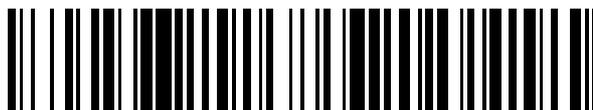


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 470 342**

51 Int. Cl.:

C08L 69/00 (2006.01)

C08G 64/02 (2006.01)

G02B 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.07.2009 E 09800219 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 2308928**

54 Título: **Composición de resina de policarbonato y material óptico que la usa**

30 Prioridad:

25.07.2008 JP 2008192664

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

23.06.2014

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;
YAMADA, TOSHIAKI;
YOSHIDA, SHU;
HAGIWARA, JUN y
KANEKO, KAZUAKI**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 470 342 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 material óptico que la usa.

CAMPO TÉCNICO

5 La presente invención se refiere a una composición de resina de policarbonato excelente en resistencia al entorno y propiedades de baja birrefringencia, y a materiales ópticos tales como lentes, películas y láminas que la usan.

TÉCNICA ANTECEDENTE

10 Las resinas de policarbonato formadas de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (nombre común: bisfenol A) se han usado en diversas aplicaciones de material óptico tales como sustratos de CD o DVD, películas ópticas, láminas ópticas, una amplia diversidad de lentes o prismas, dado que son excelentes en transparencia, resistencia al calor, propiedades de baja absorción de agua, resistencia química, características mecánicas y estabilidad dimensional. Sin embargo, las resinas tienen una gran birrefringencia, y es difícil usarlas en los campos técnicos que requieren baja birrefringencia.

15 Por lo tanto, en los campos técnicos que requieren baja birrefringencia, se han usado resinas acrílicas, poliolefinas no cristalinas, o resinas de policarbonato que tienen una estructura específica. Sin embargo, las resinas acrílicas padecen propiedades de alta absorción de agua, baja estabilidad dimensional, o propiedades de baja resistencia química; y las poliolefinas no cristalinas padecen baja resistencia a impactos, propiedades de baja resistencia química o elevado precio. Además, algunos de los productos moldeados formados de resinas acrílicas o poliolefinas no cristalinas no muestran una birrefringencia suficientemente baja y, por lo tanto, en el campo técnico que requiere una birrefringencia más baja, dichas resinas pueden no usarse.

20 Los ejemplos de la resina de policarbonato que tienen una estructura específica incluyen resinas de policarbonato de copolimerización derivadas de 9,9-bis(3-metil-4-hidroxifenil)fluoreno y triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decanedimetanol (véase el Documento de Patente1). Aunque los productos moldeados por inyección formados de las resinas de policarbonato de copolimerización son excelentes en baja birrefringencia, padecen de ser fácilmente teñidas durante el proceso de producción.

25 También se han propuesto las resinas de policarbonato formadas de 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)fluoreno (véase el Documento de Patente2). Aunque estas muestran baja birrefringencia, padecen de insuficiente fluidez, resistencia química y estabilidad al entorno. Además, no puede decirse que sus coeficientes fotoelásticos son lo suficientemente bajos, y son caras. También se han propuesto las resinas de policarbonato formadas de 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)fluoreno y bisfenol (véase el Documento de Patente3). Aunque muestran baja birrefringencia, padecen insuficiente fluidez, resistencia química y estabilidad al entorno. Además, no puede decirse que sus coeficientes fotoelásticos son lo suficientemente bajos.

30 También se han propuesto las resinas de policarbonato de copolimerización formadas de 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)fluoreno y diol alifático (véase el Documento de Patente4). Aunque muestran excelente baja birrefringencia, excelente fluidez y bajo coeficiente fotoelástico, sus propiedades de resistencia al entorno no son suficientes.

35 Además, también se han propuesto los materiales mezclados de resinas de policarbonato de copolimerización, formados de 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)fluoreno y diol alifático, y resinas de policarbonato, formadas de bisfenol A, (véase el Documento de Patente 5). Aunque los materiales son excelentes en resistencia química, resistencia al aceite y baja birrefringencia, sus propiedades de resistencia al entorno no son suficientes. Por lo tanto, se han requerido resinas de policarbonato de baja birrefringencia, que sean económicas y tengan excelentes propiedades de resistencia al entorno.

DOCUMENTOS DE PATENTE DE LA TÉCNICA ANTERIOR

[Documento de Patente1] JP-A-2000-169573

[Documento de Patente2] JP-A-10-101787

45 [Documento de Patente3] JP-A-10-101786

[Documento de Patente4] JP-A-2004-67990

[Documento de Patente4] JP-A-2004-359900

DIVULGACIÓN DE LA INVENCION

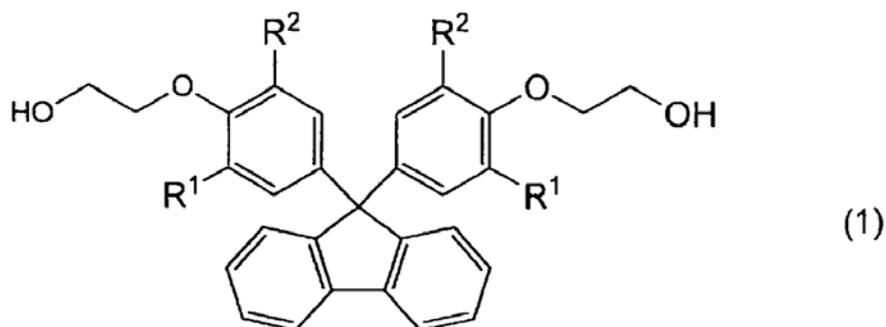
PROBLEMAS A RESOLVER POR LA INVENCION

Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de resina de policarbonato transparente, que sea económica y tenga excelentes propiedades de baja birrefringencia y resistencia al entorno.

MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

5 Para resolver los problemas mencionados anteriormente, los inventores de la presente invención realizaron diversos estudios, como resultado, descubrieron que los problemas mencionados anteriormente pueden resolverse mediante una composición de resina de policarbonato que comprende una resina de policarbonato (A) preparada formando enlaces carbonato en un compuesto dihidroxi representado mediante la fórmula (1) con un carbonato de diéster, y una resina de policarbonato (B) preparada formando enlaces carbonato en 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano con un carbonato de diéster o fosgeno, y a continuación prepararon la presente invención.

[Fórmula 1]



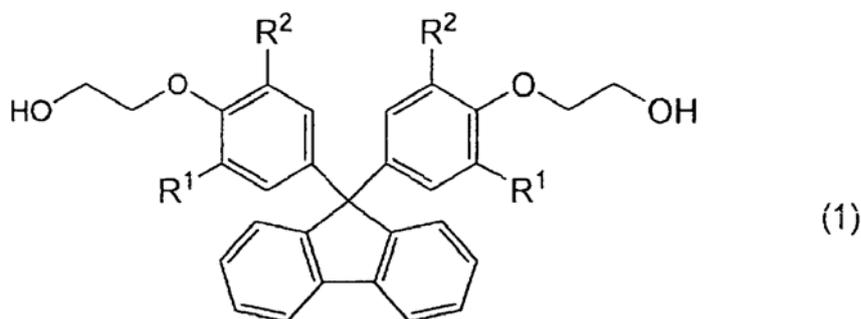
(en la fórmula, R¹ y R², cada uno independientemente, representan un átomo de hidrógeno o metilo.)

MODO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

15 La presente invención se refiere a una composición de resina de policarbonato que contiene la resina de policarbonato prescrita (A) y la resina de policarbonato prescrita (B).

20 La resina de policarbonato (A) es una resina de policarbonato preparada formando enlaces carbonato en un compuesto dihidroxi representado mediante la fórmula (1) con un carbonato de diéster. Específicamente, la resina de policarbonato (A) puede prepararse mediante polimerización de un compuesto dihidroxi representado mediante la fórmula (1) en presencia de un carbonato de diéster y catalizador, de acuerdo con cualquier método conocido de policondensación en fundido. El método de producción se describirá en detalle más adelante.

[Fórmula 2]



En la fórmula, R¹ y R², cada uno independientemente, representan un átomo de hidrógeno o metilo.

25 Los ejemplos del compuesto representado mediante la fórmula (1) incluyen 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 estos, 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)fluoreno, en el que ambos de R¹ y R² son átomos de hidrógeno, se usa preferentemente. La resina de policarbonato (A) puede tener una estructura de copolimerización aleatoria, de bloques o alternativa.

30 El peso molecular promedio en peso convertido en poliestireno (Pm) de la resina de policarbonato (A) es de 20.000 a 300.000, o preferentemente de 35.000 a 150.000. La composición de resina mezclada que contiene la resina de policarbonato (A) cuyo Pm es menor de 20.000 puede ser quebradiza, lo que no es preferible. La composición de resina de policarbonato que contiene la resina de policarbonato (A) cuyo Pm es mayor de 300.000 tiene una elevada

viscosidad en fundido, que puede requerir condiciones más severas indeseables para ser mezclada. Además, dicha composición de resina puede someterse a un moldeo por inyección en condiciones más severas, lo que puede causar patrones de plata indeseables en los productos moldeados.

5 Debe observarse que la resina de policarbonato (A) contiene solamente las unidades derivadas del compuesto hidroxilado representado mediante la fórmula (1) y un carbonato de diéster, y no contiene esencialmente ninguna unidad derivada de cualquier monómero diferente de estos.

10 La resina de policarbonato (B) que se usará en la invención es una resina de policarbonato preparada formando enlaces carbonato en 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano con un carbonato de diéster o fosgeno. La resina de policarbonato (B) puede prepararse mediante polimerización de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A) de acuerdo con cualquier método de policondensación en fundido o polimerización interfacial conocido. El método de producción se describirá en detalle más adelante. Como resina de policarbonato (B), se usan preferentemente homopolímeros de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano. Sin embargo, puede copolimerizarse una pequeña cantidad de cualquier bisfenol diferente de bisfenol A sin rebajar las propiedades. La resina de policarbonato (B) puede seleccionarse entre productos disponibles en el mercado, y ejemplos del producto incluyen "lupilon H-4000" (Marca registrada: fabricado por Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation, PM: 33000), "lupilon S-3000" (Marca registrada: fabricado por Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation, PM: 45000) y "lupilon E-2000" (Marca registrada: fabricado por Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation, PM: 60000).

20 El peso molecular promedio en peso convertido en poliestireno (P_m) de la resina de policarbonato (B) es de 15.000 a 250.000 o preferentemente de 20.000 a 110.000. La composición de resina mezclada que contiene la resina de policarbonato (B) cuyo P_m es menor que 15.000 puede ser quebradiza, lo que no es preferible. La composición de resina de policarbonato que contiene la resina de policarbonato (B) cuyo P_m es mayor de 250.000 tiene una elevada viscosidad en fundido, que puede requerir condiciones más severas para mezclarla. Además, dicha composición de resina puede someterse a un moldeo por inyección en condiciones más severas, lo que puede causar patrones de plata indeseables en los productos moldeados.

