mw inferior a 6.000 ya que es frágil. Por otro lado, cuando el Mw es de más de 100.000, la viscosidad en estado fundido es tan alta que se requiere una condición estricta para el moldeo por inyección de la composición de resina y se produce plateado (banda plateada) sobre un producto de moldeo, y por tanto no es deseable.

### Ejemplos

60 A continuación en el presente documento, se explica la presente invención en vista de los ejemplos. Sin embargo, la presente invención no está limitada por estos ejemplos.

(Ejemplo 1)

65 Se añadieron 21,15 kg (48,23 moles) de 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)fluoreno, 9,763 kg (45,58 moles) de carbonato de difenilo y 0,0475 g ( $5,65 \times 10^{-4}$  moles) de hidrocbonato de sodio a un recipiente de reacción de 50 litros equipado con un agitador y un aparato de destilación, seguido por agitación con calentamiento a 215°C durante 1 hora en una

condición de atmósfera de nitrógeno de 101325 Pa. Tras eso, se ajustó la presión reducida hasta 19998,3 Pa a lo largo de 15 minutos y luego se mantuvo la reacción a 215°C durante 20 minutos en una condición de 19998,3 Pa para llevar a cabo la reacción de intercambio de éster. Además, se aumentó la temperatura hasta 240°C con una velocidad de 37,5°C/h, y luego se mantuvo a 240°C durante 10 minutos a 19998,3 Pa. Tras eso, se ajustó la presión hasta 15998,7 Pa a lo largo de 10 minutos, y luego se mantuvo a 240°C durante 70 minutos a 15998,7 Pa. Tras eso, se ajustó la presión hasta 13332,2 Pa a lo largo de 10 minutos, y luego se mantuvo a 240°C durante 10 minutos a 13332,2 Pa. Además, tras lograr 133,3 Pa o inferior a lo largo de 40 minutos, se llevó a cabo la reacción de polimerización con agitación a 240°C durante 10 minutos en una condición de 133,3 Pa o inferior. Tras completarse la reacción, se purgó el recipiente de reacción con nitrógeno y se aplicó la presión al ritmo del recipiente de reacción para granular y recuperar la resina de policarbonato producida.

Se secaron a vacío 10,0 kg de esta resina de policarbonato durante 24 horas a 100°C. Tras eso, se añadieron Irganox 1010 fabricado por Ciba Specialty Chemicals y Poem M300 fabricado por Riken Vitamin, Co., Ltd. en una cantidad de 500 ppm y 500 ppm, respectivamente, a la resina de policarbonato, seguido por amasado usando una extrusora a 260°C durante la granulación. Como resultado, se obtuvieron gránulos de la composición de resina de policarbonato.

(Ejemplo 2)

Se obtuvieron gránulos de la composición de resina de policarbonato de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se añadieron 21,48 kg (49,04 moles) de 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)fluoreno, 11,76 kg (54,9 moles) de carbonato de difenilo, 1,976 kg (8,66 moles) de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y 0,0538 g ( $6,40 \times 10^{-4}$  moles) de hidrocbonato de sodio a un recipiente de reacción de 50 litros equipado con un agitador y un aparato de destilación.

(Ejemplo de referencia 3)

Se obtuvieron gránulos de la composición de resina de policarbonato de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se añadieron 21,23 kg (48,41 moles) de 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)fluoreno, 10,20 kg (47,60 moles) de carbonato de difenilo y 0,0484 g ( $5,761 \times 10^{-4}$  moles) de hidrocbonato de sodio a un recipiente de reacción de 50 litros equipado con un agitador y un aparato de destilación.

(Ejemplo comparativo 1)

Se obtuvieron gránulos de la composición de resina de policarbonato de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se añadieron 21,49 kg (49,06 moles) de 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)fluoreno, 12,96 kg (60,50 moles) de carbonato de difenilo, 1,977 kg (8,66 moles) de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y 0,0567 g ( $6,75 \times 10^{-4}$  moles) de hidrocbonato de sodio a un recipiente de reacción de 50 litros equipado con un agitador y un aparato de destilación.

(Ejemplo comparativo 2)

Se obtuvieron gránulos de la composición de resina de policarbonato de la misma manera que en el ejemplo 1 excepto porque se añadieron 17,221 kg (79,5 moles) de bisfenol A, 17,031 kg (75,4 moles) de carbonato de difenilo y 0,0538 g ( $6,40 \times 10^{-4}$  moles) de hidrocbonato de sodio a un recipiente de reacción de 50 litros equipado con un agitador y un aparato de destilación.

