

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 653 853**

51 Int. Cl.:

C08G 64/04 (2006.01)

C08G 64/16 (2006.01)

C08G 64/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.02.2012 PCT/JP2012/052988**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.08.2012 WO12108510**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2012 E 12744763 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 2674445**

54 Título: **Procedimiento para fabricar resina de policarbonato aromático ramificado con grado de ramificación deseado**

30 Prioridad:

11.02.2011 JP 2011028011

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

09.02.2018

73 Titular/es:

**MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
(100.0%)
5-2, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8324, JP**

72 Inventor/es:

**ISAHAYA, YOSHINORI;
HIRASHIMA, ATSUSHI;
HARADA, HIDEFUMI;
ITO, MAKI;
HAYAKAWA, JUN-YA;
ISOBE, TAKEHIKO;
TOKUTAKE, TAICHI y
SHINKAI, YOUSUKE**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 653 853 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 fabricar resina de policarbonato aromático ramificado con grado de ramificación deseado

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado con un grado de ramificación deseado. Más precisamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado altamente polimerizado en el que el grado de ramificación se controla dependiendo de la cantidad usada de un agente de ramificación mediante una reacción de transesterificación.

Técnica anterior

15 Dado que el policarbonato es excelente en resistencia al calor, resistencia a impactos y transparencia, se ha usado ampliamente en muchos campos en los últimos años. Se han llevado a cabo diversos estudios con procedimientos para la producción de policarbonato. Entre ellos, el policarbonato derivado de compuestos de dihidroxilo aromáticos tales como 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, a continuación en el presente documento "bisfenol A", se industrializa mediante procedimientos tanto de polimerización interfacial como de polimerización en estado fundido.

20 Según la polimerización interfacial, se produce policarbonato a partir de bisfenol A, un compuesto de monohidroxilo aromático tal como p-terc-butilfenol y fosgeno.

25 Dado que puede producirse en condiciones de temperatura relativamente baja, el policarbonato así obtenido habitualmente es un polímero de cadena lineal que muestra una propiedad newtoniana cuando se funde. Es decir, con respecto a la fluidez en cizallamiento, la dependencia de su velocidad de cizallamiento de la viscosidad en estado fundido es pequeña, y con respecto a la fluidez en alargamiento, muestra una viscosidad extremadamente baja. Por tanto, cuando se realiza moldeo por soplado o moldeo por extrusión a gran escala, se producen fácilmente pandeos y transferencias de resina bajo su propio peso, y esto dificulta llevar a cabo el moldeo de productos a gran escala.

30 La propiedad de fusión de una resina de policarbonato puede representarse por la fórmula " $Q = K \cdot P^N$ ", en la que "Q" representa una velocidad de flujo de salida de una resina fundida (ml/s), "K" representa un segmento de la fórmula de regresión que es una variable independiente derivada de un peso molecular y/o estructura de la resina de policarbonato, "P" representa un valor de presión medido por un instrumento de prueba de flujo de tipo orificio de carga constante a 280 °C (carga: 10-160 kgf) (kg/cm^2), y el valor de "N" representa un índice de viscosidad estructural.

35 Cuando "N"=1 en la fórmula anterior, la resina muestra un comportamiento de fluido newtoniano. Cuando el valor de N aumenta, la dependencia de la presión de la fluidez aumentará y tenderá a mostrar un comportamiento de fluido no newtoniano.

40 Las propiedades de flujo del fundido de las resinas de policarbonato usadas para productos moldeados en hueco de gran volumen, productos moldeados por extrusión a gran escala, se evalúan mediante el valor de N mencionado anteriormente. En general, las resinas que muestran un comportamiento de fluido no newtoniano que tienen una alta dependencia de la presión de la fluidez son bastante preferibles, puesto que pueden evitarse los pandeos y las transferencias de resina o una reducción en el tiempo de extrusión y/o moldeo.

45 Por tanto, se desea producir arbitrariamente una resina de policarbonato que tenga una propiedad de flujo del fundido preferida de manera que el valor de N de la misma se encuentre dentro del intervalo adecuado.

50 Por tanto, según la polimerización interfacial, en general, la propiedad no newtoniana cuando está en estado fundido se controla mediante métodos tales como añadir un componente de resina de policarbonato que tiene un peso molecular extremadamente alto e introducir un agente de ramificación en una molécula voluntariamente para formar una estructura ramificada. Es decir, se mejoran la capacidad de moldeo por soplado, las propiedades de prevención de goteo, la capacidad de retardo de la llama aumentando la viscosidad en estado fundido y/o la viscosidad en alargamiento en una región de velocidad de cizallamiento baja voluntariamente.

55 Estas mejoras se permiten porque, según la polimerización interfacial, hay una relación correlativa entre la cantidad de un agente de ramificación usado y un grado de ramificación y el grado de ramificación deseado puede ajustarse arbitrariamente controlando la cantidad del agente de ramificación usado.

Sin embargo, según la polimerización interfacial, ha de usarse fosgeno tóxico en el método de fabricación.

60 Además, sigue habiendo un problema tal como la corrosión de los equipos producida por subproductos tales como cloruro de hidrógeno y cloruro de sodio y compuestos que contienen cloro tales como cloruro de metileno usado en

grandes cantidades como disolvente, y las dificultades en la retirada de impurezas tales como cloruro de sodio o cloruro de metileno residual que podrían tener una influencia sobre las propiedades del polímero.

5 Mientras, un método de polimerización en estado fundido que se conoce desde hace mucho tiempo como otro método para producir una resina de policarbonato es un método para producir policarbonato a partir de un compuesto de dihidroxilo aromático y carbonato de diarilo, en el que, por ejemplo, se polimerizan bisfenol A (BPA) y carbonato de difenilo (DPC) a través de una reacción de transesterificación en condiciones de fusión a la vez que se retiran compuestos de monohidroxilo aromáticos como subproductos.

10 A diferencia del método de polimerización interfacial, el método de polimerización en estado fundido tiene ventajas tales como no usar disolventes. Sin embargo, dado que el compuesto de monohidroxilo aromático y el carbonato de diéster en el policarbonato fundido de alta viscosidad deben retirarse durante el procedimiento de fabricación, es necesario llevar a cabo una reacción prolongada en las condiciones de alta temperatura y alto vacío. Como resultado, se requiere como equipos de fabricación un tipo particular de equipos duraderos para una reacción a largo
15 plazo a alta temperatura a alto vacío y dispositivos de agitación fuertes para tratar un producto que tiene alta viscosidad.

Con respecto al policarbonato de alto peso molecular producido mediante un método de transesterificación convencional, tal como se muestra en los documentos distintos de patente 1 a 3, el grado de ramificación del
20 policarbonato es impredecible cuando está en estado fundido puesto que se genera una cantidad no especificada de estructuras ramificadas durante el procedimiento de fabricación. Además, el polímero muestra una gran propiedad no newtoniana en comparación con un polímero producido mediante polimerización interfacial. Tal como se muestra en los documentos de patente 4-5, la estructura ramificada del mismo está producida por la ramificación y/o entrecruzamiento mediante enlaces éster producidos al someter el policarbonato a una reacción similar a la reacción
25 de Kolbe-Schmitt bajo la acción de un álcali, y se sabe que controlar la cantidad de estructuras ramificadas es difícil. Es decir, la cantidad de estructura ramificada puede aumentar y disminuir dependiendo de los equipos usados y de las condiciones de funcionamiento. Es extremadamente difícil ajustar el comportamiento de fluido del policarbonato cuando está en estado fundido según los diversos métodos de moldeo.

30 Además, un policarbonato de alto peso molecular producido mediante un método de transesterificación convencional tiende a deteriorarse en cuanto al tono de color e industrialmente sólo se obtiene un polímero amarillento. Además, se sabe que el polímero obtenido tiene el defecto de baja resistencia y es fácil que produzca fractura por fragilidad.

Ejemplos de métodos convencionales para resolver el problema de deterioro del tono de color incluyen un enfoque
35 de acortamiento del tiempo para la reacción aumentando la velocidad de polimerización. Más precisamente, se ajusta la razón molar de DPC/BPA en el momento de la alimentación para la reacción de polimerización para obtener estequiométricamente la máxima velocidad de polimerización. La razón de alimentación, que también puede estar influida por las características de los equipos de la reacción de polimerización, puede fijarse en el intervalo de desde 1,03 hasta 1,10, mediante lo cual puede obtenerse una velocidad de polimerización relativamente alta.

40 Según este método, aunque puede ser eficaz en el intervalo de bajo peso molecular, dado que el producto de reacción de polimerización se vuelve un fluido que tiene una viscosidad extremadamente alta y la velocidad de polimerización se vuelve extremadamente baja en el intervalo de bajo peso molecular, se observará de manera notable el deterioro de la resina tal como entrecruzamiento y/o ramificación y deterioro en el tono de color producido
45 por una retención de calor prolongada durante la polimerización. Por tanto, fue extremadamente difícil obtener un policarbonato de alto peso molecular en el que se ajuste arbitrariamente la cantidad deseada de estructuras ramificadas controlando la razón molar de materiales de partida alimentados para la polimerización. Es decir, en el caso de producir una resina de policarbonato usando un método de polimerización en estado fundido, fue extremadamente difícil mejorar cuantitativamente la capacidad de moldeo por soplado, las propiedades de
50 prevención de goteo, la capacidad de retardo de la llama controlando sólo la viscosidad en estado fundido y/o la viscosidad en alargamiento en una región de velocidad de cizallamiento baja y controlando la cantidad añadida de un agente de ramificación de la misma manera que en la polimerización interfacial.

55 Como método para la mejora estructural del policarbonato, hay un enfoque para disminuir las estructuras ramificadas que se producen naturalmente mediante un método de transesterificación para producir policarbonato. Por ejemplo, los documentos de patente 1 y 2 proponen una resina de policarbonato producida mediante un método de transesterificación que no tiene estructuras de ramificación o que tiene estructuras de ramificación lo más pequeñas posible. El documento de patente 3 propone un método para producir policarbonato que tiene 300 ppm o menos de una estructura ramificada de tipo Kolbe-Schmitt.

60 Los documentos de patente 4 y 5 proponen métodos para mejorar el tono de color impidiendo la generación de estructuras de ramificación producidas por una reacción secundaria que es extremadamente difícil de controlar usando un catalizador específico, y para introducir una estructura de ramificación específica positivamente usando un compuesto multifuncional. Divulgan policarbonato producido mediante un método de transesterificación en el que
65 se mejora la capacidad de moldeo en hueco aumentando una propiedad no newtoniana de comportamiento de fluido.

Sin embargo, estos métodos no serían comunes porque necesitan usar un tipo particular de compuesto como catalizador o una combinación o selección de catalizadores específicos. Además, cuando se usa el policarbonato así obtenido, los efectos perjudiciales de los catalizadores sobre un cuerpo humano y el entorno constituyen un problema.

El documento de patente 6 divulga un intento para mejorar la fluidez del molde usando ácido 5-(dimetil-p-hidroxibencil)salicílico como agente de ramificación. Sin embargo, usar este compuesto multifuncional tiene el problema de que produciría fácilmente la generación de gel mediante una acción de entrecruzamiento. Los documentos de patente 7 y 8 proponen ajustar la cantidad de una estructura de ramificación de tipo Kolbe-Schmitt derivada del deterioro por calor dentro de un intervalo determinando empleando un tipo particular de equipos, intervalo de temperatura y condiciones de retención específicos. Sin embargo, según este método, es difícil inhibir la generación natural de estructuras ramificadas fundamentalmente. Además, dado que la estructura ramificada es una estructura de tipo diferente generada de manera natural por una reacción de deterioro por calor, es necesario usar un tipo particular de equipos en condiciones de funcionamiento específicas, con el fin de controlar la cantidad de estructura de ramificación según se desee.

El documento de patente 9 divulga un método de usar anhídrido de ácido como agente de ramificación. Sin embargo, no pueden ignorarse la generación de ácido en el procedimiento de fabricación y las influencias de la introducción de unión de éster en las propiedades y el tono de color. El documento de patente 10 divulga policarbonato obtenido usando un agente de ramificación que tiene 1,36 o mayor de un índice de viscosidad estructural. Sin embargo, no puede encontrarse la relación entre la cantidad de un agente de ramificación y un grado de ramificación.

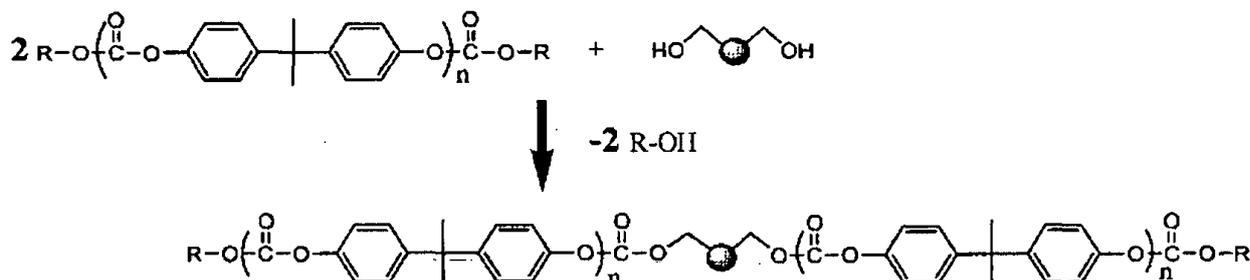
Por consiguiente, se desea desarrollar un procedimiento mejorado para producir policarbonato fácilmente a través de un método de transesterificación común que permita obtener policarbonato que tenga tono de color excelente y propiedades físicas en las que el comportamiento de fluido, las propiedades no newtonianas y la fluidez del moldeo se controlen tan bien como en el policarbonato obtenido mediante polimerización interfacial, o para desarrollar un procedimiento mejorado para producir policarbonato a través de un método de transesterificación que permita obtener fácilmente policarbonato que tiene un grado de ramificación deseado controlando el grado de ramificación arbitrariamente.

Como mejora de un procedimiento, el documento de patente 11 divulga un método de fabricación usando un tipo particular de un reactor de polimerización con agitación horizontal como reactor de polimerización final. Los documentos de patente 12 y 12 divulgan un método que usa una extrusora de tipo de ventilación biaxial. Sin embargo, se pretende que estos métodos promuevan la eliminación de fenol. Aunque mediante este método puede obtenerse policarbonato de alto peso molecular, no puede obtenerse policarbonato que satisfaga tanto las propiedades físicas como la fluidez de moldeo.

Según el método convencional para producir policarbonato aromático de alto peso molecular, tal como se mencionó anteriormente, sigue habiendo diversos problemas que resolver con el fin de controlar de manera estable las estructuras de ramificación según se desee.

Los presentes inventores han propuesto un método novedoso para producir una resina de policarbonato aromático de alto peso molecular que permite el aumento en el peso molecular de la resina de policarbonato aromático de manera satisfactoria a la vez que se mantiene una buena calidad (documento de patente 14). Según el método, un prepolímero de policarbonato aromático y un compuesto específico de diol alifático como agente de unión se someten a una reacción de transesterificación o a una reacción de copolimerización a presión reducida en presencia de un catalizador de transesterificación para unirse a cada uno y para estar altamente polimerizado. De este modo, puede obtenerse una resina de policarbonato altamente polimerizada de manera suficiente que tiene excelentes propiedades como las que tiene un policarbonato originalmente.

El esquema de reacción práctico de la reacción de unión y alta polimerización por el compuesto de diol alifático se ejemplifica tal como sigue:



Según el método, puede producirse una resina de policarbonato aromático altamente polimerizado que tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) de 30.000 a 100.000 en un corto periodo de tiempo mediante extensión de cadena uniendo el extremo ocupado de un policarbonato aromático con un compuesto de diol alifático. Según el método, dado que el policarbonato se produce mediante una reacción de polimerización a alta velocidad, pueden inhibirse las reacciones de ramificación y/o entrecruzamiento producidas por una retención de calor prolongada, y por tanto, puede evitarse el deterioro del polímero tal como el cambio de color.

Los documentos de patente 15 y 16 divulgan un método para producir policarbonato añadiendo dioles divalentes en una fase posterior de la reacción de transesterificación. Sin embargo, no enseñan si el grado de ramificación puede ajustarse controlando la cantidad aditiva de agentes de ramificación. Además, el policarbonato así obtenido no satisface favorablemente en calidad.

El documento de patente 17 divulga un procedimiento para la producción de un policarbonato aromático ramificado añadiendo un agente de ramificación a un oligómero de policarbonato, mientras que el policarbonato aromático ramificado tiene una razón de índice de fusión mayor que los que se producen sin adición del agente de ramificación.

Por tanto, se espera desarrollar un método para producir fácilmente policarbonato que tiene un grado de ramificación deseado aplicando la tecnología mencionada anteriormente de alta polimerización que permite obtener una resina de policarbonato altamente polimerizada de manera suficiente a la vez que se mantienen excelentes propiedades como las que tiene un policarbonato originalmente.