25 Las resinas de policarbonato (A) y (B) se mezclan entre sí preferentemente en una relación en peso, $(100 \times (A))/((A) + (B))$, del 1 al 99%, más preferentemente en la relación en peso del 10 al 90%, o mucho más preferentemente en la relación en peso del 20 al 90%. La composición de resina, preparada mezclándolas mediante la relación de menos del 1% en peso, puede no mostrar suficientes propiedades de baja birrefringencia, lo cual no es preferible. La composición de resina, preparada mezclándolas mediante la relación de más del 99% en peso, puede no mostrar suficiente resistencia química y resistencia al entorno, lo cual no es preferible. En términos de propiedades de baja birrefringencia, la relación de la resina de policarbonato (A) es, preferentemente, mayor que la relación de la de policarbonato (B); o, en otras palabras, en términos de propiedades de baja birrefringencia, el valor de $(100 \times (A))/((A) + (B))$ es, preferentemente, igual o superior al 50%, más preferentemente superior al 50%. Considerando, además, propiedades de resistencia química y al entorno, el valor es, preferentemente, del 50 al 80% o, más preferentemente, del 50 al 70%.

La composición de resina de policarbonato de la invención puede contener múltiples tipos de las resinas de policarbonato (A) y (B) respectivamente. En tal caso, los valores de (A) y (B) en la fórmula de $(100 \times (A))/((A) + (B))$ significan los pesos totales de los múltiples tipos de las resinas de policarbonato (A) y (B), respectivamente.

40 La diferencia (ΔP_m) de peso molecular promedio en peso convertido en poliestireno (P_m) entre las resinas de policarbonato (A) y (B) es, preferentemente, de 0 a 120.000 o, más preferentemente, de 0 a 80.000. Las resinas de policarbonato (A) y (B), cuya ΔP_m es superior a 12.000, pueden mostrar una diferencia notablemente grande de viscosidad entre ellas, y pueden ser apenas compatibles. Por lo tanto, la composición de resina, que contiene dichas resinas de policarbonato, puede mostrar transparencia rebajada, lo cual no es preferible.

45 La temperatura de transición vítrea (T_g) de la composición de resina de policarbonato de la invención es, preferentemente, de 95 a 180 grados Celsius o, más preferentemente, de 105 a 170 grados Celsius. La composición, que tiene una T_g de menos de 95 grados Celsius, puede usarse solamente en un estrecho intervalo de temperatura, lo cual no es preferible. La composición, que tiene una T_g de más de 180 grados Celsius, puede tener que ser sometida a un proceso de moldeo en condiciones más severas, lo cual no es preferible.

A continuación, se describirán en detalle ejemplos del método para preparar la resina de policarbonato (A).

50 La resina de policarbonato (A) puede prepararse mediante polimerización de un compuesto dihidroxilado representado mediante la fórmula (1) en presencia de un carbonato de diéster y catalizador de acuerdo con cualquier método conocido de policondensación en fundido.

Catalizadores de compuesto básico, catalizadores de transesterificación y cualesquiera catalizadores mixtos formados por ambos de ellos pueden usarse como catalizador.

55 Como carbonato de diéster, se indican como ejemplo carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo, bis(clorofenil)carbonato, carbonato de m-cresilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dibutilo,

carbonato de dicitlohexilo y similares. Entre estos, el carbonato de difenilo es preferible. El carbonato de difenilo se usa preferentemente en una relación de 0,90 a 1,15 moles, o más preferentemente en una relación de 0,95-1,05 moles, con respecto a 1 mol del compuesto dihidroxi representado mediante la fórmula (1).

5 Como catalizador de compuesto básico, se indican específicamente como ejemplos compuestos de metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos, compuestos que contienen nitrógeno y similares. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen sales de ácidos orgánicos, sales de ácidos inorgánicos, óxidos, hidróxidos, hidruros y alcóxidos de compuestos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos; e hidróxidos de amonio cuaternario y las sales de los mismos, y aminas. Estos pueden usarse en solitario respectivamente o en combinación de los mismos.

10 Como compuesto de metal alcalino, se usan hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de cesio, hidróxido de litio, hidrogenocarbonato sódico, carbonato sódico, carbonato potásico, carbonato de cesio, carbonato de litio, acetato sódico, acetato potásico, acetato de cesio, acetato de litio, estearato sódico, estearato potásico, estearato de cesio, estearato de litio, borohidruro sódico, borofenilato sódico, benzoato sódico, benzoato potásico, benzoato de cesio, benzoato de litio, hidrogenofosfato disódico, hidrogenofosfato dipotásico, hidrogenofosfato de dilitio, fenilfosfato disódico, sales disódicas, dipotásicas, de dicesio y de dilitio de bisfenol A, sales sódicas, potásicas, de cesio y de litio de fenol, o similares.

15 Como compuesto de metal alcalinotérreo, específicamente, se usan hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, hidrogenocarbonato de magnesio, hidrogenocarbonato cálcico, hidrogenocarbonato de estroncio, hidrogenocarbonato de bario, carbonato de magnesio, carbonato cálcico, carbonato de estroncio, carbonato de bario, acetato de magnesio, acetato cálcico, acetato de estroncio, acetato de bario, estearato de magnesio, estearato cálcico, benzoato cálcico, fenilfosfato de magnesio o similares.