[Evaluación de las propiedades físicas de la composición de resina de policarbonato]

En cuanto a los gránulos de los ejemplos 1 y 2, el ejemplo de referencia 3 y los ejemplos comparativos 1 y 2, que se habían obtenido a partir de lo anterior, se midieron la concentración de grupos OH terminales, el peso molecular Mw, el índice de refracción, la temperatura de transición vítrea (Tg), la birrefringencia, la razón de transmitancia de luz total y la MFR (velocidad de flujo del fundido). Los resultados se resumen en la tabla 1. Además, se llevó a cabo la medición tal como se describe a continuación.

1) Concentración de grupo OH terminal:

En primer lugar, se secaron 0,25 g de los gránulos, se disolvieron en 10 ml de cloruro de metileno, se les añadieron 40  $\mu$ l de trietilamina, y se permearon y se hicieron reaccionar con 0,04 g de anhídrido de ácido antraquinonacarboxílico a temperatura ambiente. Tras eso, se lavó el producto de reacción con agua para eliminar el anhídrido de ácido antraquinonacarboxílico en exceso. Posteriormente, se eliminó el cloruro de metileno de la fase orgánica y se sometió el sólido resultante a análisis mediante CPG usando el sistema de CPG (es decir, Shodex GPC system-11 fabricado por Showa Denko K.K.) que está equipado con un detector UV (longitud de onda UV: 325 nm). Basándose en el método de curva de calibración de un punto establecido usando una muestra con concentración de OH terminal conocida, se obtuvo el área de pico, y luego se calculó la concentración de OH a partir del área de pico.

## ES 2 429 014 T3

### 2) Peso molecular Mw:

5 Se disolvió el gránulo en THF, y se midió el peso molecular relativo en cuanto a poliestireno usando el sistema de CPG (es decir, Shodex GPC system-11 fabricado por Showa Denko K.K.).

### 3) Índice de refracción:

10 Se moldeó por prensado el gránulo para dar un sólido rectangular que tenía 3 mm (grosor) x 8 mm x 8 mm y luego se midió su índice de refracción usando el refractómetro fabricado por ATAGO Co.

### 4) Temperatura de transición vítrea (Tg):

15 Usando un calorímetro diferencial de barrido (es decir, SSC-5200 fabricado por Seiko Instruments), se llevó a cabo la medición de DSC del gránulo obtenido a la velocidad de 10°C/min.

### 5) Birrefringencia:

20 Se secó a vacío el gránulo durante 24 horas a 100°C. Entonces, se midió la birrefringencia de una lente biconvexa que tenía un diámetro de 7,9 mm obtenida mediante moldeo por inyección en la condición que incluía la temperatura de cilindro de 250°C y la temperatura de molde de 120°C usando un elipsómetro fabricado por JASCO Corporation.

### 6) Razón de transmitancia de luz total:

25 Se moldeó por prensado el gránulo para dar un paralelepípedo rectangular que tenía 3 mm (grosor) x 8 mm x 8 mm. Entonces, se midió la razón de transmisión de luz total del producto moldeado resultante usando un instrumento para detectar la transmitancia de luz total (es decir, modelo 1001 DP fabricado por Nihon Denshoku Kogyo KK).

### 7) MFR:

30 Según la norma JISK7210, se midió la MFR del gránulo usando el medido de índice de fusión T-111 (fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho Ltd.) en la condición de tamaño de orificio de 2 mm, temperatura de 260°C y carga de 2160 g.

[Tabla 1]

	Concentración de OH terminal (ppm)	Razón de incorporación molar	Mw	Índice de refracción $n_D$	Tg (°C)	Birrefringencia (nm)	Razón de transmitancia de luz total (%)	MFR (g/10 min.)
Ejemplo 1	3800	0,945	21000	1,6413	155	44	90	65
Ejemplo 2	3000	0,951	24000	1,6292	150	52	90	25
Ejemplo 3*	1300	0,983	38600	1,6403	154	59	89	10
Ejemplo comparativo 1	580	1,05	23000	1,6227	139	63	90	31
Ejemplo comparativo 2	280	1,054	33300	1,5830	148	1300	89	33

\*: Ejemplo de referencia

5 A partir de los resultados mostrados en la tabla 1, se encontró que las composiciones de resina de policarbonato de los ejemplos 1 y 2 tienen mayor índice de refracción, mayor resistencia al calor, menor birrefringencia y mayor transparencia en comparación con las composiciones de resina de policarbonato de los ejemplos comparativos 1 y 2. En particular, la composición de resina de policarbonato del ejemplo 1 tiene un índice de refracción de más de 1,64, que no puede obtenerse con los materiales de resina existentes para lentes pequeñas que ya están disponibles comercialmente. Por tanto, se encontró que las composiciones de resina de policarbonato son muy útiles para su uso en materiales ópticos, en particular lentes ópticas.