Documentos de la técnica anterior

[Documentos de patente]

Documento de patente 1: Patente japonesa n.º 3102927

Documento de patente 2: Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º H05-202180

Documento de patente 3: Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º H07-018069

Documento de patente 4: Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º H05-271400

Documento de patente 5: Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º H05-295101

Documento de patente 6: Patente estadounidense n.º 4.562.242

Documento de patente 7: Patente japonesa n.º 3249825

Documento de patente 8: Patente japonesa n.º 3249825

Documento de patente 9: Patente japonesa n.º 4598958

Documento de patente 10: Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º H11-302370

Documento de patente 11: Patente japonesa n.º 2674813

Documento de patente 12: Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º S52-036159

Documento de patente 13: Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º H06-099552

Documento de patente 14: WO2011/062220

Documento de patente 15: Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º H07-026009

Documento de patente 16: Publicación de solicitud de patente japonesa no examinada n.º H07-053708

Documento de patente 17: Patente estadounidense n.º 6.437.083

[Documento distinto de patente]

Documento distinto de patente 1: "Plastic Material; Polycarbonate Resin" publicado por Nikkan Kogyo Shimbun Ltd., 1981, págs. 64-66

Documento distinto de patente 2: "POLYMER" vol. 27, julio de 1978, pág. 521

Documento distinto de patente 3: "Polycarbonate Handbook", publicado por Nikkan Kogyo Shimbun Ltd., 1992, pág. 49

5 Divulgación de la invención

Problemas que va a resolver la invención

10 El problema que va a resolver la presente invención es proporcionar un procedimiento para fabricar, fácilmente y usando un agente de ramificación convencional, una resina de policarbonato aromático ramificado que tiene tanto un peso molecular suficientemente alto como un grado de ramificación deseado.

Medios para resolver los problemas

15 Como resultado de los estudios intensivos para resolver los problemas anteriores, los presentes inventores han encontrado que, cuando se somete un prepolímero de policarbonato aromático que tiene una estructura ramificada introducida usando una cantidad específica de un agente de ramificación a una reacción de unión con un compuesto de diol alifático en presencia de un catalizador de transesterificación, hay un nivel determinado de correlación entre la cantidad del agente de ramificación usado y el grado de ramificación del policarbonato aromático ramificado de alto peso molecular así obtenido, y por tanto completaron la presente invención.

Es decir, la presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado tal como sigue:

25 (1) Un procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado que tiene un grado de ramificación deseado que comprende un procedimiento en el que un prepolímero de policarbonato aromático que tiene una estructura ramificada introducida usando una cantidad predeterminada de un agente de ramificación se somete a reacción de unión y alta polimerización a presión reducida con un compuesto de diol alifático que tiene grupos hidrocarbonados alifáticos que se unen a grupos OH terminales.

30 (2) El procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado según (1), en el que el grado de ramificación de dicha resina de policarbonato aromático ramificado se controla dentro de un intervalo deseado ajustando la cantidad de dicho agente de ramificación usado (A; % en moles) partiendo de la base de una correlación entre la cantidad de dicho agente de ramificación usado (A) y dicho grado de ramificación que es un índice de viscosidad estructural, "valor de N", representado por la siguiente fórmula matemática (I):

[Fórmula matemática 1]

$$40 \text{ valor de N} = (\log(Q160) - \log(Q10)) / (\log160 - \log10) \quad \dots (I)$$

en la que "Q160" representa un volumen de fluido de fusión por unidad de tiempo (ml/s) medido en las condiciones de 280 °C y carga de 160 kg y "Q10" representa un volumen de fluido de fusión por unidad de tiempo (ml/s) medido en las condiciones de 280 °C y carga de 10 kg.

45 (3) El procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado según (2), en el que dicha correlación entre la cantidad del agente de ramificación usado (A) y el grado de ramificación (valor de N) satisface la siguiente fórmula matemática (II):

[Fórmula matemática 1]

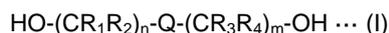
$$50 \text{ valor de N} = K_1 A + K_2 \quad \dots (II)$$

en la que K_1 representa un número constante de desde 0,1 hasta 2,0 y K_2 representa un número constante de desde 1,05 hasta 1,5.

55 (4) El procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado según uno cualquiera de (1) a (3), en el que dicha cantidad del agente de ramificación usado (A) es del 0,01 al 1 % en moles basándose en la cantidad total (número de moles total) de unidades constituyentes de carbonato de dicho prepolímero de policarbonato aromático.

60 (5) El procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado según uno cualquiera de (1) a (4), en el que dicho grado de ramificación ("valor de N") es de 1,1 a 2,2.

65 (6) El procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado según uno cualquiera de (1) a (5), en el que dicho compuesto de diol alifático se representa por la siguiente fórmula general (I):



en la que "Q" representa un grupo hidrocarbonado que tiene al menos 3 átomos de carbono que puede contener átomos de un tipo diferente; R₁-R₄ representan cada uno independientemente un grupo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado alifático que tiene 1-30 átomos de carbono y un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 1-30 átomos de carbono, con la condición de que al menos uno de R₁ y R₂ y al menos uno de R₃ y R₄ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y dicho grupo hidrocarbonado alifático; "n" y "m" representan cada uno independientemente un número entero de 0-10, o "n" y "m" representan cada uno independientemente un número entero de 1-10 en el caso de que "Q" no contenga grupos hidrocarbonados alifáticos que se unen a grupos OH terminales.

(7) El procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado según uno cualquiera de (1) a (6), en el que dicho compuesto de diol alifático tiene un punto de ebullición de 240 °C o mayor.

(8) El procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado según uno cualquiera de (1) a (7), en el que la concentración de grupos hidroxilo terminales de dicho prepolímero de policarbonato aromático es de 1.500 ppm o menos, y en el que la concentración de grupos hidroxilo terminales de dicho prepolímero se determina mediante medición espectrofotométrica usando un complejo de Ti o mediante RMN de ¹H.

(9) El procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado según uno cualquiera de (1) a (8), en el que el peso molecular promedio en peso (Mw) de dicha resina de policarbonato aromático ramificado es mayor en 5.000 o más que el peso molecular promedio en peso (Mw) de dicho prepolímero de policarbonato aromático, y en el que el peso molecular promedio en peso (Mw) en lo que se refiere a poliestireno se mide mediante CPG usando cloroformo como disolvente de desarrollo.

(10) El procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado según uno cualquiera de (1) a (9), en el que dicho compuesto de diol alifático se usa en una cantidad de 0,01 a 1,0 mol por mol de la cantidad total de los grupos terminales de dicho prepolímero de policarbonato aromático.

(11) El procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado según uno cualquiera de (1) a (10), en el que dicha reacción de unión y alta polimerización se lleva a cabo a una temperatura de 240 °C-320 °C a presión reducida.

(12) El procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado según uno cualquiera de (1) a (11), en el que dicha reacción de unión y alta polimerización se lleva a cabo a presión reducida de 13 kPa (100 torr) a 0,01 kPa (0,1 torr).

(13) El procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado según uno cualquiera de (1) a (12), en el que el peso molecular promedio en peso (Mw) de dicho prepolímero de policarbonato aromático es de 5.000 a 60.000, y en el que el peso molecular promedio en peso (Mw) en lo que se refiere a poliestireno se mide mediante CPG usando cloroformo como disolvente de desarrollo.

(14) Una resina de policarbonato aromático ramificado que se fabrica mediante el procedimiento según uno cualquiera de (1) a (13).

(15) La resina de policarbonato aromático ramificado según (14), en la que el peso molecular promedio en peso (Mw) de la misma es de 30.000 a 100.000, y en la que el peso molecular promedio en peso (Mw) en lo que se refiere a poliestireno se mide mediante CPG usando cloroformo como disolvente de desarrollo.

[Efecto de la invención]

La presente invención permite obtener una resina de policarbonato aromático ramificado de alto peso molecular que tiene un grado de ramificación deseado en condiciones suaves en un tiempo corto mediante un procedimiento sencillo en el que un prepolímero de policarbonato aromático que tiene una estructura ramificada introducida usando una cantidad predeterminada de un agente de ramificación se somete a reacción de unión y alta polimerización a presión reducida con un compuesto de diol alifático que tiene grupos hidrocarbonados alifáticos que se unen a grupos OH terminales.

Se basa en el hallazgo de que hay un nivel determinado de correlación entre la cantidad del agente de ramificación usado y el grado de ramificación del policarbonato aromático ramificado de alto peso molecular así obtenido, mediante lo cual la cantidad de estructuras de ramificación de policarbonato aromático puede ajustarse según se desee mediante polimerización en estado fundido.

Además, según la presente invención, dado que puede acortarse el tiempo para producir policarbonato y el procedimiento puede llevarse a cabo en condiciones suaves o la reacción puede llevarse a cabo a temperatura menor con velocidad de reacción mayor, pueden evitarse las condiciones de alta temperatura y alta cizalladura en

comparación con los métodos convencionales. Como resultado, dado que no se generan coloración, entrecruzamiento y/o gelificación en la resina, puede obtenerse una resina de policarbonato aromático ramificado excelente en el tono de color y calidad que no contiene estructuras ramificadas inesperadas.

5 **Breve descripción de los dibujos**

[Figura 1]

10 La figura 1 muestra un gráfico que muestra la relación entre la cantidad del agente de ramificación usado y el valor de N de los policarbonatos obtenidos mediante los ejemplos 1-4, los ejemplos comparativos 1-4 y los ejemplos de referencia 1-4.

[Figura 2]

15 La figura 2 muestra un gráfico que muestra la relación entre la cantidad del agente de ramificación usado y el valor de N de los policarbonatos obtenidos mediante los ejemplos 5-7 y el ejemplo comparativo 5.

[Figura 3]

20 La figura 3 muestra un gráfico que muestra la relación entre la cantidad del agente de ramificación usado y el valor de N de los policarbonatos obtenidos mediante los ejemplos 8-10 y el ejemplo comparativo 6.

[Figura 4]

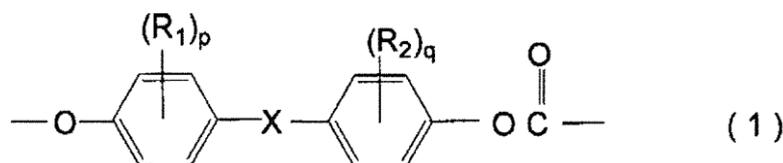
25 La figura 4 muestra un gráfico que muestra la relación entre la cantidad del agente de ramificación usado y el valor de N de los policarbonatos obtenidos mediante los ejemplos 11-13 y el ejemplo comparativo 7.

Modos para llevar a cabo la invención

30 El procedimiento de la presente invención comprende una etapa de llevar a cabo reacción de alta polimerización entre un prepolímero de policarbonato aromático que tiene una estructura ramificada introducida usando una cantidad predeterminada de un agente de ramificación y un compuesto de diol alifático en presencia de un catalizador de transesterificación a presión reducida.

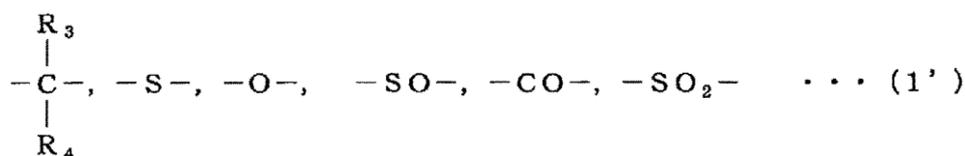
35 (1) Prepolímero de policarbonato aromático

40 El prepolímero de policarbonato aromático según la presente invención es un polímero de policondensación que se forma, como unidad de repetición principal, de una unidad constituyente representada por la siguiente fórmula general (1) que es una unidad constituyente de carbonato y tiene una estructura ramificada en una cadena molecular introducida usando un agente de ramificación tal como se describe a continuación.



45 En la fórmula general (1), R₁ y R₂ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene 1-20 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene 1-20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene 6-20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene 6-20 átomos de carbono, un grupo cicloalcoxilo que tiene 6-20 átomos de carbono o un grupo ariloxilo que tiene 6-20 átomos de carbono.

50 "p" y "q" representan cada uno independientemente un número entero de 0-4. "X" representa un grupo seleccionado del grupo que consiste en los grupos orgánicos divalentes representados por la siguiente fórmula general (1'):



55 En la fórmula general (1'), R₃ y R₄ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene 1-10 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene 6-10 átomos de carbono R₃ y R₄ pueden unirse

entre sí para formar un anillo alifático.

El prepolímero de policarbonato aromático mencionado anteriormente puede sintetizarse mediante polimerización interfacial o mediante polimerización en estado fundido. También puede sintetizarse mediante polimerización en fase sólida o polimerización de película fina. También puede ser un policarbonato reciclado recuperado de productos usados tales como productos moldeados en disco o productos reciclados de ordenadores personales.

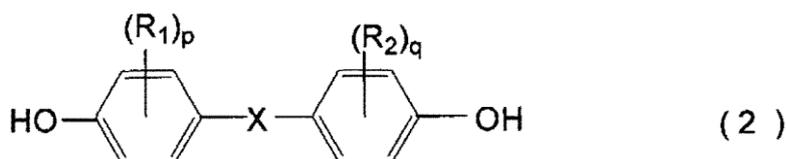
Estos policarbonatos pueden mezclarse entre sí para usarse como el prepolímero de policarbonato aromático mencionado anteriormente. Por ejemplo, una resina de policarbonato obtenida mediante polimerización interfacial puede mezclarse con una resina de policarbonato obtenida mediante polimerización en estado fundido. O, una resina de policarbonato obtenida mediante polimerización en estado fundido o polimerización interfacial puede mezclarse con un policarbonato reciclado.

El prepolímero de policarbonato aromático tal como se mencionó anteriormente también puede representarse como un polímero de policondensación en el que la unidad de repetición principal es un producto de reacción de un compuesto de dihidroxilo aromático con un compuesto de formación de unión de carbonato.

Es decir, el prepolímero de policarbonato aromático de la presente invención puede obtenerse mediante un método de transesterificación conocido en el que se hace reaccionar un compuesto de dihidroxilo aromático que se deriva de la estructura correspondiente con carbonato de diéster en presencia de un catalizador básico, o una policondensación interfacial conocida en la que se hace reaccionar un compuesto de dihidroxilo aromático que se deriva de la estructura correspondiente con fosgeno en presencia de un agente de unión de ácido.

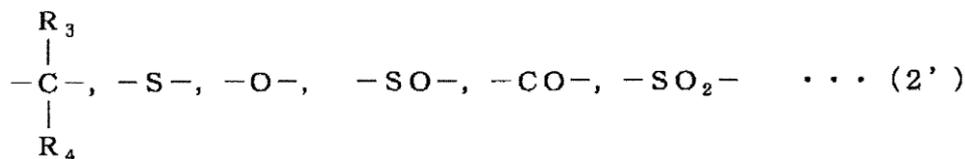
(2) Compuesto de dihidroxilo aromático

Ejemplos de los compuestos de dihidroxilo aromáticos incluyen un compuesto representado por la siguiente fórmula general (2):



En la fórmula general (2), R₁ y R₂ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo que tiene 1-20 átomos de carbono, un grupo alcoxilo que tiene 1-20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene 6-20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene 6-20 átomos de carbono, un grupo cicloalcoxilo que tiene 6-20 átomos de carbono o un grupo ariloxilo que tiene 6-20 átomos de carbono.

"p" y "q" representan cada uno independientemente un número entero de 0-4. "X" representa un grupo seleccionado del grupo que consiste en los grupos orgánicos divalentes representados por las siguientes fórmulas generales (2'):



En la fórmula general (2'), R₃ y R₄ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene 1-10 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene 6-10 átomos de carbono R₃ y R₄ pueden unirse entre sí para formar un anillo alifático.

Los ejemplos de los compuestos de dihidroxilo aromáticos mencionados anteriormente incluyen

bis(4-hidroxifenil)metano,

1,1-bis(4-hidroxifenil)etano,

2,2-bis(4-hidroxifenil)propano,

2,2-bis(4-hidroxifenil)butano,

2,2-bis(4-hidroxifenil)octano,

- bis(4-hidroxifenil)fenilmetano,
 1,1-bis(4-hidroxifenil)-1-feniletano,
 5 bis(4-hidroxifenil)difenilmetano,
 2,2-bis(4-hidroxil-3-metilfenil)propano,
 1,1-bis(4-hidroxil-3-terc-butilfenil)propano,
 10 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano,
 2,2-bis(4-hidroxil-3-fenilfenil)propano,
 15 2,2-bis(3-ciclohexil-4-hidroxifenil)propano,
 2,2-bis(4-hidroxil-3-bromofenil)propano,
 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano,
 20 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclopentano,
 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano,
 25 2,2-bis(4-hidroxil-3-metoxifenil)propano,
 éter 4,4'-dihidroxidifenílico,
 éter 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetilfenílico,
 30 sulfuro de 4,4'-dihidroxiifenilo,
 sulfuro de 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilo,
 35 4,4'-dihidroxidifenilsulfóxido,
 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilsulfóxido,
 4,4'-dihidroxidifenilsulfona y
 40 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilsulfona.