20 Como compuesto que contiene nitrógeno, específicamente, se usan hidróxido de amonio cuaternario que tienen un grupo alquilo o arilo tal como hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio e hidróxido de trimetilbencilamonio, aminas terciarias tales como trietilamina, dimetilbencilamina y trifetilamina, aminas secundarias tales como dietilamina y dibutilamina, aminas primarias tales como propilamina y butilamina, imidazoles tales como 2-metilimidazol y 2-fenilimidazol y bencimidazol, bases y sales básicas tales como amoniaco, borohidruro de tetrametilamonio, borohidruro de tetrabutilamonio, tetrafenilborato de tetrabutilamonio, tetrafenilborato de tetrafenilamonio o similares.

25 Como catalizador de transesterificación, se usan preferentemente sales de zinc, estaño, zirconio o plomo, y pueden usarse en solitario respectivamente o en combinación de los mismos. Específicamente, se usa 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) o similares.

30 Estos catalizadores pueden usarse, respectivamente, preferentemente en una relación de 10^{-9} a 10^{-3} moles o, más preferentemente, en una relación de 10^{-7} a 10^{-4} moles, con respecto a 1 mol del compuesto dihidroxi.

35 En un método de policondensación en fundido, se usan las materias primas y el catalizador descritos anteriormente, y la policondensación en fundido se lleva a cabo mediante reacción de interesterificación de los mismos con calor y a una presión ordinaria o reducida mientras se retiran los subproductos. La reacción se lleva a cabo habitualmente en dos o más etapas de múltiples fases.

40 Específicamente, la reacción en la primera fase se lleva a cabo a una temperatura de 120 a 220 grados Celsius o, preferentemente, a una temperatura de 160 a 220 grados Celsius, durante de 0,1 a 5 horas, o preferentemente durante de 0,5 a 3 horas, a una presión de una presión ordinaria a 200 Torr. A continuación, la reacción se lleva a cabo de forma continua mientras, durante de 1 a 3 horas, la temperatura se eleva gradualmente a una temperatura final de 230 a 260 grados Celsius y la presión se reduce gradualmente a una presión final de igual a o menor que 1 Torr. Finalmente, la policondensación se lleva a cabo a una temperatura de 230 a 260 grados Celsius a una presión reducida de igual a o menor que 1 Torr; y la presión se recupera con gas nitrógeno en el momento en que la viscosidad alcanza el valor prescrito, y a continuación, la reacción se termina. El tiempo de reacción a una presión de igual a o menor que 1 Torr es de 0,1 a 2 horas; y el tiempo de reacción total es de 1 a 6 horas, o habitualmente de 2 a 5 horas.

45 Dicha reacción puede llevarse a cabo de manera continua o discontinua. El dispositivo de reacción que se usará puede ser de cualquier tipo vertical equipado con una aspa agitadora de tipo ancla, aspa agitadora Maxblend, aspa agitadora de tipo cinta helicoidal o similares, cualquier tipo horizontal equipado con un aspa agitadora en forma de pala, aspa agitadora de red, aspa agitadora de vidrio o similares, o cualquier tipo de extrusora equipada con un tornillo. Y éstas pueden usarse en combinación considerando la viscosidad del producto polimerizado.

50 Después de la finalización de la polimerización, el catalizador se retira o se inactiva para alcanzar la estabilidad térmica y estabilidad hidrolítica. Generalmente, se realiza preferentemente la inactivación añadiendo cualquier sustancia ácida conocida. Como sustancia, específicamente, se usan preferentemente ácidos sulfónicos aromáticos tales como ácido p-toluenosulfónico, ésteres de sulfonato aromáticos tales como p-toluenosulfonato de butilo y p-

toluenosulfonato de hexilo, sales de sulfonato aromáticas tales como dodecylbencenosulfonato de tetrabutylfosfonio, organohaluros tales como cloruro de ácido esteárico, cloruro de benzoílo, cloruro de ácido p-toluenosulfónico, ácidos alquilsulfúricos tales como ácido dimetilsulfúrico, organohaluros tales como cloruro de bencilo, o similares.

5 Después de la inactivación del catalizador, puede llevarse a cabo la etapa para retirar compuestos de bajo punto de ebullición contenidos en el polímero mediante evaporación a una presión de 0,1 a 1 Torr a una temperatura de 200 a 350 grados Celsius. Para realizar esta etapa, se usa preferentemente cualquier dispositivo de tipo horizontal equipado con un agitador de aspa excelente en capacidad de renovación superficial tal como un aspa agitadora en forma de pala, aspa agitadora de red, aspa agitadora de vidrio, o cualquier evaporador de película fina.

A continuación, el método para preparar la resina de policarbonato (B) se describirá con más detalle.

10 Un ejemplo del método para preparar la resina de policarbonato (B) es un método en el que un compuesto dihidroxi y un carbonato de diéster se someten a una policondensación en fundido en presencia de un catalizador de compuesto básico. Este método se lleva a cabo casi en base al método de producción de la resina de policarbonato (A). Sin embargo, en el método de producción de la resina de policarbonato (B), es preferible no usar ningún catalizador de interesterificación de tipo metal de transición.

15 Otro ejemplo del método para preparar la resina de policarbonato (B) es un método en el que un compuesto dihidroxi se somete a una polimerización interfacial con fosgeno en presencia de disolvente, un agente de interrupción "*end-stopping*" y un agente de unión de ácido. En el método, generalmente, el compuesto dihidroxi y el agente de interrupción se disuelven en una solución acuosa del agente de unión de ácido, y la reacción se lleva a cabo en presencia de disolvente orgánico.