10 A partir de lo anterior, se verificó que la composición de resina de policarbonato de la presente invención tiene alto índice de refracción, alta resistencia al calor, baja birrefringencia y alta transparencia.

**[Aplicabilidad industrial]**

15 Como la composición de resina de policarbonato de la presente invención tiene alto índice de refracción, alta resistencia al calor, baja birrefringencia y alta transparencia, puede usarse adecuadamente como material óptico tal como lente, película.

## REIVINDICACIONES

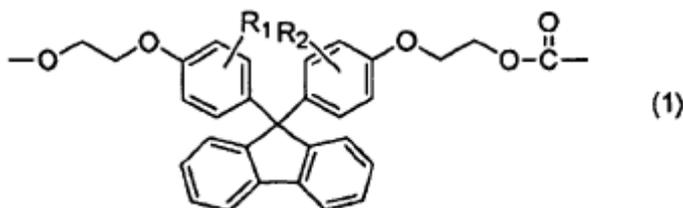
1. Composición de resina de policarbonato que comprende una resina de policarbonato que tiene la unidad de repetición que está representada por la siguiente fórmula general (1) y un grupo hidroxilo en el extremo terminal de la misma y tiene la concentración del grupo hidroxilo terminal de 3000 ppm o más, en la que la concentración de grupo hidroxilo terminal se determina de la siguiente manera:

se secan 0,25 g de los gránulos, se disuelven en 10 ml de cloruro de metileno, se le añaden 40  $\mu$ l de trietilamina, y se permean y se hacen reaccionar con 0,04 g de anhídrido de ácido antraquinonacarboxílico a temperatura ambiente;

tras eso, se lava el producto de reacción con agua para eliminar el anhídrido de ácido antraquinonacarboxílico en exceso;

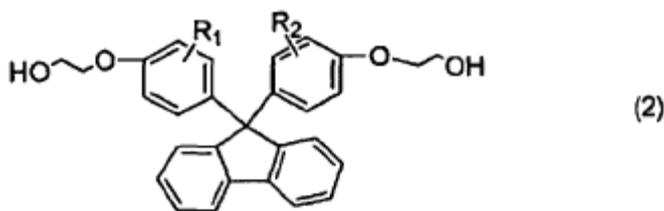
posteriormente, se elimina el cloruro de metileno de la fase orgánica y se somete el sólido resultante a análisis mediante CPG usando un sistema de CPG que está equipado con un detector UV (longitud de onda UV: 325 nm); y

basándose en un método de curva de calibración de un punto establecido usando una muestra con concentración de OH terminal conocida, se obtiene el área de pico, y luego se calcula la concentración de OH a partir del área de pico.



(en la que,  $R_1$  y  $R_2$  representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo)

2. Composición de resina de policarbonato según la reivindicación 1, caracterizada porque el peso molecular promedio en peso es de desde 6000 hasta 100.000.
3. Método de producción de la composición de resina de policarbonato según la reivindicación 1 ó 2, en el que la razón de incorporación molar de un compuesto de éster de ácido carbónico en relación con un compuesto de dihidroxilo es de 0,951 o inferior cuando el compuesto de dihidroxilo representado por la siguiente fórmula general (2) y el compuesto de éster de ácido carbónico se someten a policondensación en estado fundido en presencia de un catalizador de compuesto básico y un catalizador de intercambio de éster o sólo uno de ellos,



(en la que,  $R_1$  y  $R_2$  representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo metilo)

4. Material óptico que comprende la composición de resina de policarbonato según la reivindicación 1 ó 2.
5. Lente que comprende la composición de resina de policarbonato según la reivindicación 1 ó 2.
6. Película o lámina que comprende la composición de resina de policarbonato según la reivindicación 1 ó 2.