Entre ellos, es preferible 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano debido a la estabilidad como monómero y a la disponibilidad de un producto comercial que tiene un bajo contenido en impurezas.

El prepolímero de policarbonato aromático de la presente invención también puede usarse combinando dos o más de los diversos monómeros mencionados anteriormente (compuestos de dihidroxilo aromáticos) si es necesario, con el propósito de controlar propiedades ópticas tales como controlar la temperatura de transición vítrea, mejorar la fluidez, mejorar el índice de refracción y reducir la birrefringencia.

(3) Agente de ramificación

El prepolímero de policarbonato aromático tiene una cantidad deseada de estructura ramificada en su cadena molecular introducida usando un agente de ramificación en el momento de llevar a cabo la reacción de un compuesto de dihidroxilo aromático con un compuesto de formación de unión de carbonato.

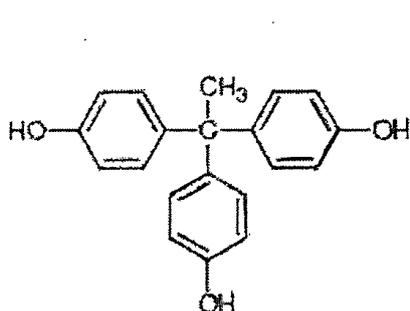
Los ejemplos de los agentes de ramificación incluyen un compuesto multifuncional que tiene al menos 3 grupos funcionales en una molécula, preferiblemente 3-6 grupos funcionales en una molécula. Los ejemplos preferibles de estos compuestos multifuncionales incluyen un compuesto que tiene un grupo hidroxilo fenólico y/o un grupo carboxilo.

Los ejemplos de compuestos que tienen 3 grupos funcionales incluyen 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano que es igual que 1,1,1-trisfeniletano (a continuación en el presente documento, "TPA"), α,α,α' -tris(4-hidroxifenil)-1-etil-4-isopropilbenceno, α -metil- α,α',α'' -tris(4-hidroxifenil)-1,4-dietilbenceno, α,α',α'' -tris(4-hidroxifenil)-1,3,5-triisopropilbenceno, florglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tris(4-hidroxifenil)heptano, 1,3,5-tris(4-hidroxifenil)benceno, 2,2-bis[4,4-(4,4'-dihidroxiifenil)-ciclohexil]propano, ácido trimelítico, ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico, ácido piromelítico,

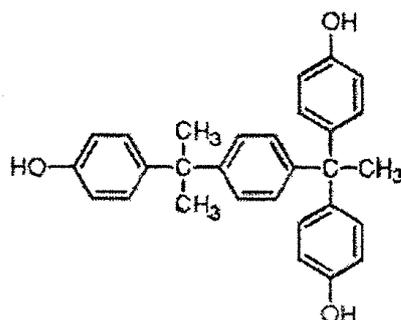
trimetilolpropano (a continuación en el presente documento, "TMP"), 1,2,5-pentatriol, alcohol 3,4-dihidroxibencílico, 1,2,6-hexatriol y 1,3,5-adamantanotriol.

Los ejemplos de compuestos que tienen 4 o más grupos funcionales incluyen purpurogalina, 2,3,4,4'-tetrahidroxibenzofenona, 2,3,4,4'-tetrahidroxidifenilmetano, galeína y 2,3,3',4,4',5'-hexahidroxibenzofenona.

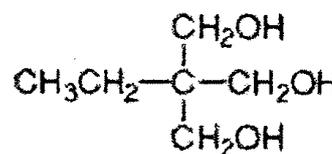
Entre ellos, es preferible un agente de ramificación seleccionado de los grupos que consisten en 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano representado por la siguiente fórmula química (1), α,α,α' -tris(4-hidroxifenil)-1-etil-4-isopropilbenceno representado por la siguiente fórmula química (2) y trimetilolpropano representado por la siguiente fórmula química (3) debido a la estabilidad como monómero y a la disponibilidad de un producto comercial que tiene un bajo contenido en impurezas. El agente de ramificación más preferible es 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano.



(1)



(2)



(3)

La cantidad del agente de ramificación que va a usarse o la cantidad de la estructura ramificada que va a introducirse puede variarse dependiendo del propósito para la mejora de propiedades tales como capacidad de moldeo por soplado, propiedades de prevención de goteo y propiedades retardantes de la llama. Es deseable que la cantidad del agente de ramificación sea preferiblemente del 0,01-1 % en moles, más preferiblemente del 0,1-0,9 % en moles, lo más preferiblemente del 0,2-0,8 % en moles basándose en la cantidad total (número de moles total) de la unidad estructural de carbonato representada por la fórmula general (1) mencionada anteriormente en el prepolímero de policarbonato aromático. O es deseable que la cantidad del agente de ramificación sea preferiblemente del 0,01-1 % en moles, más preferiblemente del 0,1-0,9 % en moles, lo más preferiblemente del 0,2-0,8 % en moles basándose en la cantidad total (número de moles total) de todos los compuestos de dihidroxilo aromáticos que van a usarse y todos los agentes de ramificación que van a usarse.

(4) Procedimiento para producir prepolímero de policarbonato aromático

El prepolímero de policarbonato aromático de la presente invención puede producirse llevando a cabo la reacción entre un compuesto de dihidroxilo aromático y un compuesto de formación de unión de carbonato junto con un agente de ramificación.

En el caso de la polimerización interfacial, los ejemplos de compuesto de formación de unión de carbonatos incluyen haluros de carbonilo tales como fosgeno y haloformatos.

En el caso de usar fosgeno como compuesto de formación de unión de carbonato, por ejemplo, la reacción se lleva a cabo habitualmente en presencia de agentes de unión de ácido y disolventes. Los ejemplos de los agentes de unión de ácido incluyen hidróxido de metales alcalinos tal como hidróxido de sodio e hidróxido de potasio y aminas tales como piridina. Los ejemplos de los disolventes incluyen hidrocarburo halogenado tal como cloruro de metileno y clorobenceno. Además, puede usarse un catalizador tal como aminas terciarias o sales de amonio cuaternario para acelerar la reacción. La temperatura de reacción está habitualmente en el intervalo de desde 0 °C hasta 40 °C y el tiempo de reacción está habitualmente en el intervalo de desde varios minutos hasta 5 horas.

En el caso de la polimerización en estado fundido, se usa carbonato de diéster como compuesto de formación de unión de carbonato. Los ejemplos de carbonato de diéster incluyen carbonatos de diéster aromáticos tales como carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo, carbonato de bis(2-clorofenilo), carbonato de m-cresilo, carbonato de dinaftilo y carbonato de bis(4-fenilfenilo). Si es necesario, pueden usarse otros carbonatos de diéster tales como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dibutilo y carbonato de dicitclohexilo. Entre ellos, es preferible usar carbonato de difenilo desde el punto de vista de la reactividad, la estabilidad contra la coloración de la

resina así obtenida y el coste.

El carbonato de diéster se usa preferiblemente en una cantidad de 0,95 a 1,30 moles, más preferiblemente de 0,98 a 1,20 moles por mol de la cantidad total de compuestos de dihidroxilo aromáticos.

La polimerización en estado fundido usando carbonato de diéster como compuesto de formación de unión de carbonato se lleva a cabo agitando el compuesto de dihidroxilo aromático con carbonato de diéster a una velocidad predeterminada con calentamiento bajo una atmósfera de gas inerte y luego separando por destilación los alcoholes o fenoles producidos.

Aunque la temperatura de reacción depende del punto de ebullición de los alcoholes o fenoles así producidos, habitualmente está en el intervalo de desde 120 °C hasta 350 °C. La reacción se lleva a cabo a presión reducida desde el comienzo y se completa destilando de manera continua los alcoholes o fenoles producidos. Pueden usarse catalizadores de transesterificación tales como catalizadores de compuesto básico que se usan comúnmente con el fin de acelerar la reacción.

Además, cuando se produce el prepolímero de policarbonato aromático de la presente invención, es posible usar un compuesto de ácido dicarboxílico en combinación con el compuesto de dihidroxilo aromático mencionado anteriormente para producir poli(carbonato de éster).

Los ejemplos de los compuestos de ácido dicarboxílico incluyen ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido naftalendicarboxílico y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico. Es preferible que estos compuestos de ácido dicarboxílico se sometan a reacción en forma de cloruro de ácido o éster.

Cuando se produce poli(carbonato de éster), el compuesto de ácido dicarboxílico puede usarse en una cantidad del 0,5-45 % en moles, más preferiblemente del 1-40 % en moles basándose en el 100 % en moles de la cantidad total de los componentes de dihidroxilo y los componentes de ácido dicarboxílico.

Es preferible que al menos una parte del prepolímero de policarbonato aromático mencionado anteriormente tenga los extremos ocupados.

El contenido de los grupos terminales con extremos ocupados que consisten en compuesto de monohidroxilo aromático basándose en la cantidad total de los grupos terminales del prepolímero de policarbonato aromático mencionado anteriormente es preferiblemente del 60 % en moles o más, mediante lo cual puede mostrarse notablemente el efecto específico de la presente invención.

El contenido de los grupos terminales con extremos ocupados basándose en la cantidad total de los grupos terminales de polímero puede analizarse mediante análisis de polímero de RMN de ¹H. También es posible obtener dicho contenido analizando la concentración de grupos hidroxilo terminales mediante medición espectrofotométrica usando complejo de Ti o mediante análisis de RMN de ¹H. La concentración de grupos hidroxilo terminales del prepolímero de policarbonato aromático de la presente invención obtenida mediante esta medición es preferiblemente de 1.500 ppm o menos, más preferiblemente 1.000 ppm o menos.

Dado que la reacción de unión y alta polimerización entre el prepolímero de policarbonato aromático y el compuesto de diol alifático de la presente invención es una reacción de transesterificación, la concentración de grupos hidroxilo terminales mayor que el intervalo anterior o el contenido de los grupos terminales con extremos ocupados menor que el intervalo anterior podría producir dificultad en la obtención de un polímero que tenga un peso molecular suficientemente mediante dicha reacción de unión y alta polimerización. Además, podría no establecerse una correlación suficiente entre la cantidad del agente de ramificación usado y el grado de ramificación de la resina de policarbonato aromático de alto peso molecular ramificado así obtenida.

Los ejemplos de los grupos terminales con extremos ocupados incluyen un grupo terminal fenilo, un grupo terminal cresilo, un grupo terminal o-tolilo, un grupo terminal p-tolilo, un grupo terminal p-butilfenilo, un grupo terminal bifenilo, un grupo terminal o-metoxicarbonilfenilo y un grupo terminal p-cumilfenilo.

Entre ellos, es preferible un grupo terminal derivado de un compuesto de monohidroxilo aromático que tiene un punto de ebullición bajo que puede retirarse fácilmente del sistema de reacción de la reacción de unión descrita a continuación. Es más preferible un grupo terminal fenilo o un grupo terminal p-terc-butilfenilo terminal grupo.

En el caso de la polimerización interfacial, el grupo terminal con extremos ocupados puede introducirse usando un agente de terminación de grupo terminal en el momento de producir el prepolímero de policarbonato aromático. Los ejemplos de los agentes de terminación de grupo terminal incluyen p-terc-butilfenol. La cantidad del agente de terminación de grupo terminal usado puede determinarse de manera apropiada según el contenido deseado de grupos terminales del prepolímero de policarbonato aromático, lo que significa el peso molecular deseado del prepolímero de policarbonato aromático, el aparato de reacción que va a usarse, las condiciones de reacción.

En el caso de la polimerización en estado fundido, los grupos terminales con extremos ocupados pueden introducirse usando carbonato de diéster tal como carbonato de difenilo en un exceso de cantidad al compuesto de dihidroxilo aromático en el momento de producir el prepolímero de policarbonato aromático.

- 5 En cuanto al peso molecular del prepolímero de policarbonato aromático, es preferible que el peso molecular promedio en peso (Mw) del mismo esté en el intervalo de desde 5.000 hasta 60.000, más preferiblemente en el intervalo de desde 10.000 hasta 50.000, lo más preferiblemente en el intervalo de desde 10.000 hasta 40.000.

10 Cuando el peso molecular del prepolímero de policarbonato aromático es demasiado bajo, la influencia de los componentes de copolimerización sobre las propiedades de la resina podría volverse grave. Aunque puede ser posible modificar las propiedades, podría resultar inadecuado debido al efecto de la alta polimerización del prepolímero de policarbonato aromático que tiene una estructura ramificada introducida. Además, podría no establecerse una correlación suficiente entre la cantidad del agente de ramificación usado y el grado de ramificación de la resina de policarbonato aromático de alto peso molecular ramificado así obtenida.

15 Cuando el peso molecular del prepolímero de policarbonato aromático es demasiado alto, la concentración de grupos terminales activos podría disminuirse y el efecto de la alta polimerización podría ser insuficiente.

20 Además, dado que el propio prepolímero de policarbonato aromático tiene alta viscosidad, podría ser necesario emplear las condiciones de reacción de alta temperatura y alta cizalladura durante mucho tiempo. Como resultado, dado que podrían generarse de manera natural estructuras ramificadas o entrecruzadas inesperadas en el propio prepolímero, sería desfavorable con el propósito de obtener una resina de policarbonato aromático ramificado de alta calidad. Además, podría no establecerse una correlación suficiente entre la cantidad del agente de ramificación usado y el grado de ramificación de la resina de policarbonato aromático de alto peso molecular ramificado así obtenida.

25 obtenida.

(5) Compuesto de diol alifático

30 El procedimiento de fabricación según la presente invención comprende un procedimiento de llevar a cabo reacción de unión y alta polimerización del prepolímero de policarbonato aromático mencionado anteriormente con un compuesto de diol alifático a presión reducida en presencia de un catalizador de transesterificación.

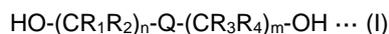
35 Es decir, haciendo reaccionar el prepolímero de policarbonato aromático mencionado anteriormente con un compuesto de diol alifático, los grupos terminales con extremos ocupados presentes en el prepolímero de policarbonato aromático que se deriva del compuesto de dihidroxilo aromático se reemplazan por un grupo hidroxilo alcohólico, promoviéndose de este modo que la reacción de unión entre las moléculas de prepolímero de policarbonato aromático que tienen una estructura ramificada introducida aumente el peso molecular.

40 En la resina de policarbonato aromático ramificado que está altamente polimerizado por el procedimiento anterior, hay un nivel determinado de correlación entre el grado de ramificación y la cantidad del agente de ramificación usado en el momento de introducir la estructura ramificada en el prepolímero de policarbonato aromático.

45 Por tanto, el grado de ramificación puede ajustarse según la cantidad del agente de ramificación usado incluso en polimerización en estado fundido, y como resultado, puede fabricarse fácilmente una resina de policarbonato aromático de alto peso molecular ramificado que tiene un grado de ramificación deseado mediante polimerización en estado fundido usando condiciones convencionales de un método de transesterificación sin buscar un tipo particular de equipos y/o condiciones de funcionamiento.

50 El compuesto de diol alifático que va a usarse para la presente invención es un compuesto que tiene grupos hidrocarbonados alifáticos que se unen a grupos OH terminales. Los ejemplos de los grupos hidrocarbonados alifáticos incluyen un grupo alquileo y un grupo cicloalquileo que puede estar sustituido en parte por grupos aromáticos, grupos que contienen anillo heterocíclico.

55 Más precisamente, los ejemplos de los grupos hidrocarbonados alifáticos incluyen un compuesto dihidroxilado que tiene grupos hidroxilo alcohólicos representados por la siguiente fórmula general (I):



60 En la fórmula general anterior (I), "Q" representa un grupo hidrocarbonado que tiene al menos 3 átomos de carbono que puede contener átomos de un tipo diferente, preferiblemente un grupo hidrocarbonado que tiene de 6 a 40 átomos de carbono que puede contener átomos de un tipo diferente, más preferiblemente un grupo hidrocarbonado que tiene de 6 a 30 átomos de carbono que puede contener átomos de un tipo diferente.

65 Los ejemplos de los átomos de un tipo diferente incluyen un átomo de oxígeno (O), un átomo de azufre (S), un átomo de nitrógeno (N), un átomo de flúor (F) y un átomo de silicio (Si). Entre ellos, los más preferibles son un átomo de oxígeno (O) y un átomo de azufre (S).

El grupo hidrocarbonado puede ser de cadena recta (lineal), ramificada o circular. "Q" puede contener una estructura cíclica tal como un anillo aromático y un anillo heterocíclico.

5 En la fórmula general anterior (I), R_1 , R_2 , R_3 y R_4 representan cada uno independientemente un grupo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado alifático que tiene 1-30 átomos de carbono, preferiblemente 1-10 átomos de carbono, y un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 6-20 átomos de carbono, preferiblemente 6-10 átomos de carbono.