20 Como agente de unión de ácido, por ejemplo, se usan preferentemente piridina, o hidróxidos de metal alcalino tal como hidróxido sódico e hidróxido potásico. Y como disolvente, por ejemplo, se usa preferentemente cloruro de metileno, cloroformo, clorobenceno, xileno o similares. Además, para promover la polimerización, como catalizador, se usan aminas terciarias tales como trietilamina, o sales de amonio cuaternario tales como bromuro de tetra n-butilamonio.

25 Como agente de interrupción "*end-stopping*" que se usa para ajustar el grado de polimerización, se usan compuestos de hidroxilo monofuncionales tales como fenol, p-terc-butilfenol, p-cumilfenol y fenoles que tienen un grupo alquilo largo. Además, si se desea, puede añadirse una pequeña cantidad de un antioxidante tal como sulfito sódico e hidrosulfito sódico.

30 La reacción se lleva a cabo habitualmente a una temperatura de 0 a 150 grados Celsius o, preferentemente, a una temperatura de 5 a 40 grados Celsius. El tiempo de reacción depende de la temperatura de reacción y el tiempo de reacción es habitualmente de 0,5 minutos a 10 horas, o preferentemente de 1 minuto a 2 horas. Y es preferible que el valor de pH del sistema de reacción se mantenga igual a o mayor que 10 durante la reacción

El método para producir la composición de resina de policarbonato de la invención no está limitado, y puede producirse de acuerdo con uno cualquiera de

35 [1] un método en el que sólidos de resinas de policarbonato (A) y (B) se mezclan y a continuación se amasan en una máquina amasadora;

[2] un método en el que un sólido de la resina de policarbonato (B) se añade a un sólido de la resina de policarbonato (A) y a continuación se amasa;

40 [3] un método en el que un sólido de la resina de policarbonato (A) se añade a un sólido de la resina de policarbonato (B) y a continuación se amasa; y

[4] un método en el que resinas de policarbonato (A) y (B) se mezclan en un estado fundido y a continuación se amasan.

45 El amasado puede llevarse a cabo en un proceso continuo o de forma discontinua. Cuando el amasado se realiza en un proceso continuo, una extrusora se aplica adecuadamente. Cuando el amasado se realiza de forma discontinua, se aplica adecuadamente un molino Labopastomill o una amasadora. Cuando se usa cualquier resina de policarbonato producida mediante un proceso de policondensación en fundido, es preferible realizar el amasado después de la desactivación de un catalizador en términos de evitar la transesterificación durante el amasado.

50 Como otro proceso para producir la composición de resina de policarbonato de la invención, también hay un proceso que comprende disolver las resinas de policarbonato (A) y (B) en un disolvente y verterlas en un molde y, a continuación, vaporizar el disolvente. Como disolvente, se usan cloruro de metileno, cloroformo, cresol o similares. De acuerdo con este método, es posible añadir y disolver cualquier aditivo al mismo tiempo.

Además, si fuera necesario, puede añadirse un antioxidante, un agente de liberación, un absorbedor de ultravioleta, un agente que mejora la fluidez, un agente de refuerzo, agente de núcleo cristalino, colorante, un agente

antiestático, y un agente antibacteriano a la composición de resina. Estos aditivos pueden añadirse a cada una de las resinas (A) y (B) o a una cualquiera de las mismas antes de mezclar y amasar o pueden añadirse y amasarse al mismo tiempo durante el mezclado y amasado o puede amasarse después del mezclado.

5 Sin embargo, es preferible que la composición de resina de policarbonato de la invención no contenga ninguna resina de policarbonato diferente de la resina de policarbonato (A) y (B).

10 La composición de resina de policarbonato de la invención muestra propiedades de baja birrefringencia y, por lo tanto, es adecuada para usarla como materia prima de materiales ópticos tales como lentes, películas ópticas y láminas ópticas. Se requiere que los materiales ópticos tales como lentes muestren no solamente propiedades de baja birrefringencia sino también elevada transparencia. En realidad, los materiales cuyas tasas de transmisión de la luz varían (disminuyen) en un 5% o más no pueden usarse realmente. Especialmente, la composición de resina de policarbonato de la invención es excelente en resistencia al entorno, y puede alcanzar variación en su transmisión de la luz dentro del 5% incluso si se deja en un entorno de elevada temperatura (por ejemplo, 85 grados Celsius) y elevada humedad (por ejemplo 85% de HR).

[EJEMPLOS]

15 La presente invención puede ilustrarse en más detalle con referencia a varios ejemplos a continuación, que no pretenden limitar el alcance de la presente invención. Los datos de los siguientes ejemplos se midieron de acuerdo con los siguientes métodos y los siguientes instrumentos.

1) Temperatura de transición vítrea (T_g): la medición se realizó mediante un calorímetro diferencial de barrido (DSC).

20 2) Índice de refracción: la medición se realizó para una muestra, que tiene forma de paralelepípedo cuadrado de 3 mm de grosor x 8 mm x 8 mm, que se preparó sometiendo a una resina de policarbonato a un moldeo por prensado, usando un refractómetro (fabricado por ATAGO).

25 3) Prueba a temperatura y humedad constantes: la prueba se realizó comparando la tasa de transmisión de la luz (fabricada mediante "MODEL1001 DP" de NIPPON DENSHIKU INDUSTRIES CO., LTD.) de una muestra, que se sometió a un tratamiento de 85 grados Celsius y 85% durante 300 horas usando un dispositivo a temperatura y humedad constantes "ISUZU A204R", con la tasa de transmisión de la luz de la muestra antes de ser sometida al tratamiento.

30 4) Birrefringencia: Una muestra discoidal moldeado por prensado si dispuso entre dos placas de polarización, y a continuación se midió la tasa de transmisión de la luz total. La tasa más pequeña, o en otras palabras, menos fuga de luz, indica que la muestra es de menor birrefringencia y más preferible.

Ejemplo de referencia 1 (Producción de la resina de policarbonato (A))

35 En una vasija de reactor de 50 l equipada con un instrumento de agitación y un aparato de destilación, se colocaron 13,22 kg (30,10 moles) de 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)fluoreno, 6,14kg (28,7 moles) de carbonato de difenilo y 0,0152 g ($1,81 \times 10^{-4}$ moles) de hidrogenocarbonato sódico, y se calentaron a 215 grados Celsius a 760 Torr en una atmósfera de nitrógeno gaseoso durante una hora en agitación. Después de eso, la presión se redujo a 150 Torr durante 15 minutos, y a continuación, se llevó a cabo la reacción de interesterificación a 215 grados Celsius a 150 Torr durante 20 minutos. Además, la temperatura se elevó a 240 grados Celsius a 37,5°C/h, y a continuación se mantuvo a 240 grados Celsius durante 10 minutos a 150 Torr. Después de eso, la presión se redujo a 120 Torr durante 10 minutos, y a continuación se mantuvo a 240 grados Celsius a 120 Torr durante 70 minutos. Después de eso, la presión se redujo a 100 Torr durante 10 minutos, y a continuación se mantuvo a 240 grados Celsius a 100 Torr durante 10 minutos. La presión se redujo a 1 Torr o menos durante 40 minutos, y a continuación se llevó a cabo la polimerización a 240 grados Celsius a una presión de igual a o menor de 1 Torr durante 10 minutos en agitación. Después del final de la reacción, se sopló nitrógeno gaseoso al interior de la vasija para presurización, y a continuación la resina de policarbonato producida se extrajo mientras se sometía a granulación. Se obtuvo la resina de policarbonato (A) que tenía un PM de 24500 y una T_g de 154 grados Celsius.

Ejemplo de referencia 2 (Producción de la resina de policarbonato (C))

50 En una vasija de reactor de 50 l equipada con un instrumento de agitación y un aparato de destilación, se colocaron 10,11 kg (23,05 moles) de 9,9-bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)fluoreno, 4,524 kg (23,05 moles) de triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decanedimetanol, 10,22 kg (47,71 moles) de carbonato de difenilo y 0,01321 g ($1,572 \times 10^{-4}$ moles) de hidrogenocarbonato sódico, y se calentaron a 215 grados Celsius a 760 Torr en una atmósfera de nitrógeno gaseoso durante una hora en agitación.

55 Después de eso, la presión se redujo a 150 Torr durante 15 minutos, y a continuación, se llevó a cabo la reacción de interesterificación a 215 grados Celsius a 150 Torr durante 20 minutos. Además, la temperatura se elevó a 240 grados Celsius a 37,5°C/h, y a continuación se mantuvo a 240 grados Celsius durante 10 minutos a 150 Torr. Después de eso, la presión se redujo a 120 Torr durante 10 minutos, y a continuación se mantuvo a 240 grados

5 Celsius a 120 Torr durante 70 minutos. Después de eso, la presión se redujo a 100 Torr durante 10 minutos, y a continuación se mantuvo a 240 grados Celsius a 100 Torr durante 10 minutos. La presión se redujo a 1 Torr o menos durante 40 minutos, y a continuación se llevó a cabo la polimerización a 240 grados Celsius a una presión igual a o menor que 1 Torr durante 25 minutos en agitación. Después del final de la reacción, se sopló nitrógeno gaseoso al interior de la vasija para presurización, y a continuación la resina de policarbonato producida se extrajo mientras se sometía a granulación. Se obtuvo la resina de policarbonato (C) que tenía un PM de 87.000 y una Tg de 121 grados Celsius.

Ejemplo 1

10 7 kg de gránulos producidos en el Ejemplo de referencia 1, y 3 kg de gránulos de resina de policarbonato (B) formada por bisfenol A, "lupilon H-4000" (fabricado por Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation; PM:33000), se mezclaron suficientemente mientras se agitaban, y se amasaron a 260 grados Celsius en una extrusora; y se obtuvieron 7,8 kg de gránulos granulados y mezclados. Los gránulos tenían una Tg de 150 grados Celsius, y no se encontró punto de inflexión alguno. Los gránulos se sometieron a un moldeo por prensado para formar una muestra discoidal que tenía un diámetro de 50 mm y un grosor de 3 mm. La muestra discoidal era transparente. Los resultados de la evaluación se mostraron en la Tabla 1.

Ejemplo 2

20 5 kg de gránulos producidos en el Ejemplo de referencia 1, y 5 kg de gránulos de resina de policarbonato (B) formada por bisfenol A, "lupilon H-4000" (fabricado por Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation; PM: 33000), se mezclaron suficientemente mientras se agitaban, y se amasaron a 260 grados Celsius en una extrusora; y se obtuvieron 7,8 kg de gránulos granulados y mezclados. Los gránulos tenían una Tg de 149 grados Celsius, y no se encontró punto de inflexión alguno. Los gránulos se sometieron a un moldeo por prensado para formar una muestra discoidal que tenía un diámetro de 50 mm y un grosor de 3 mm. La muestra discoidal era transparente. Los resultados de la evaluación se mostraron en la Tabla 1.