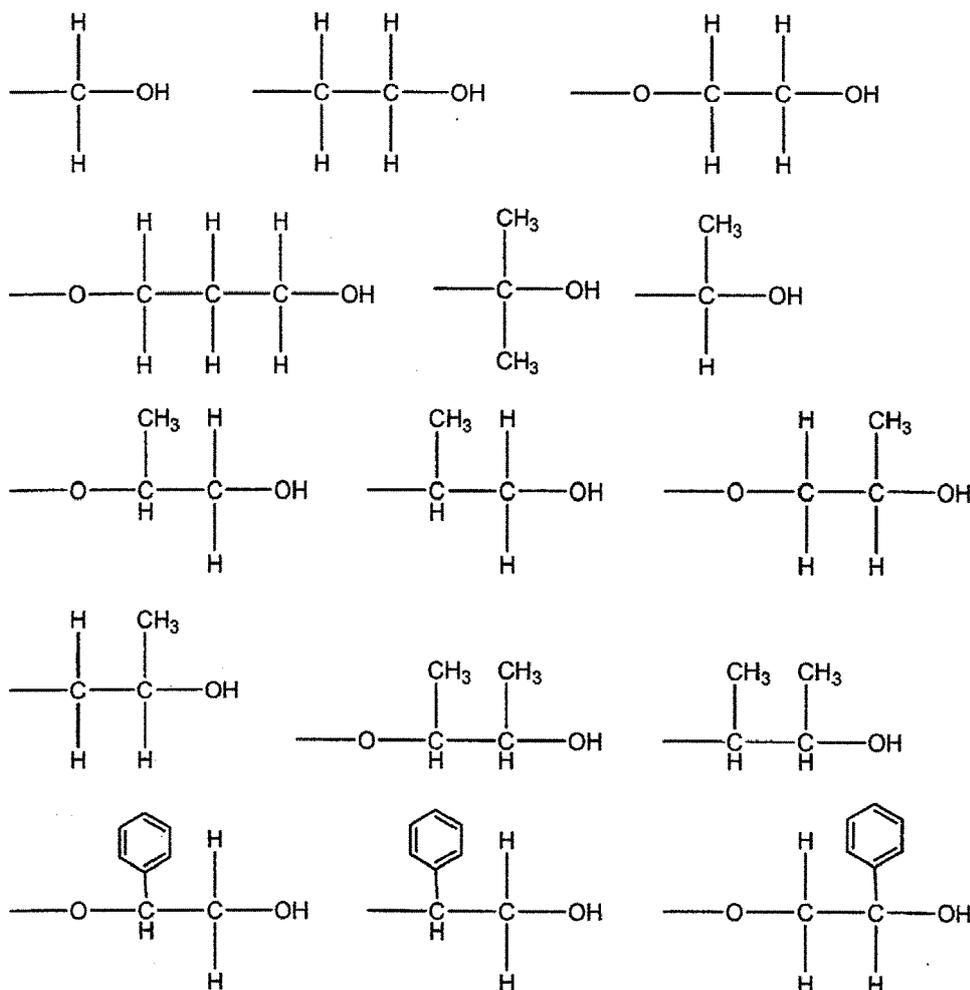
10 Los ejemplos de los grupos hidrocarbonados alifáticos incluyen un grupo alquilo lineal o ramificado y un grupo ciclohexilo. Los ejemplos de los grupos alquilos incluyen un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo i-butilo, un grupo t-butilo, un grupo n-amilo, un grupo isoamilo, un grupo n-hexilo y un grupo isohexilo. Los ejemplos de los grupos hidrocarbonados aromáticos incluyen un grupo fenilo y un grupo naftilo.

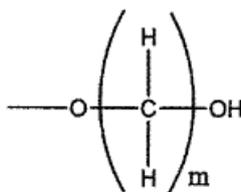
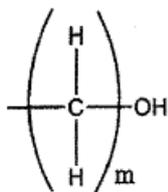
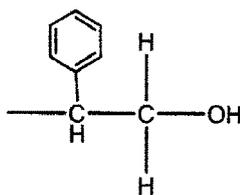
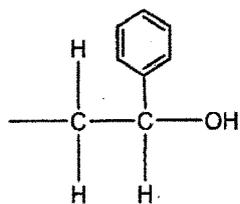
15 Con respecto a esto, al menos uno de R_1 y R_2 y al menos uno de R_3 y R_4 se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y un grupo hidrocarbonado alifático.

20 "n" y "m" representan cada uno independientemente un número entero de 0-10, preferiblemente un número entero de 0-4.

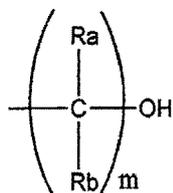
25 En el caso de que Q no contenga grupos hidrocarbonados alifáticos que se unen a los grupos hidroxilo terminales, "n" y "m" representan cada uno independientemente un número entero de 1-10, preferiblemente un número entero de 1-4.

Los ejemplos de las estructuras terminales " $\text{HO}-(\text{CR}_1\text{R}_2)_n-$ " y " $-(\text{CR}_3\text{R}_4)_m-\text{OH}$ " incluyen las siguientes estructuras:

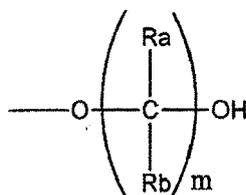




5 "m" representa un número entero de al menos uno "m" representa un número entero de al menos uno



10 Ra y Rb representan cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo fenilo o un grupo naftilo. "m" representa un número entero de 1 o más.



15 Ra y Rb representan cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo fenilo o un grupo naftilo. "m" representa un número entero de 1 o más.

20 Lo más preferible es que todos de R₁, R₂, R₃ y R₄ sean átomos de hidrógeno. Es decir, el compuesto de diol alifático usado en la presente invención es preferiblemente un compuesto de diol primario, más preferiblemente un compuesto de diol primario excepto un compuesto de diol alifático lineal.

Los ejemplos más preferibles de los compuestos de diol alifáticos que van a usarse para la presente invención incluyen compuestos dihidroxilados que tienen grupos hidroxilo alcohólicos representados por una cualquiera de las siguientes formulas (i) a (iii):

25 HO-(CR₁R₂)_{n1}-Q₁-(CR₃R₄)_{m1}-OH ... (i)

HO-(CR₁R₂)_{n2}-Q₂-(CR₃R₄)_{m2}-OH ... (ii)

30 HO-(CR₁R₂)_{n3}-Q₃-(CR₃R₄)_{m3}-OH ... (iii)

35 En la fórmula anterior (i), Q₁ representa un grupo hidrocarbonado que tiene 6-40 átomos de carbono que contiene anillo(s) aromático(s), preferiblemente un grupo hidrocarbonado que tiene 6-30 átomos de carbono que contiene anillo(s) aromático(s). Q₁ puede contener al menos uno de átomos de tipo diferente seleccionados del grupo que consiste en un átomo de oxígeno (O), un átomo de azufre (S), un átomo de nitrógeno (N), un átomo de flúor (F) y un átomo de silicio (Si).

En la fórmula (i), "n1" y "m1" representan cada uno independientemente un número entero de 1-10, preferiblemente un número entero de 1-4.

40 Los ejemplos de los anillos aromáticos incluyen un grupo fenilo, un grupo bifenilo, un grupo fluorenilo y un grupo

naftilo.

5 En la fórmula anterior (ii), Q₂ representa un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que tiene 3-40 átomos de carbono que puede contener anillos(s) heterocíclico(s), preferiblemente un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que tiene 5-30 átomos de carbono que puede contener anillos(s) heterocíclico(s), más preferiblemente un grupo hidrocarbonado lineal o ramificado que tiene 7-20 átomos de carbono que puede contener anillos(s) heterocíclico(s).

10 Q₂ puede contener al menos uno de átomos de tipo diferente seleccionados del grupo que consiste en un átomo de oxígeno (O), un átomo de azufre (S), un átomo de nitrógeno (N), un átomo de flúor (F) y un átomo de silicio (Si). "n2" y "m2" representan cada uno independientemente un número entero de 1-10, preferiblemente un número entero de 1-4.

15 En la fórmula anterior (iii), Q₃ representa un grupo hidrocarbonado cíclico o un grupo cicloalquileo que tiene 6-40 átomos de carbono, preferiblemente que tiene 6-30 átomos de carbono. "n3" y "m3" representan cada uno independientemente un número entero de 0-10, preferiblemente un número entero de 1-4. Los ejemplos de los grupos cicloalquileo incluyen un grupo ciclohexileno, un grupo biciclodeciano y un grupo triciclodeciano.

20 En las fórmulas anteriores (i) a (iii), R₁, R₂, R₃ y R₄ representan cada uno independientemente un grupo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado alifático que tiene 1-30 átomos de carbono, preferiblemente 1-10 átomos de carbono, y un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 6-20 átomos de carbono, preferiblemente 6-10 átomos de carbono. Los ejemplos de R₁ a R₄ son iguales que los de la fórmula general (I) mencionada anteriormente.

25 Entre los compuestos de diol alifáticos representados por una cualquiera de las fórmulas (i) a (iii), es más preferible usar un compuesto representado por las fórmulas (i) o (iii). Lo más preferiblemente es usar un compuesto representado por la fórmula (iii).

30 A la luz del procedimiento de destilación para retirar un compuesto de monohidroxilo aromático producido como subproducto por la reacción entre el prepolímero de policarbonato aromático con el compuesto de diol alifático, es preferible usar un compuesto de diol alifático que tiene el punto de ebullición mayor que el de dicho compuesto de monohidroxilo aromático.

35 Además, dado que es necesario promover la reacción de manera constante sin volatilización a una temperatura y presión determinadas, es preferible usar un compuesto de diol alifático que tiene un punto de ebullición relativamente alto. Más precisamente, por tanto, es deseable usar un compuesto de diol alifático que tiene un punto de ebullición de 240 °C o mayor, preferiblemente 250 °C o mayor, lo más preferiblemente 350 °C o mayor a presión normal.

40 El límite superior del punto de ebullición del compuesto de diol alifático que va a usarse para la presente invención no está limitado particularmente, y el compuesto que tiene un punto de ebullición de 500 °C o menor puede usarse suficientemente.

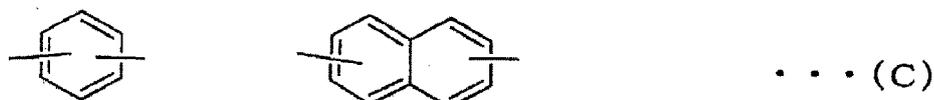
45 Usar un compuesto de diol alifático que tiene un punto de ebullición relativamente alto permite emplear el procedimiento de la presente invención que comprende un procedimiento de alimentar de manera continua el compuesto de diol alifático al interior de un reactor de reacción de unión y alta polimerización a presión reducida de 10 torr o menos, y también inhibir la volatilización del compuesto de diol alifático durante el procedimiento de fabricación.

50 De este modo, dado que aumentaría la cantidad del compuesto de diol alifático que contribuye a la reacción de unión y alta polimerización, no sería necesario usar una cantidad en exceso del compuesto de diol alifático lo que permite mejorar la rentabilidad.

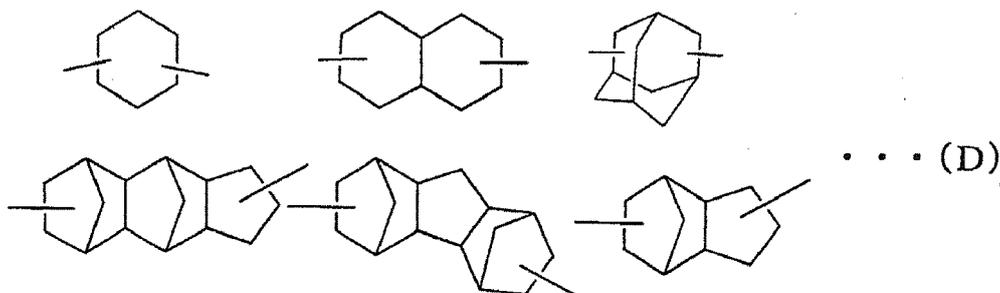
55 Los ejemplos que pueden emplearse de los compuestos de diol alifáticos que van a usarse para la presente invención incluyen compuestos que tienen estructuras mostradas tal como sigue:

(i) Dioles primarios; compuestos que contienen un grupo 2-hidroxietoxilo

60 Los ejemplos preferibles de los compuestos de diol alifáticos de la presente invención incluyen un compuesto que contiene un grupo 2-hidroxietoxilo representado por [HO-(CH₂)₂-O-Y-O-(CH₂)₂-OH], en el que "Y" se selecciona del grupo que consiste en un grupo orgánico representado por la siguiente estructura (A), un grupo orgánico representado por la siguiente estructura (B), un grupo orgánico divalente representado por la siguiente estructura (C) que es un grupo fenileno o un grupo naftileno y un grupo cicloalquileo representado por la siguiente estructura (D):

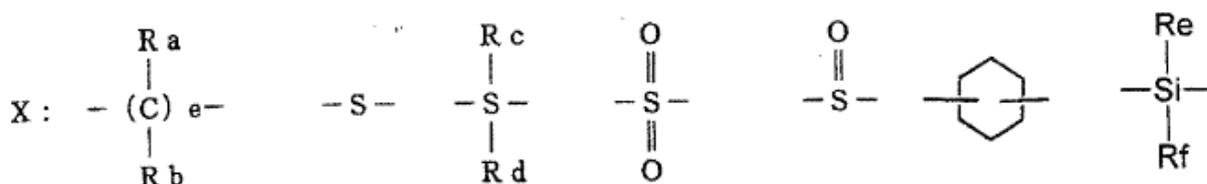


5



10

En las fórmulas estructurales anteriores, X representa un enlace sencillo o un grupo que tiene las estructuras mostradas a continuación. R₁ y R₂ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que tiene 1-4 átomos de carbono, un grupo fenilo o un grupo ciclohexilo, que puede contener un átomo de flúor. Los ejemplos preferibles de R₁ y R₂ incluyen un átomo de hidrógeno y un grupo metilo. "p" y "q" representan cada uno independientemente un número entero de 0-4, preferiblemente 0-3.



15

20

En las estructuras anteriores, Ra y Rb representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1-30, preferiblemente 1-12, más preferiblemente 1-6, lo más preferiblemente 1-4 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene 6-12 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo que tiene 6-12 átomos de carbono. Ra y Rb pueden unirse entre sí para formar un anillo. Los ejemplos del anillo incluyen un anillo aromático, un anillo alicíclico, un anillo heterocíclico que contiene O y/o S, y combinaciones arbitrarias de ellos.

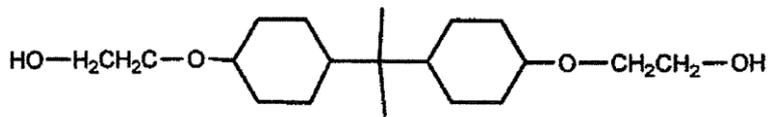
Cuando Ra y Rb son un grupo alquilo o se unen entre sí para formar un anillo, pueden contener átomos de flúor.

25

Rc y Rd representan cada uno independientemente un grupo alquilo que tiene 1-10, preferiblemente 1-6, más preferiblemente 1-4 átomos de carbono, que puede contener un átomo de flúor. Preferiblemente, Rc y Rd son un grupo metilo o un grupo etilo. "e" representa un número entero de 1-20, preferiblemente 1-12.

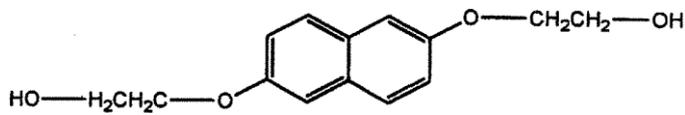
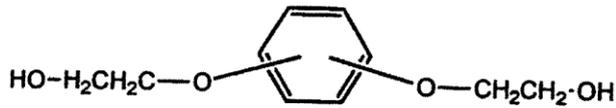
30

A continuación se muestran ejemplos más específicos de los compuestos de diol alifáticos. En las fórmulas a continuación, "n" y "m" representan cada uno independientemente un número entero de 0-4. R₁ y R₂ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo butilo, un grupo isobutilo, un grupo fenilo o un grupo ciclohexilo.



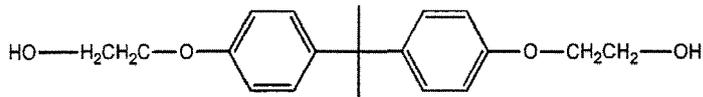
<Y: Grupo orgánico (C)>

- 5 A continuación se muestran ejemplos preferibles de los compuestos de diol alifáticos en el caso de que Y sea el grupo orgánico representado por la estructura (C) anterior.

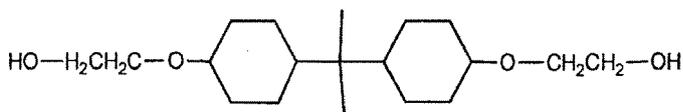
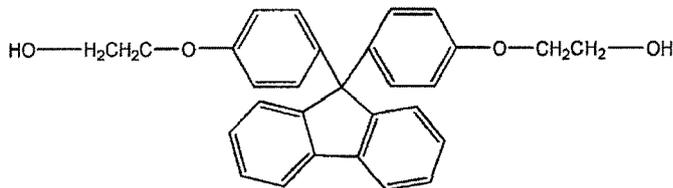


10

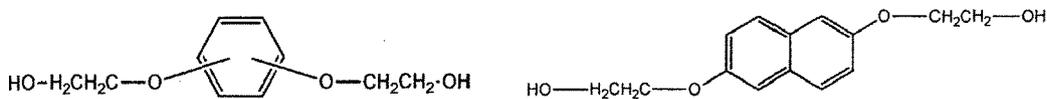
A continuación se muestran los compuestos más preferibles entre los compuestos que contienen un grupo 2-hidroxietoxilo mostrados anteriormente.



15



20



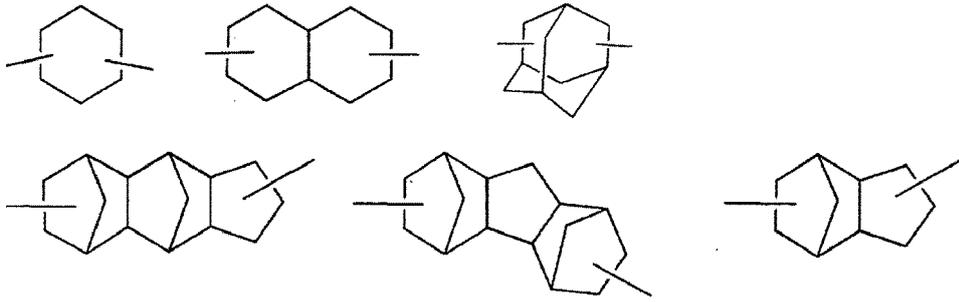
(ii) Dioles primarios; compuestos que contienen un grupo hidroxialquilo

- 25 Los ejemplos preferibles de los compuestos de diol alifáticos de la presente invención incluyen un compuesto que contiene un grupo hidroxialquilo representado por $[HO-(CH_2)_r-Z-(CH_2)_r-OH]$, en el que "r" es un número entero de 1 o 2. Es decir, los grupos hidroxialquilo preferibles incluyen un grupo hidroximetilo y un grupo hidroxietilo.

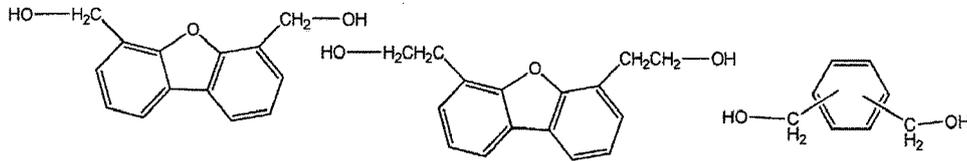
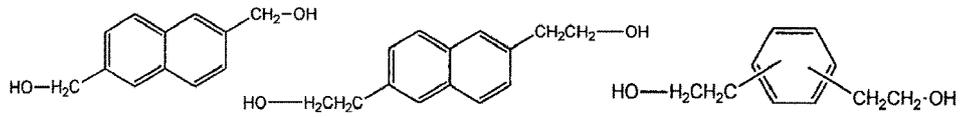
Los ejemplos de "Z" incluyen grupos orgánicos mostrados a continuación.

30

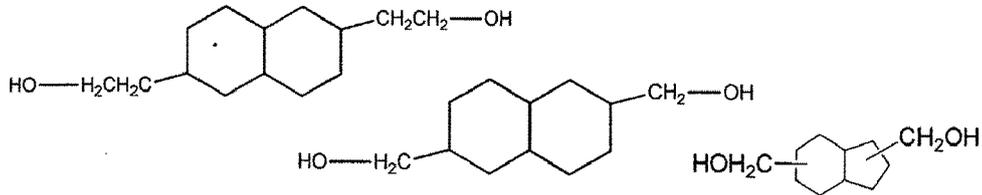
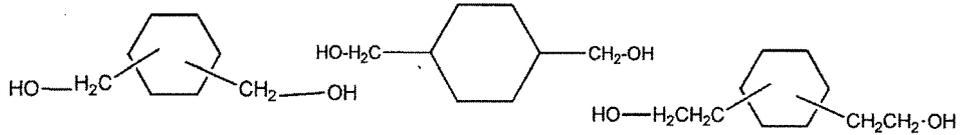




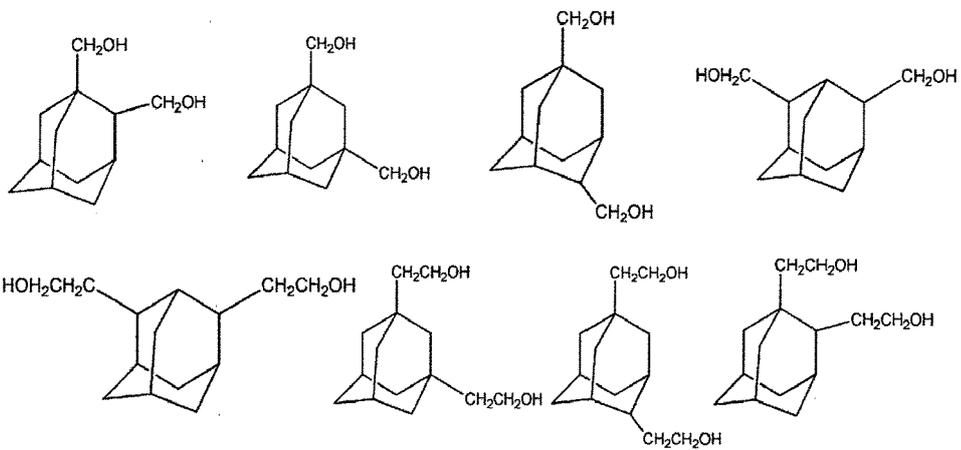
5 A continuación se muestran ejemplos preferibles de los compuestos que contienen un grupo hidroxialquilo, en los que "n" y "m" representan cada uno independientemente un número entero de 0-4.



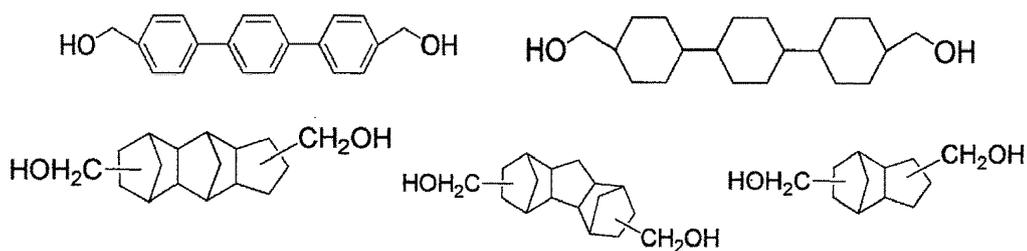
10



15



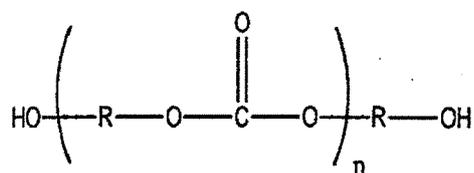
20



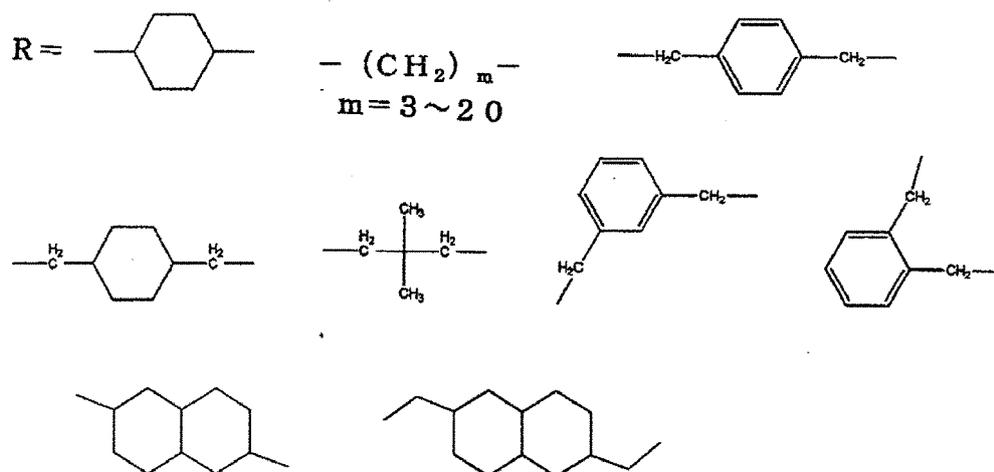
5

(iii) Diol primario; compuesto de carbonato-diol

Los ejemplos preferibles de los compuestos de diol alifáticos de la presente invención también incluyen un compuesto de carbonato-diol representado por las siguientes estructuras, en las que R representa un grupo orgánico mostrado a continuación, "n" representa un número entero de 1-20, preferiblemente 1-2 y "m" representa un número entero de 3-20, preferiblemente 3-10:



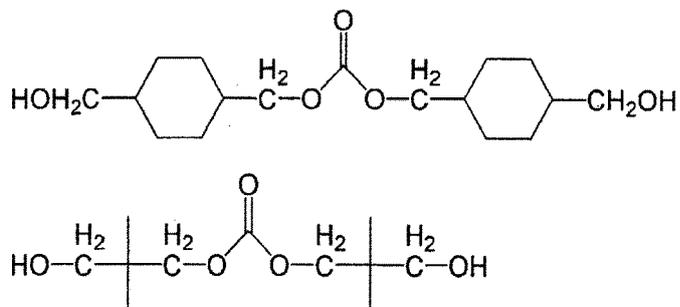
15

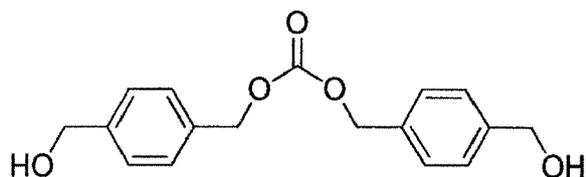
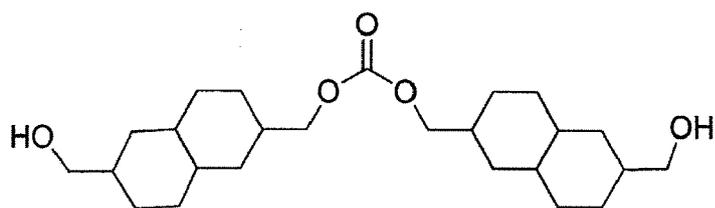


20

Los ejemplos preferibles de los compuestos de carbonato-diol mencionados anteriormente incluyen los siguientes dioles, especialmente ciclohexanodimetanol o un dímero de neopentilglicol, o una mezcla que los incluye como componente principal.

25





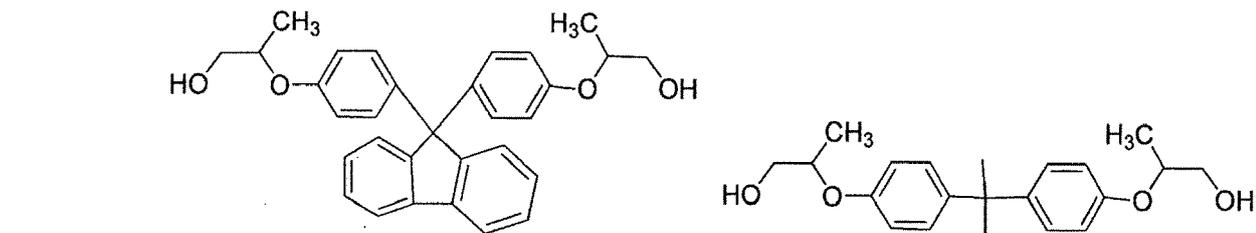
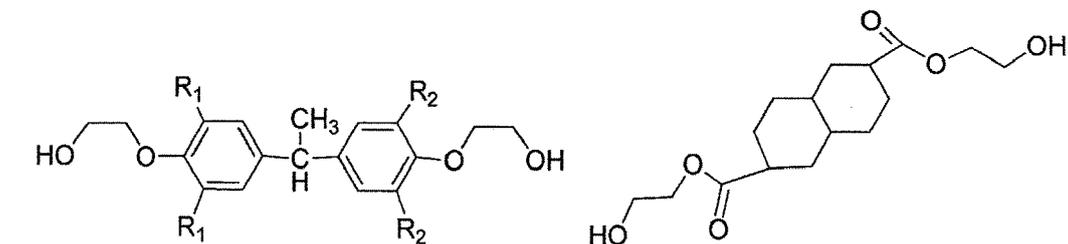
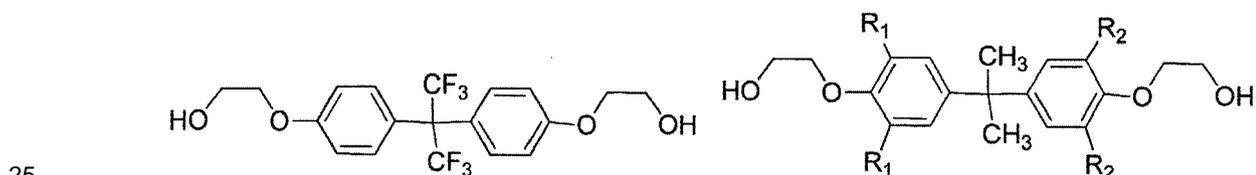
5 Es preferible usar un diol primario seleccionado del grupo que consiste en (i) un compuesto que contiene un grupo 2-hidroxietoxilo, (ii) un compuesto que contiene un grupo hidroxialquilo y (iii) un compuesto de carbonato-diolo como compuesto de diol alifático que va a usarse para la presente invención.

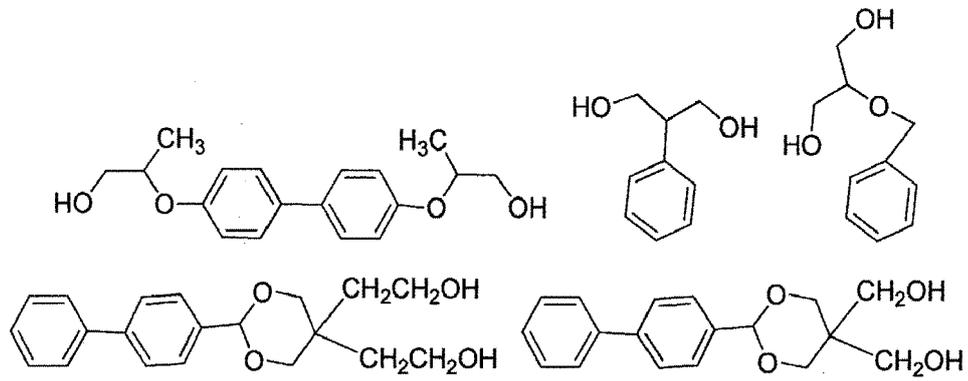
10 El compuesto de diol alifático que va a usarse para la presente invención no debe limitarse a los compuestos mencionados anteriormente. También quedan ejemplos que pueden emplearse de los compuestos de diol alifáticos entre dioles primarios distintos de los dioles primarios mencionados anteriormente o entre dioles secundarios. A continuación se muestran ejemplos que pueden emplearse de los otros dioles primarios o dioles secundarios.

15 En las fórmulas estructurales a continuación, R₅, R₆, R₇ y R₈ representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo monovalente que tiene 1-10 átomos de carbono, R₉ y R₁₀ representan cada uno independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene 1-8, preferiblemente 1-4 átomos de carbono.

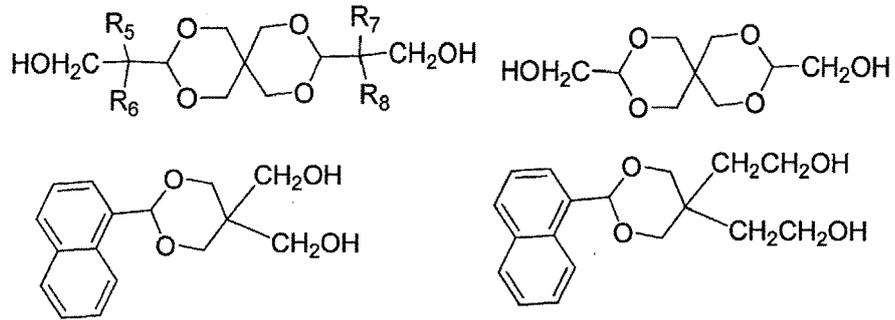
20 Ra y Rb son iguales que anteriormente. R' representa un grupo alqueno que tiene 1-10, preferiblemente 1-8 átomos de carbono, Re y Rf representan cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo butilo, un grupo isobutilo o un grupo fenilo, m" representa un número entero de 1-10, preferiblemente 1-5 y "e" representa un número entero de 1-10.