Ejemplo 3

25 3 kg de gránulos producidos en el Ejemplo de referencia 1, y 7 kg de gránulos de resina de policarbonato (B) formada por bisfenol A, "lupilon H-4000" (fabricado por Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation; PM: 33000), se mezclaron suficientemente mientras se agitaban, y se amasaron a 260 grados Celsius en una extrusora; y se obtuvieron 7,8 kg de gránulos granulados y mezclados. Los gránulos tenían una Tg de 148 grados Celsius, y no se encontró punto de inflexión alguno. Los gránulos se sometieron a un moldeo por prensado para formar una muestra discoidal que tenía un diámetro de 50 mm y un grosor de 3 mm. La muestra discoidal era transparente. Los resultados de la evaluación se mostraron en la Tabla 1.

Ejemplo 4

35 7 kg de gránulos producidos en el Ejemplo de referencia 1, 1,5 kg de gránulos de resina de policarbonato (B) formada por bisfenol A, "lupilon H-4000" (fabricado por Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation; PM: 33000), y gránulos de resina de policarbonato (B) formada por bisfenol A, "lupilon S-3000" (fabricado por Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation; PM: 45000), se mezclaron suficientemente mientras se agitaban, y se amasaron a 260 grados Celsius en una extrusora; y se obtuvieron 7,8 kg de gránulos granulados y mezclados. Los gránulos tenían una Tg de 151 grados Celsius, y no se encontró punto de inflexión alguno. Los gránulos se sometieron a un moldeo por prensado para formar una muestra discoidal que tenía un diámetro de 50 mm y un grosor de 3 mm. La muestra discoidal era transparente. Los resultados de la evaluación se mostraron en la Tabla 1.

Ejemplo 5

45 8 kg de gránulos producidos en el Ejemplo de referencia 1, y 2 kg de gránulos de resina de policarbonato (B) formada por bisfenol A, "lupilon H-4000" (fabricado por Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation), se mezclaron suficientemente mientras se agitaban, y se amasaron a 260 grados Celsius en una extrusora; y se obtuvieron 7,8 kg de gránulos granulados y mezclados. Los gránulos tenían una Tg de 152 grados Celsius. Los gránulos se sometieron a un moldeo por prensado para formar una muestra discoidal que tenía un diámetro de 50 mm y un grosor de 3 mm. La muestra discoidal era transparente. Los resultados de la evaluación se mostraron en la Tabla 1. Aunque, en términos de baja birrefringencia, la muestra era tan excelente como otras muestras, la muestra mostraba la gran rebaja en la tasa de transmisión de la luz, el 6%, medida en la prueba a temperatura y humedad constantes.

Ejemplo 6

55 2 kg de gránulos producidos en el Ejemplo de referencia 1, y 8 kg de gránulos de resina de policarbonato (B) formada por bisfenol A, "lupilon H-4000" (fabricado por Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation), se mezclaron suficientemente mientras se agitaban, y se amasaron a 260 grados Celsius en una extrusora; y se obtuvieron 7,8 kg de gránulos granulados y mezclados. Los gránulos tenían una Tg de 146 grados Celsius. Los gránulos se sometieron a un moldeo por prensado para formar una muestra discoidal que tenía un diámetro de 50 mm y un grosor de 3 mm. La muestra discoidal era transparente. Los resultados de la evaluación se mostraron en la Tabla 1.

Aunque, en términos de la transmisión de la luz de la prueba a temperatura y humedad constantes, la muestra era tan excelente como otras muestras, la muestra mostraba la gran fuga de luz, 5,0%, medida en la evaluación de birrefringencia.

Ejemplo comparativo 1

- 5 Gránulos de resina de policarbonato formada por bisfenol A, "lupilon H-4000" (fabricado por Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation; PM: 33000) se sometieron a un moldeo por prensado para formar una muestra discoidal que tenía un diámetro de 50 mm y un grosor de 3 mm. La muestra discoidal era transparente. Los resultados de la evaluación se mostraron en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

- 10 Gránulos producidos en el Ejemplo de referencia 1 se sometieron a moldeo por prensado para formar una muestra discoidal que tenía un diámetro de 50 mm y un grosor de 3 mm. La muestra discoidal era transparente. Los resultados de la evaluación se mostraron en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

- 15 7 kg de gránulos producidos en el Ejemplo de referencia 2, y 3 kg de gránulos de resina de policarbonato (B) formada por bisfenol A, "lupilon H-4000" (fabricado por Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation), se mezclaron suficientemente mientras se agitaban, y se amasaron a 260 grados Celsius en una extrusora; y se obtuvieron 7,8 kg de gránulos granulados y mezclados. Los gránulos tenían una Tg de 127 grados Celsius. Los gránulos se sometieron a un moldeo por prensado para formar una muestra discoidal que tenía un diámetro de 50 mm y un grosor de 3 mm. La muestra discoidal era transparente. Los resultados de la evaluación se mostraron en la Tabla 1.