<Otros dioles primarios>

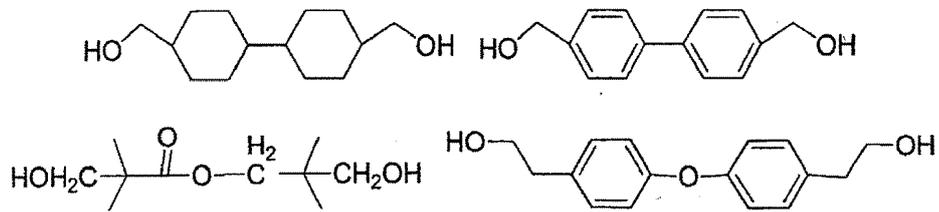




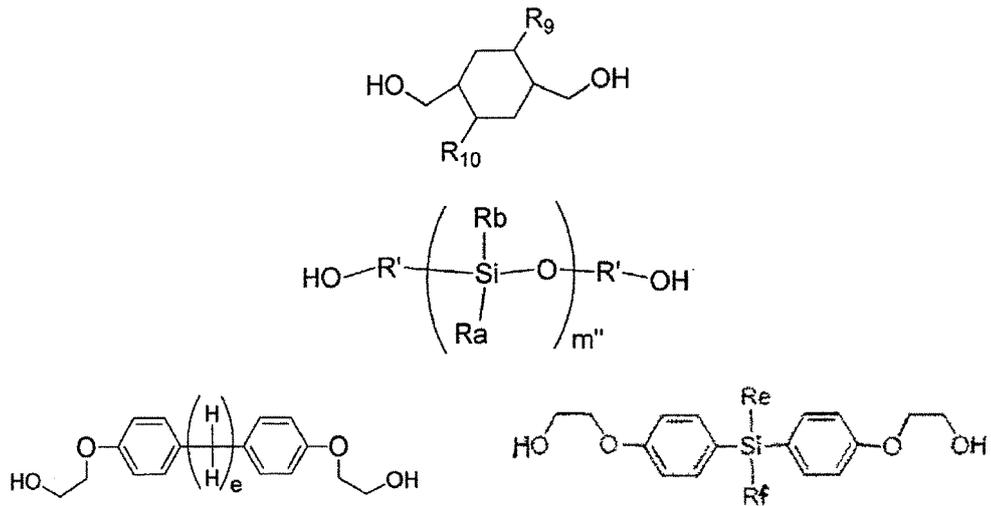
5



10



15



<Dioles secundarios>

ppm o menos. El contenido de metales alcalinos es preferiblemente de 10 ppm o menos.

En cuanto a los metales pesados, el contenido de hierro es preferiblemente de 3 ppm o menos, el contenido de níquel es preferiblemente de 2 ppm o menos y el contenido de cromo es preferiblemente de 1 ppm o menos.

(6) Reacción de unión y alta polimerización con compuesto de diol alifático:

Según la presente invención, el prepolímero de policarbonato aromático que tiene una estructura ramificada introducida se somete a reacción de unión y alta polimerización con el compuesto de diol alifático mencionado anteriormente que tiene grupos hidrocarbonados alifáticos que se unen a grupos OH terminales en presencia de un catalizador de transesterificación a presión reducida.

Los ejemplos de catalizadores que van a usarse para la reacción de unión y alta polimerización incluyen un compuesto catalizador básico y un catalizador de transesterificación que se usan comúnmente para fabricar policarbonato.

Los ejemplos del compuesto catalizador básico incluyen compuestos de metales alcalinos y/o compuestos de metales alcalinotérreos, y compuestos que contienen nitrógeno.

Los ejemplos preferibles de compuestos de metales alcalinos y/o compuestos de metales alcalinotérreos incluyen sales de ácidos orgánicos, sales inorgánicas, óxido, hidróxido, hidruro, alcóxido, hidróxido de amonio cuaternario y sales de los mismos y aminas de metales alcalinos y metales alcalinotérreos. Estos compuestos pueden usarse cada uno independientemente o dos o más de ellos pueden usarse en combinación entre sí.

Los ejemplos de compuestos de metales alcalinos incluyen hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de cesio, hidróxido de litio, hidrogenocarbonato 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, fenilborato de sodio, benzoato de sodio, benzoato de potasio, benzoato de cesio, benzoato de litio, hidrogenofosfato de disodio, hidrogenofosfato de dipotasio, hidrogenofosfato de dilitio, fenilfosfato de disodio, una sal de disodio de bisfenol A, una sal de dipotasio de bisfenol A, una sal de dicesio de bisfenol A y una sal de dilitio de bisfenol A, una sal de sodio de fenol, una sal de potasio de fenol, una sal de cesio de fenol, una sal de litio de fenol.

Los ejemplos de compuestos de metales alcalinotérreos incluyen hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de estroncio, hidróxido de bario, hidrogenocarbonato de magnesio, hidrogenocarbonato de calcio, hidrogenocarbonato de estroncio, hidrogenocarbonato 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 y fenilfosfato de magnesio.

Los ejemplos de compuestos que contienen nitrógeno incluyen hidróxidos de amonio cuaternario que contienen grupo alquilo y/o grupos arilo tales 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, 2-fenilimidazol y benzoimidazol; y una base o una sal básica tal como amoniaco, borohidruro de tetrametilamonio, borohidruro de tetrabutilamonio, tetrafenilborato de tetrabutilamonio y tetrafenilborato de tetraetilamonio.

En cuanto al catalizador de transesterificación, pueden usarse preferiblemente sales de cinc, estaño, circonio o plomo. Pueden usarse cada uno independientemente o pueden usarse dos o más de ellos en combinación entre sí.

Los ejemplos de los catalizadores de transesterificación incluyen acetato de cinc, benzoato de cinc, 2-etilhexanoato de cinc, 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 circonio, oxiacetato de circonio, tetrabutóxido de circonio, acetato de plomo (II) y acetato de plomo (IV).

Estos catalizadores pueden usarse en una cantidad de preferiblemente 1×10^{-9} a 1×10^{-3} moles, más preferiblemente de 1×10^{-7} a 1×10^{-5} moles por mol de la cantidad total de compuestos de dihidroxilo.

La temperatura de la reacción de unión y alta polimerización por el compuesto de diol alifático está preferiblemente en el intervalo de 240 °C a 320 °C, más preferiblemente en el intervalo de 260 °C a 310 °C, lo más preferiblemente en el intervalo de 270 °C a 300 °C.

El grado de reducción de presión está preferiblemente en el intervalo de 13 kPaA (100 torr) o menos, más preferiblemente en el intervalo de 1,3 kPaA (10 torr) o menos, preferiblemente de manera adicional en el intervalo de desde 0,67 kPaA hasta 0,013 kPaA (desde 5 torr hasta 0,1 torr). Cuando la reacción de unión y de alta polimerización se lleva a cabo a presión normal, podría inducirse disminución de peso molecular del polímero.

5 Mediante el uso del compuesto de diol alifático, el peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina de policarbonato aromático ramificado puede aumentarse en 5.000 o más, más preferiblemente en 10.000 o más, preferiblemente de manera adicional en 15.000 o más en comparación con el peso molecular promedio en peso (Mw) del prepolímero de policarbonato aromático.

10 Aunque el peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina de policarbonato aromático ramificado de la presente invención no está limitado particularmente, preferiblemente es de 30.000-100.000, más preferiblemente de 30.000-80.000.

El grado de ramificación de la resina de policarbonato aromático ramificado según la presente invención se evalúa mediante el índice de viscosidad estructural, "valor de N".

15 El valor de N está representado por la siguiente fórmula matemática (I) que usa Q160 que es un volumen de fluido de fusión por unidad de tiempo medido a 280 °C y carga de 160 kg y Q10 que es un volumen de fluido de fusión por unidad de tiempo medido a 280 °C y carga de 10 kg.

$$\text{valor de N} = (\log(Q160) - \log(Q10)) / (\log 160 - \log 10) \quad \dots \text{(I)}$$

20 En la fórmula matemática (I) anterior, Q160 representa un volumen de fluido de fusión por unidad de tiempo (ml/s) medido en las condiciones de 280 °C y carga de 160 kg mediante el uso un instrumento de medición fabricado por Shimadzu Corporation, nombre comercial "CFT-500D", con la carrera de 7,0-10,0 mm y el tamaño de boquilla de 1 mm (diámetro) x 10 mm (longitud).

25 En la fórmula matemática (I) anterior, Q10 representa un volumen de fluido de fusión por unidad de tiempo (ml/s) medido en las condiciones de 280 °C y carga de 10 kg mediante el uso un instrumento de medición fabricado por Shimadzu Corporation, nombre comercial "CFT-500D", con la carrera de 7,0-10,0 mm y el tamaño de boquilla de 1 mm (diámetro) x 10 mm (longitud)

30 Mientras que un policarbonato aromático de cadena lineal obtenido mediante polimerización interfacial tiene un valor de N de 1,1-1,4 habitualmente, el polímero de policarbonato aromático obtenido mediante polimerización en estado fundido tiene un valor de N de 1,3-2,0 incluso sin usar agentes de ramificación debido a la disminución en la calidad producida por deterioro por calor durante el procedimiento de fabricación.

35 El valor de N en este caso no es un valor de N controlado. El valor de N aumentará dependiendo del grado de deterioro de la resina durante el procedimiento de fabricación y no puede controlarse.

40 El valor de N (N) de la resina de policarbonato aromático ramificado de la presente invención, por otra parte, tiene una relación aproximadamente proporcional con la cantidad (A) del agente de ramificación usado durante el procedimiento de fabricación del prepolímero de policarbonato aromático. Más precisamente, tiene una correlación representada por la siguiente fórmula matemática (II):

$$N = K_1 A + K_2 \quad \dots \text{(II)}$$

45 En la fórmula matemática (II) anterior, K₁ representa un número constante de desde 0,1 hasta 2,0, preferiblemente desde 0,3 hasta 1,6 sin unidad. K₂ representa un número constante de desde 1,05 hasta 1,5 preferiblemente desde 1,1 hasta 1,4 sin unidad.

50 Según la presente invención, tal como se mencionó anteriormente, dado que la cantidad (A) del agente de ramificación usado durante el procedimiento de fabricación del prepolímero de policarbonato aromático y el grado de ramificación (valor de N) muestran un nivel de correlación determinado, es posible ajustar el grado de ramificación de la resina de policarbonato aromático ramificado controlando la cantidad del agente de ramificación usado durante el procedimiento de fabricación del prepolímero de policarbonato aromático.

55 Más precisamente, es posible ajustar el grado de ramificación (valor de N) de la resina de policarbonato aromático ramificado obtenida mediante el procedimiento de la presente invención hasta un valor deseado dentro del intervalo de 1,1 a 2,2, más preferiblemente dentro del intervalo de 1,2 a 2,0, preferiblemente de manera adicional dentro del intervalo de 1,2 a 1,9, lo más preferiblemente dentro del intervalo de 1,26 a 1,9.

60 El tono de color de una resina de policarbonato aromático se evalúa mediante un valor de YI en general. Una resina de policarbonato aromático ramificado obtenida mediante polimerización interfacial tiene habitualmente el valor de YI de 0,8-1,0. Una resina de policarbonato aromático altamente polimerizado convencional obtenida mediante polimerización en estado fundido tiene habitualmente el valor de YI de 1,7-2,0 debido a la disminución en la calidad durante el procedimiento de fabricación.

65 La resina de policarbonato aromático ramificado obtenida mediante el procedimiento de la presente invención tiene

un valor de YI comparable al de la resina de policarbonato aromático obtenida mediante polimerización interfacial, y no se observa deterioro en el tono de color.

5 El tipo de aparato o los materiales de los reactores para la reacción de alta polimerización no están limitados particularmente y puede usarse cualquiera del aparato y/o los materiales conocidos. Puede emplearse cualquier tipo de polimerización continua o polimerización discontinua. El aparato de reacción usado para llevar a cabo la reacción mencionada anteriormente puede ser un reactor vertical equipado con una pala de anclaje, un impulsor Maxblend, una pala de cintas helicoidales, o puede ser un reactor horizontal equipado con una pala de paletas, una pala de estructura reticular, una pala con forma de lente o puede ser una extrusora equipada con un husillo. Además, es deseable usar un aparato de reacción en el que los aparatos mencionados anteriormente se combinan de manera apropiada entre sí teniendo en cuenta la viscosidad del polímero.

10 Es más deseable usar un aparato de reacción equipado con un husillo que tiene una buena eficacia de agitación horizontal y una unidad que es capaz de enfrentarse a una presión reducida.

15 Además es deseable usar una extrusora biaxial o un reactor horizontal que tiene un precinto de polímero y un orificio de ventilación.

20 En cuanto a los materiales del aparato, es deseable usar un material que no influya sobre el tono de color del polímero tal como acero inoxidable seleccionado de SUS310, SUS316, SUS304, nitrógeno de hierro y níquel. Además, puede aplicarse un procesamiento de pulimentado, un procesamiento de electropulido y/o metalizado, tal como cromado en el lado interior del aparato que es una parte en contacto con el polímero.

25 Según la presente invención, puede añadirse un desactivador de catalizador al polímero altamente polimerizado mediante la reacción de alta polimerización mencionada anteriormente. Es deseable, en general, emplear un método de añadir materiales ácidos conocidos para desactivar el catalizador. Los ejemplos de los materiales ácidos incluyen ácido sulfónico aromático tal como ácido p-toluenosulfónico, ésteres de ácido sulfónico aromático tales como p-toluenosulfonato de butilo, haluros orgánicos tales como cloruro de ácido esteárico, cloruro de ácido butírico, cloruro de benzoílo y cloruro de ácido toluenosulfónico, sulfato de alquilo tal como sulfato de dimetilo y haluros orgánicos tales como cloruro de bencilo.

30 Tras desactivar el catalizador, puede llevarse a cabo un procedimiento para retirar compuestos de bajo punto de ebullición en el polímero mediante desgasificación a presión reducida que oscila desde 0,013 hasta 0,13 kPaA (desde 0,1 hasta 1 torr) a una temperatura que oscila desde 200 °C hasta 350 °C. Para llevar a cabo este procedimiento, puede usarse preferiblemente un reactor horizontal equipado con una pala de agitación excelente en capacidad de renovación de superficie tal como una pala de paletas, una pala de estructura reticular y una pala con forma de lente en un evaporador de película fina.

35 Según la presente invención, pueden añadirse al polímero diversos aditivos tales como estabilizadores frente al calor, antioxidantes, pigmentos, agentes de potenciación de colorante, cargas, absorbentes de ultravioleta, lubricantes, agentes de desmoldeo, agentes de nucleación de cristales, plastificantes, agentes de mejora de la fluidez y agentes antiestáticos.

40 Estos aditivos pueden mezclarse con la resina de policarbonato mediante un método convencional. Por ejemplo, puede emplearse de manera apropiada un método en el que los componentes se someten a dispersión mezclando mediante una mezcladora rápida tal como una mezcladora de tambor, una mezcladora Henschel, una mezcladora de cintas y una supermezcladora, y luego la mezcla se somete a fusión y amasado mediante una extrusora, una mezcladora Banbury, una amasadora de rodillos.

45 La resina de policarbonato aromático ramificado de la presente invención es adecuada para moldeo tal como moldeo por extrusión a gran escala o diversos tipos de moldeo por soplado, y está disponible para materiales para diversos tipos de películas, láminas, artículos moldeados. Cuando se usa para estos materiales, la resina de policarbonato aromático ramificado de la presente invención puede usarse independientemente o puede usarse como un material combinado en combinación con otras resinas. También es preferible que los materiales se sometan a recubrimiento duro y/o laminación dependiendo del uso deseado.

50 Los ejemplos de artículos moldeados incluyen componentes ópticos tales como una lente de faro delantero de un coche y una lente de una cámara, componentes de equipos ópticos tales como una cubierta de luz de sirena y una cubierta de lámpara de iluminación, artículos de sustitución para un cristal de ventana de un vehículo tal como un tren y un coche, artículos de sustitución para un cristal de ventana de una casa, componentes de ventana inteligente (*daylight window*) tales como un techo solar y un techo de invernadero, cristales o monturas de unas gafas protectoras, gafas de sol y gafas, embalajes o armazones de equipos de automatización de oficina tales como una máquina copiadora, una máquina de fax y un ordenador personal, armazones de electrodomésticos tales como un aparato de TV y un horno microondas, componentes electrónicos tales como un conector y una bandeja de IC, equipos protectores tales como un casco, un protector y una máscara protectora, artículos domésticos tales como platos y bandejas, artículos médicos tales como un estuche para diálisis y dentadura artificial.

55

Sin embargo, no se pretende que estos ejemplos limiten el alcance de la presente invención.

Ejemplos

5 La presente invención se describirá en más detalle a continuación, haciendo referencia a los ejemplos, que no se pretende que limiten el alcance de la presente invención.

10 Los valores de medición de los ejemplos y los ejemplos comparativos a continuación se midieron mediante el uso los siguientes métodos y/o dispositivos:

1) Peso molecular promedio en peso (Mw) en lo que se refiere a poliestireno:

15 El peso molecular promedio en peso (Mw) se midió mediante CPG usando cloroformo como disolvente de desarrollo, se preparó una curva analítica usando un poliestireno patrón que tenía un peso molecular conocido (distribución de peso molecular = 1). Basándose en la curva analítica, se calculó el Mw a partir del tiempo de retención de CPG.