20

[Tabla 1]

Composición de resina		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Resina (A)		Ejemplo de referencia 1					
Partes en peso		70	50	30	70	80	20
Resina (B)		H4000	H4000	H4000	H4000 + S3000	H4000	H4000
Partes en peso		30	50	70	15+15	20	80
Resina (C)		-	-	-	-	-	-
Partes en peso		0	0	0	0	0	0
Tg(°C)		150	149	148	151	152	146
Índice de refracción nD		1,6228	1,6110	1,5995	1,6229	1,6282	1,5950
Prueba a temperatura y humedad constantes	% de tasa de transmisión de la luz antes del tratamiento	87	88	87	87	87	87
	% de tasa de transmisión de la luz después del tratamiento	86	86	85	81	85	86
	% de variación	1	2	2	6	2	1

ES 2 470 342 T3

Birrefringencia	0,4%	1,0%	3,0%	0,5%	0,5%	5,0%
-----------------	------	------	------	------	------	------

[Tabla 2]

Composición de resina		Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Resina (A)		-	Ejemplo de referencia 1	-
Partes en peso		0	100	0
Resina (B)		H4000	-	H4000
Partes en peso		100	0	30
Resina (C)		-	-	Ejemplo de referencia 2
Partes en peso		0	0	70
Tg(°C)		146	154	127
Índice de refracción nD		1,5850	1,6399	1,5979
Prueba a temperatura y humedad constantes	% de tasa de transmisión de la luz antes del tratamiento	88	87	87
	% de tasa de transmisión de la luz después del tratamiento	86	75	86
	% de variación	2	12	1
Birrefringencia		8,4%	0,3%	0,8%

5 A partir de los datos, las composiciones de resina de los ejemplos de acuerdo con la presente invención eran de baja birrefringencia, mostraban pequeña variación en la tasa de transmisión de la luz entre antes y después de someterse a la prueba a temperatura y humedad constantes, y eran excelentes en resistencia al entorno. Debe observarse que la resina de policarbonato (A) contenía solamente las unidades derivadas del compuesto dihidroxi representado mediante la fórmula (1) y carbonato de diéster, y no contenía sustancialmente ninguna unidad derivada del monómero diferente de ellas.

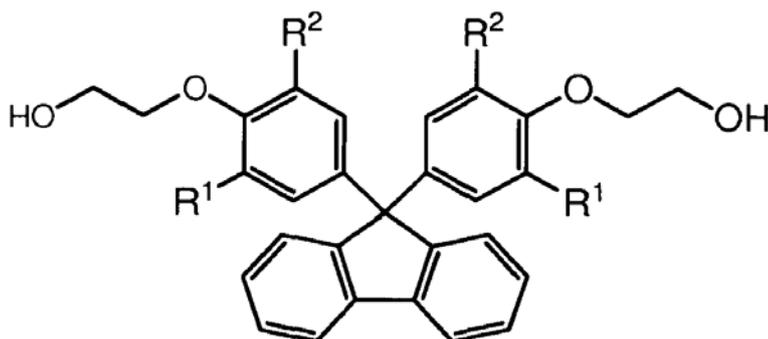
10

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina de policarbonato que comprende una resina de policarbonato (A) preparada formando enlaces carbonato en un compuesto dihidroxi representado mediante la fórmula (1) con un carbonato de diéster, y una resina de policarbonato (B) preparada formando enlaces carbonato en 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano con un carbonato de diéster o fosgeno,

en la que la resina de policarbonato (A) contiene solamente las unidades derivadas del compuesto hidroxilado representado mediante la fórmula (1) y un carbonato de diéster.

[Fórmula 1]



(1)

(en la fórmula, R¹ y R², cada uno independientemente, representan un átomo de hidrógeno o metilo).

2. La composición de resina de policarbonato de acuerdo con la reivindicación 1, en la que R¹ y R² son átomos de hidrógeno.
3. La composición de resina de policarbonato de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que una relación en peso de la resina de policarbonato (A) y la de policarbonato (B), $(100 \times (A)) / ((A) + (B))$, es del 10 al 90%.
4. La composición de resina de policarbonato de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que una relación en peso de la resina de policarbonato (A) y la de policarbonato (B), $(100 \times (A)) / ((A) + (B))$, es del 20 al 80%.
5. La composición de resina de policarbonato de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que una relación en peso de la resina de policarbonato (A) y la de policarbonato (B), $(100 \times (A)) / ((A) + (B))$, es del 50 al 80%.
6. La composición de resina de policarbonato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el carbonato de diéster es carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo, bis(clorofenil)carbonato, carbonato de m-cresilo, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dibutilo o carbonato de dicitclohexilo.
7. La composición de resina de policarbonato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el carbonato de diéster es carbonato de difenilo.
8. La composición de resina de policarbonato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que un peso molecular promedio en peso convertido en poliestireno (Pm) de la resina de policarbonato (A) es de 20.000 a 300.000, y un peso molecular promedio en peso convertido en poliestireno (Pm) de la resina de policarbonato (B) es de 15.000 a 250.000.
9. La composición de resina de policarbonato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que una diferencia, ΔPm , del peso molecular promedio en peso convertido en poliestireno (Pm) entre la resina de policarbonato (A) y la resina de policarbonato (B) es de 0 a 120.000.
10. La composición de resina de policarbonato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que una diferencia, ΔPm , del peso molecular promedio en peso convertido en poliestireno (Pm) entre la resina de policarbonato (A) y la resina de policarbonato (B) es de 0 a 80.000.
11. Un material óptico formado de una composición de resina de policarbonato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Una lente formada de una composición de resina de policarbonato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.