2) Temperatura de transición vítrea (Tg):

20 La temperatura de transición vítrea (Tg) se midió mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC).

3) Cantidad total de grupos terminales de polímero (número de moles):

25 Se disolvieron 0,25 g de una muestra de polímero en 5 ml de cloroformo deuterado y entonces se midió la cantidad de los grupos terminales a 23 °C mediante el uso un espectrómetro de resonancia magnética nuclear RMN de ¹H, nombre comercial "LA-500", fabricado por JEOL Ltd. El resultado se mostró como el número de moles por tonelada de polímero.

30 4) Concentración de grupos hidroxilo terminales (ppm):

La concentración de grupos hidroxilo terminales (ppm) se midió mediante espectroscopía UV/visible (546 nm) de un complejo formado a partir del polímero y tetracloruro de titanio en una disolución de cloruro de metileno, u observando los grupos hidroxilo terminales del resultado del análisis de RMN de ¹H.

35 5) Tono de color del polímero (valor de YI):

Se disolvieron 6 g de una muestra de polímero en 60 ml de cloruro de metileno y entonces se midió el valor de YI mediante el uso un colorímetro de espectroscopía, marca comercial "SE-2000", fabricado por NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD.

6) Valor de N:

45 Se sometió una muestra de policarbonato aromático secada a 130 °C durante 5 horas a una medición usando un aparato de prueba de flujo de tiempo orificio de carga constante, nombre comercial "CFT-500D", fabricado por Shimadzu Corporation.

50 "Q160" se evaluó con la muestra mediante un volumen de fluido fundido por unidad de tiempo medido en las condiciones de 280 °C y 160 kg, y "Q10" se evaluó de la misma manera mediante un volumen de fluido fundido por unidad de tiempo medido en las condiciones de 280 °C y 10 kg. El valor de N se calculó mediante la siguiente fórmula matemática (1) usando "Q160" que era un volumen de fluido de fusión por unidad de tiempo medido a 280 °C y carga de 160 kg y "Q10" que era un volumen de fluido de fusión por unidad de tiempo medido a 280 °C y carga de 10 kg. El valor de Q era la cantidad de flujo de una resina fundida (ml/s).

55
$$\text{valor de N} = (\log(Q160) - \log(Q10)) / (\log 160 - \log 10) \quad \dots (1)$$

<Ejemplo 1>

60 Se cargaron 45,5 g (0,20 mol) de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (a continuación en el presente documento, "BPA"), 46,0 g (0,21 mol) de carbonato de difenilo, 0,15 g (0,49 mmol) de 1,1,1-trisfenoletoano (a continuación en el presente documento, "TPE") y 1 μmol/mol de hidrogenocarbonato de sodio como catalizador, en el que "1 μmol/mol" significa 1 μmol por mol de la cantidad total de BPA y TPE, en un matraz de cuatro bocas de 300 cc equipado con un agitador y un destilador y se calentó a 180 °C en una atmósfera de nitrógeno con agitación durante 30 minutos.

65 Posteriormente, se ajustó el grado de reducción de presión a 20 kPaA (150 torr) y simultáneamente se elevó la temperatura hasta 200 °C a una velocidad de 60 °C/h y se llevó a cabo la reacción de transesterificación durante 40

minutos manteniendo la temperatura tal cual.

Entonces, se elevó la temperatura hasta 225 °C a una velocidad de 75 °C/h y se mantuvo la temperatura tal cual durante 10 minutos.

5 Posteriormente, se elevó la temperatura hasta 260 °C a una velocidad de 65 °C/h y se redujo la presión hasta 0,13 kPaA (1 torr) o menos lo que llevó 1 hora, mediante lo cual se obtuvieron 40 g de un prepolímero de policarbonato aromático que tenía el peso molecular promedio en peso (Mw) de 33.200.

10 Se cargaron 30 g del prepolímero de policarbonato aromático así obtenido en un matraz de cuatro bocas de 300 cc equipado con un agitador y un destilador y se calentó y se fundió a vacío a 290 °C.

15 Posteriormente, se añadieron al mismo 0,91 g (2,1 mmol) de 9,9-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]fluoreno, y se agitó y se amasó la mezcla durante 30 minutos a una temperatura de camisa de 290 °C a presión reducida de 0,04 kPaA (0,3 torr).

20 Se condensó fenol destilado del sistema de reacción en un tubo de enfriamiento para retirarlo del sistema de reacción. El peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina de policarbonato aromático así obtenida fue de 61.000. Las propiedades del polímero resultante se muestran en la tabla 1.

<Ejemplo 2>

25 Se cargaron 45,5 g (0,20 mol) de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 46,0 g (0,21 mol) de carbonato de difenilo, 0,30 g (0,96 mmol) de 1,1,1-trisfenoleto (a continuación en el presente documento, "TPE") y 1 μmol/mol de hidrogenocarbonato de sodio como catalizador, en el que "1 μmol/mol" significa 1 μmol por mol de la cantidad total de BPA y TPE, en un matraz de cuatro bocas de 300 cc equipado con un agitador y un destilador y se calentó a 180 °C en una atmósfera de nitrógeno con agitación durante 30 minutos.

30 Posteriormente, se ajustó el grado de reducción de presión a 20 kPaA (150 torr) y simultáneamente se elevó la temperatura hasta 200 °C a una velocidad de 60 °C/h y se llevó a cabo la reacción de transesterificación durante 40 minutos manteniendo la temperatura tal cual.

Entonces, se elevó la temperatura hasta 225 °C a una velocidad de 75 °C/h y se mantuvo la temperatura tal cual durante 10 minutos.

35 Posteriormente, se elevó la temperatura hasta 260 °C a una velocidad de 65 °C/h y se redujo la presión hasta 0,13 kPaA (1 torr) o menos lo que llevó 1 hora, mediante lo cual se obtuvieron 40 g de un prepolímero de policarbonato aromático que tenía el peso molecular promedio en peso (Mw) de 33.100.

40 Se cargaron 30 g del prepolímero de policarbonato aromático así obtenido en un matraz de cuatro bocas de 300 cc equipado con un agitador y un destilador y se calentó y se fundió a vacío a 290 °C.

45 Posteriormente, se añadieron al mismo 0,90 g (2,0 mmol) de 9,9-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]fluoreno, y se agitó y se amasó la mezcla durante 30 minutos a una temperatura de camisa de 290 °C a presión reducida de 0,04 kPaA (0,3 torr).

50 Se condensó fenol destilado del sistema de reacción en un tubo de enfriamiento para retirarlo del sistema de reacción. El peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina de policarbonato aromático así obtenida fue de 62.000. Las propiedades del polímero resultante se muestran en la tabla 1.

<Ejemplo 3>

55 Se cargaron 45,6 g (0,20 mol) de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 50,1 g (0,22 mol) de carbonato de difenilo, 0,31 g (1,00 mmol) de 1,1,1-trisfenoleto y 1 μmol/mol de hidrogenocarbonato de sodio como catalizador, en el que "1 μmol/mol" significa 1 μmol por mol de la cantidad total de BPA y TPE, en un matraz de cuatro bocas de 300 cc equipado con un agitador y un destilador y se calentó a 180 °C en una atmósfera de nitrógeno con agitación durante 30 minutos.

60 Posteriormente, se ajustó el grado de reducción de presión a 20 kPaA (150 torr) y simultáneamente se elevó la temperatura hasta 200 °C a una velocidad de 60 °C/h y se llevó a cabo la reacción de transesterificación durante 40 minutos manteniendo la temperatura tal cual.

Entonces, se elevó la temperatura hasta 225 °C a una velocidad de 75 °C/h y se mantuvo la temperatura tal cual durante 10 minutos.

65 Posteriormente, se elevó la temperatura hasta 260 °C a una velocidad de 65 °C/h y se redujo la presión hasta

0,13 kPa (1 torr) o menos lo que llevó 1 hora, mediante lo cual se obtuvieron 40 g de un prepolímero de policarbonato aromático que tenía el peso molecular promedio en peso (Mw) de 27.000.

5 Se cargaron 30 g del prepolímero de policarbonato aromático así obtenido en un matraz de cuatro bocas de 300 cc equipado con un agitador y un destilador y se calentó y se fundió a vacío a 290 °C.

10 Posteriormente, se añadieron al mismo 1,21 g (2,8 mmol) de 9,9-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]fluoreno, y se agitó y se amasó la mezcla durante 30 minutos a una temperatura de camisa de 290 °C a presión reducida de 0,04 kPaA (0,3 torr).

15 Se condensó fenol destilado del sistema de reacción en un tubo de enfriamiento para retirarlo del sistema de reacción. El peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina de policarbonato aromático así obtenida fue de 45.000. Las propiedades del polímero resultante se muestran en la tabla 1.

15 <Ejemplo 4>

20 Se cargaron 35,9 g (0,16 mol) de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 36,8 g (0,18 mol) de carbonato de difenilo, 0,42 g (1,37 mmol) de 1,1,1-trisfenoleto y 1 µmol/mol de hidrogenocarbonato de sodio como catalizador, en el que "1 µmol/mol" significa 1 µmol por mol de la cantidad total de BPA y TPE, en un matraz de cuatro bocas de 300 cc equipado con un agitador y un destilador y se calentó a 180 °C en una atmósfera de nitrógeno con agitación durante 30 minutos.

25 Posteriormente, se ajustó el grado de reducción de presión a 20 kPaA (150 torr) y simultáneamente se elevó la temperatura hasta 200 °C a una velocidad de 60 °C/h y se llevó a cabo la reacción de transesterificación durante 40 minutos manteniendo la temperatura tal cual.

30 Entonces, se elevó la temperatura hasta 225 °C a una velocidad de 75 °C/h y se mantuvo la temperatura tal cual durante 10 minutos.

35 Posteriormente, se elevó la temperatura hasta 260 °C a una velocidad de 65 °C/h y se redujo la presión hasta 0,13 kPaA (1 torr) o menos lo que llevó 1 hora, mediante lo cual se obtuvieron 38 g de un prepolímero de policarbonato aromático que tenía el peso molecular promedio en peso (Mw) de 32.100.

40 Se cargaron 30 g del prepolímero de policarbonato aromático así obtenido en un matraz de cuatro bocas de 300 cc equipado con un agitador y un destilador y se calentó y se fundió a vacío a 290 °C.

45 Posteriormente, se añadieron al mismo 1,09 g (2,5 mmol) de 9,9-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]fluoreno, y se agitó y se amasó la mezcla durante 30 minutos a una temperatura de camisa de 290 °C a presión reducida de 0,04 kPaA (0,3 torr).

50 Se condensó fenol destilado del sistema de reacción en un tubo de enfriamiento para retirarlo del sistema de reacción. El peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina de policarbonato aromático así obtenida fue de 65.000. Las propiedades del polímero resultante se muestran en la tabla 1.

55 <Ejemplo comparativo 1>

60 Se cargaron 45,6 g (0,20 mol) de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 46,1 g (0,22 mol) de carbonato de difenilo y 1 µmol/mol de hidrogenocarbonato de sodio como catalizador, en el que "1 µmol/mol" significa 1 µmol por mol de BPA, en un matraz de cuatro bocas de 300 cc equipado con un agitador y un destilador y se calentó a 180 °C en una atmósfera de nitrógeno con agitación durante 30 minutos.

65 Posteriormente, se ajustó el grado de reducción de presión a 20 kPaA (150 torr) y simultáneamente se elevó la temperatura hasta 200 °C a una velocidad de 60 °C/h y se llevó a cabo la reacción de transesterificación durante 40 minutos manteniendo la temperatura tal cual.

70 Entonces, se elevó la temperatura hasta 225 °C a una velocidad de 75 °C/h y se mantuvo la temperatura tal cual durante 10 minutos.

75 Posteriormente, se elevó la temperatura hasta 260 °C a una velocidad de 65 °C/h y se redujo la presión hasta 0,13 kPaA (1 torr) o menos lo que llevó 1 hora, mediante lo cual se obtuvieron 39 g de un prepolímero de policarbonato aromático que tenía el peso molecular promedio en peso (Mw) de 31.300.

80 Se cargaron 30 g del prepolímero de policarbonato aromático así obtenido en un matraz de cuatro bocas de 300 cc equipado con un agitador y un destilador y se calentó y se fundió a vacío a 290 °C.

85 Posteriormente, se añadieron al mismo 1,00 g (2,3 mmol) de 9,9-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]fluoreno, y se agitó y se

amasó la mezcla durante 30 minutos a una temperatura de camisa de 290 °C a presión reducida de 0,04 kPaA (0,3 torr).

- 5 Se condensó fenol destilado del sistema de reacción en un tubo de enfriamiento para retirarlo del sistema de reacción. El peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina de policarbonato aromático así obtenida fue de 61.000. Las propiedades del polímero resultante se muestran en la tabla 2.

<Ejemplo comparativo 2>

- 10 Se cargaron 45,6 g (0,20 mol) de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 44,5 g (0,21 mol) de carbonato de difenilo y 1 μmol/mol de hidrogenocarbonato de sodio como catalizador, en el que "1 μmol/mol" significa 1 μmol por mol de BPA, en un matraz de cuatro bocas de 300 cc equipado con un agitador y un destilador y se calentó a 180 °C en una atmósfera de nitrógeno con agitación durante 30 minutos.

- 15 Posteriormente, se ajustó el grado de reducción de presión a 20 kPaA (150 torr) y simultáneamente se elevó la temperatura hasta 200 °C a una velocidad de 60 °C/h y se llevó a cabo la reacción de transesterificación durante 40 minutos manteniendo la temperatura tal cual.

- 20 Entonces, se elevó la temperatura hasta 225 °C a una velocidad de 75 °C/h y se mantuvo la temperatura tal cual durante 10 minutos.

- 25 Posteriormente, se elevó la temperatura hasta 290 °C a una velocidad de 65 °C/h y se redujo la presión hasta 0,13 kPa (1 torr) o menos lo que llevó 1 hora. Se llevó a cabo la reacción de polimerización con agitación durante 7 horas en total, mediante lo cual se obtuvieron 36 g de policarbonato aromático que tenía el peso molecular promedio en peso (Mw) de 69.000. Las propiedades del polímero resultante se muestran en la tabla 2.

<Ejemplo comparativo 3>

- 30 Se cargaron 45,6 g (0,20 mol) de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 44,4 g (0,21 mol) de carbonato de difenilo, 0,33 g (1,08 mmol) de 1,1,1-trisfenoletano y 1 μmol/mol de hidrogenocarbonato de sodio como catalizador, en el que "1 μmol/mol" significa 1 μmol por mol de la cantidad total de BPA y TPE, en un matraz de cuatro bocas de 300 cc equipado con un agitador y un destilador y se calentó a 180 °C en una atmósfera de nitrógeno con agitación durante 30 minutos.

- 35 Posteriormente, se ajustó el grado de reducción de presión a 20 kPaA (150 torr) y simultáneamente se elevó la temperatura hasta 200 °C a una velocidad de 60 °C/h y se llevó a cabo la reacción de transesterificación durante 40 minutos manteniendo la temperatura tal cual.

- 40 Entonces, se elevó la temperatura hasta 225 °C a una velocidad de 75 °C/h y se mantuvo la temperatura tal cual durante 10 minutos.

- 45 Posteriormente, se elevó la temperatura hasta 290 °C a una velocidad de 65 °C/h y se redujo la presión hasta 0,13 kPaA (1 torr) o menos lo que llevó 1 hora. Se llevó a cabo la reacción de polimerización con agitación durante 7 horas en total, mediante lo cual se obtuvieron 35 g de policarbonato aromático que tenía el peso molecular promedio en peso (Mw) de 95.000. Las propiedades del polímero resultante se muestran en la tabla 2.

<Ejemplo comparativo 4>

- 50 Se cargaron 45,6 g (0,20 mol) de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 44,3 g (0,21 mol) de carbonato de difenilo, 0,49 g (1,58 mmol) de 1,1,1-trisfenoletano y 1 μmol/mol de hidrogenocarbonato de sodio como catalizador, en el que "1 μmol/mol" significa 1 μmol por mol de la cantidad total de BPA y TPE, en un matraz de cuatro bocas de 300 cc equipado con un agitador y un destilador y se calentó a 180 °C en una atmósfera de nitrógeno con agitación durante 30 minutos.

- 55 Posteriormente, se ajustó el grado de reducción de presión a 20 kPaA (150 torr) y simultáneamente se elevó la temperatura hasta 200 °C a una velocidad de 60 °C/h y se llevó a cabo la reacción de transesterificación durante 40 minutos manteniendo la temperatura tal cual.

- 60 Entonces, se elevó la temperatura hasta 225 °C a una velocidad de 75 °C/h y se mantuvo la temperatura tal cual durante 10 minutos.

- 65 Posteriormente, se elevó la temperatura hasta 290 °C a una velocidad de 65 °C/h y se redujo la presión hasta 0,13 kPaA (1 torr) o menos lo que llevó 1 hora. Se llevó a cabo la reacción de polimerización con agitación durante 6 horas y 40 minutos en total, mediante lo cual se obtuvieron 30 g de policarbonato aromático gelatinoso que tenía el peso molecular promedio en peso (Mw) de 125.000. Las propiedades del polímero resultante se muestran en la tabla

2.

<Ejemplo de referencia 1>

- 5 Se produjo un polímero de policarbonato aromático mediante polimerización interfacial usando 125,0 g (0,55 mol) de bisfenol A, 70,5 g (0,71 mol) de fosgeno, 0,50 g (1,6 mmol) de 1,1,1-trisfenoletano y 4,15 g (27,7 mmol) de p-t-butilfenol. Las propiedades del polímero resultante se muestran en la tabla 3.

<Ejemplo de referencia 2>

- 10 Se produjo un polímero de policarbonato aromático mediante polimerización interfacial usando 125,0 g (0,55 mol) de bisfenol A, 70,5 g (0,71 mol) de fosgeno, 0,84 g (2,7 mmol) de 1,1,1-trisfenoletano y 3,40 g (22,7 mmol) de p-t-butilfenol. Las propiedades del polímero resultante se muestran en la tabla 3.

15 <Ejemplo de referencia 3>

Se produjo un polímero de policarbonato aromático mediante polimerización interfacial usando 125,0 g (0,55 mol) de bisfenol A, 70,5 g (0,71 mol) de fosgeno, 0,84 g (2,7 mmol) de 1,1,1-trisfenoletano y 4,38 g (29,2 mmol) de p-t-butilfenol. Las propiedades del polímero resultante se muestran en la tabla 3.

20

<Ejemplo de referencia 4>

- 25 Se produjo un polímero de policarbonato aromático mediante polimerización interfacial usando 125,0 g (0,55 mol) de bisfenol A, 70,5 g (0,71 mol) de fosgeno, 1,20 g (3,9 mmol) de 1,1,1-trisfenoletano y 3,46 g (23,1 mmol) de p-t-butilfenol. Las propiedades del polímero resultante se muestran en la tabla 3.

[Tabla 1]

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 1
BPA (g)	45,5	45,5	45,6	35,9	45,6
DPC (g)	46,0	46,0	50,1	36,8	46,1
Agente de ramificación (g)	0,15	0,30	0,31	0,42	-
Velocidad de adición de agente de ramificación (% en moles)	0,25	0,48	0,50	0,87	0,00
Hydrogenocarbonato de sodio	1 $\mu\text{mol/mol}$ (*)				
Peso molecular del prepolímero (Mw)	33200	33100	27000	32100	31300
Concentración de OH (ppm)	450	460	250	270	160
Prepolímero (g)	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Cantidad total de grupos terminales (mol/ton)	280	270	370	330	300
BPEF (g) (mmol)	0,91 2,1	0,90 2,0	1,21 2,8	1,09 2,5	1,00 2,3
Cantidad de BPEF añadida por mol de cantidad total de grupos terminales de prepolímero (mol)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Peso molecular del policarbonato obtenido (Mw)	61000	62000	45000	65000	61000
Valor de Y1	1,2	1,2	1,1	1,2	1,0
Valor de N	1,26	1,58	1,49	1,64	1,13

*) Número de moles por mol de la cantidad total de BPA y el agente de ramificación

BPA: 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano

DPC: Carbonato de difenilo

Agente de ramificación: 1, 1, 1-tris(4-hidroxifenil)etano

BPEF: 9,9-bis[4-(2-hidroxietoxi)fenil]fluoreno

Tabla 2

	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
BPA (g)	45,6	45,6	45,6
DPC (g)	44,5	44,4	44,3
Agente de ramificación (g)	-	0,33	0,49
Velocidad de adición de agente de ramificación (% en moles)	0,00	0,54	0,79
Hidrogenocarbonato de sodio (*)	1 μ mol/mol (*1)	1 μ mol/mol (*1)	1 μ mol/mol (*1)
Tiempo de reacción total	420 min	480 min	400 min
Peso molecular del policarbonato obtenido (Mw)	69000	>95000 (*2)	>125000 (*3)
Valor de Y1	2,01	2,15	2,
Valor de N	1,60	1,75	2,30

*1) Número de moles por mol de la cantidad total de BPA y el agente de ramificación

*2) Insoluble en parte en cloroformo que es un disolvente de CPG

*3) Insoluble en cloroformo que es un disolvente de CPG y gelificado

BPA: 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano

DPC: Carbonato de difenilo

Agente de ramificación: 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano

Tabla 3

	Ejemplo de referencia 1	Ejemplo de referencia 2	Ejemplo de referencia 3	Ejemplo de referencia 4
BPA (g)	125,0	125,0	125,0	125,0
Fosgeno (g)	70,5	70,5	70,5	70,5
Agente de ramificación (g)	0,50	0,84	0,84	1,20
Velocidad de adición de agente de ramificación (% en moles)	0,30	0,50	0,50	0,71
PTBT (g)	4,15	3,4	4,38	3,46
Peso molecular del policarbonato obtenido (Mw)	60000	74000	52000	74000
Valor de Y1	0,80	0,80	0,80	0,80
Valor de N	1,35	1,46	1,53	1,63

BPA: 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano

Agente de ramificación: 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano

PTBT: p-t-butilfenol

La figura 1 muestra una relación entre la cantidad del agente de ramificación (o la velocidad de adición del agente de ramificación; % en moles) y el valor de N de los ejemplos 1-4, los ejemplos comparativos 1-4 y los ejemplos de referencia 1-4 mencionados anteriormente.

5 Tal como se muestra en la figura 1, el valor de N aumentó en proporción al aumento de la velocidad de adición de TPE en los ejemplos 1-4.

10 K_1 y K_2 en la fórmula matemática (II) mencionada anteriormente que representa la relación entre el valor de N y la cantidad del agente de ramificación usado (A) se determinaron por la curva de regresión y el segmento de la velocidad de adición del agente de ramificación (TPE) y el valor de N mostrado en la figura 1 considerando la desviación de los valores medidos. En este caso, K_1 fue aproximadamente 0,6 y K_2 fue aproximadamente 1,2.

15 En el caso de las resinas de policarbonato aromático ramificado obtenidas en los ejemplos de referencia 1-2 mediante polimerización interfacial, la relación entre el valor de N y la velocidad de adición de TPE fue casi similar al caso de los ejemplos 1-3.

20 En el caso de los ejemplos comparativos 2-4 en los que se llevó a cabo la polimerización en estado fundido de la misma manera que en los ejemplos excepto porque no se usan compuestos de diol alifáticos, dado que no hay relación lineal entre la velocidad de adición del agente de ramificación y el valor de N, fue difícil ajustar el grado de ramificación controlando la cantidad del agente de ramificación usado.

25 Tal como queda claro a partir de los resultados anteriores, la presente invención permite producir una resina de policarbonato aromático ramificado que tiene un valor de N deseado mediante polimerización en estado fundido sin usar polimerización interfacial que tiene problemas de seguridad en el procedimiento de fabricación y problemas medioambientales, que no podía lograrse mediante polimerización en estado fundido convencional.

<Ejemplo 5>

30 Se cargaron 42,0 g de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 43,0 g de carbonato de difenilo, 0,15 g de α,α,α' -tris(4-hidroxifenil)-1-etil-4-isopropilbenceno como agente de ramificación y 2 $\mu\text{mol/mol}$ de difenilfosfato de disodio (PhNa_2PO_4) en un matraz de cuatro bocas de 300 cc equipado con un agitador y un destilador y se calentó a 180 °C en una atmósfera de nitrógeno con agitación durante 30 minutos.

35 Posteriormente, se ajustó el grado de reducción de presión a 20 kPaA (150 torr) y simultáneamente se elevó la temperatura hasta 200 °C a una velocidad de 60 °C/h y se llevó a cabo la reacción de transesterificación durante 40 minutos manteniendo la temperatura tal cual.

40 Entonces, se elevó la temperatura hasta 225 °C a una velocidad de 75 °C/h y se mantuvo la temperatura tal cual durante 10 minutos.

Posteriormente, se elevó la temperatura hasta 260 °C a una velocidad de 65 °C/h y, se redujo la presión hasta 0,13 kPaA (1 torr) o menos lo que llevó 1 hora, mediante lo cual se obtuvieron 40 g de un prepolímero de policarbonato aromático que tenía el peso molecular promedio en peso (Mw) de 30.000.

45 Se cargaron 30 g del prepolímero de policarbonato aromático así obtenido en un matraz de cuatro bocas de 300 cc equipado con un agitador y un destilador y se calentó y se fundió a vacío a 290 °C.

50 Posteriormente, se añadieron al mismo 0,47 g (1,5 mmol) de 2,2'-bis[(2-hidroxietoxi)fenil]propano (BPA-2EO), y se agitó y se amasó la mezcla durante 30 minutos a una temperatura de camisa de 290 °C a presión reducida de 0,04 kPaA (0,3 torr).

55 Se condensó fenol destilado del sistema de reacción en un tubo de enfriamiento para retirarlo del sistema de reacción. El peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina de policarbonato aromático así obtenida fue de 58.000. Las propiedades del polímero resultante se muestran en la tabla 4.

<Ejemplos 6-7>

60 Los experimentos se llevaron a cabo de la misma manera que en el ejemplo 5 excepto en que se cambió la cantidad del agente de ramificación usado y la cantidad del compuesto de diol alifático usado tal como se muestra en la tabla 4. Los resultados se muestran en la tabla 4.

<Ejemplo comparativo 5>

65 El experimento se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 5 excepto en que no se usaron agentes de ramificación, y se obtuvo un prepolímero de policarbonato aromático que tenía el peso molecular promedio en peso (Mw) de 30.000.

Se cargaron 30 g del prepolímero de policarbonato aromático así obtenido en un matraz de cuatro bocas de 300 cc equipado con un agitador y un destilador y se calentó y se fundió a vacío a 290 °C de la misma manera que en el ejemplo 5.

5 Posteriormente, se añadieron al mismo 0,47 g (1,5 mmol) de 2,2'-bis[(2-hidroxietoxi)fenil]propano (BPA-2EO), y se agitó y se amasó la mezcla durante 30 minutos a una temperatura de camisa de 290 °C a presión reducida de 0,04 kPaA (0,3 torr).

10 Se condensó fenol destilado del sistema de reacción en un tubo de enfriamiento para retirarlo del sistema de reacción. El peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina de policarbonato aromático así obtenida fue de 59.000. Las propiedades del polímero resultante se muestran en la tabla 4.

[Tabla 4]

15

Tabla 4

	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo comparativo 5
BPA (g)	42,0	42,0	42,0	42,0
DPC (g)	43,0	43,0	43,0	43,0
Agente de ramificación (g)	0,15	0,30	0,60	-
Velocidad de adición de agente de ramificación (% en moles)	0,19	0,38	0,76	0,00
Fenilfosfato de disodio (PhNa ₂ PO ₄)	2 μmol/mol (*)	2 μmol/mol (*)	2 μmol/mol (*)	2 μmol/mol (*)
Peso molecular del prepolímero (Mw)	30000	28000	31000	30000
Concentración de OH (ppm)	180	190	200	200
Prepolímero (g)	30,0	30,0	30,0	30,0
Cantidad total de grupos terminales (mol/ton)	200	200	200	190
BPA-2EO (g)	0,47	0,47	0,46	0,46
(mmol)	1,5	1,5	1,5	1,4
Cantidad de BPA-2EO añadida por mol de cantidad total de grupos terminales de prepolímero (mol)	0,25	0,25	0,25	0,25
Peso molecular del policarbonato obtenido (Mw)	58000	60000	59000	59000
Valor de Y1	1,0	1,1	1,2	1,1
Valor de N	1,27	1,43	1,59	1,18

*) Número de moles por mol de la cantidad total de BPA y el agente de ramificación

BPA: 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano

DPC: Carbonato de difenilo

Agente de ramificación: α,α,α'-tris(4-hidroxifenil)-1-etil-4-isopropilbenceno

BPA-2EO: 2,2'-bis[(2-hidroxi)etoxi]fenil]propano

La figura 2 muestra una relación entre la cantidad del agente de ramificación (o la velocidad de adición del agente de ramificación; % en moles) y el valor de N de los ejemplos 5-7 y el ejemplo comparativo 5 mencionados anteriormente. Como referencia, también se muestran en ella juntos los resultados de los ejemplos comparativos 2-4 usando polimerización en estado fundido convencional y los ejemplos de referencia 1-4 usando polimerización interfacial.

Tal como se muestra en la figura 2, el valor de N aumentó en proporción al aumento de la velocidad de adición del agente de ramificación en los ejemplos 5-7.

K_1 y K_2 en la fórmula matemática (II) mencionada anteriormente que representa la relación entre el valor de N y la cantidad del agente de ramificación usado (A) se determinaron por la curva de regresión y el segmento de la velocidad de adición del agente de ramificación y el valor de N mostrado en la figura 2 considerando la desviación de los valores medidos. En este caso, K_1 fue aproximadamente 0,6 y K_2 fue aproximadamente 1,2.

En el caso de las resinas de policarbonato aromático ramificado obtenidas en los ejemplos de referencia 1-4 mediante polimerización interfacial, la relación entre el valor de N y la velocidad de adición del agente de ramificación fue casi similar al caso de los ejemplos 5-7.

<Ejemplo 8>

Se cargaron 45,0 g de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 46,5 g de carbonato de difenilo, 0,08 g de trimetilolpropano como agente de ramificación y 0,5 $\mu\text{mol/mol}$ de carbonato de cesio (Cs_2CO_3) en un matraz de cuatro bocas de 300 cc equipado con un agitador y un destilador y se calentó a 180 °C en una atmósfera de nitrógeno con agitación durante 30 minutos.

Posteriormente, se ajustó el grado de reducción de presión a 20 kPaA (150 torr) y simultáneamente se elevó la temperatura hasta 200 °C a una velocidad de 60 °C/h y se llevó a cabo la reacción de transesterificación durante 40 minutos manteniendo la temperatura tal cual.

Entonces, se elevó la temperatura hasta 225 °C a una velocidad de 75 °C/h y se mantuvo la temperatura tal cual durante 10 minutos.

Posteriormente, se elevó la temperatura hasta 260 °C a una velocidad de 65 °C/h y, se redujo la presión hasta 0,13 kPaA (1 torr) o menos lo que llevó 1 hora, mediante lo cual se obtuvieron 40 g de un prepolímero de policarbonato aromático que tenía el peso molecular promedio en peso (M_w) de 30.000.

Se cargaron 30 g del prepolímero de policarbonato aromático así obtenido en un matraz de cuatro bocas de 300 cc equipado con un agitador y un destilador y se calentó y se fundió a vacío a 290 °C.

Posteriormente, se añadieron al mismo 0,19 g (1,3 mmol) de 1,4-ciclohexanodimetanol (CHDM), y se agitó y se amasó la mezcla durante 30 minutos a una temperatura de camisa de 290 °C a presión reducida de 0,04 kPaA (0,3 torr).

Se condensó fenol destilado del sistema de reacción en un tubo de enfriamiento para retirarlo del sistema de reacción. El peso molecular promedio en peso (M_w) de la resina de policarbonato aromático así obtenida fue de 57.000. Las propiedades del polímero resultante se muestran en la tabla 5.

<Ejemplos 9-10>

Los experimentos se llevaron a cabo de la misma manera que en el ejemplo 8 excepto en que se cambió la cantidad del agente de ramificación usado y la cantidad del compuesto de diol alifático usado tal como se muestra en la tabla 5. Los resultados se muestran en la tabla 5.

<Ejemplo comparativo 6>

El experimento se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 8 excepto en que no se usaron agentes de ramificación, y se obtuvo un prepolímero de policarbonato aromático que tenía el peso molecular promedio en peso (M_w) de 31.000.

Se cargaron 30 g del prepolímero de policarbonato aromático así obtenido en un matraz de cuatro bocas de 300 cc equipado con un agitador y un destilador y se calentó y se fundió a vacío a 290 °C de la misma manera que en el ejemplo 8.

Posteriormente, se añadieron al mismo 0,20 g (1,4 mmol) de 1,4-ciclohexanodimetanol, y se agitó y se amasó la mezcla durante 30 minutos a una temperatura de camisa de 290 °C a presión reducida de 0,04 kPaA (0,3 torr).

Se condensó fenol destilado del sistema de reacción en un tubo de enfriamiento para retirarlo del sistema de reacción. El peso molecular promedio en peso (M_w) de la resina de policarbonato aromático así obtenida fue de 58.000. Las propiedades del polímero resultante se muestran en la tabla 5.

5 [Tabla 5]

Tabla 5

	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo comparativo 6
BPA (g)	45,0	45,0	45,0	45,0
DPC (g)	46,5	46,5	46,5	46,5
Agente de ramificación (g)	0,08	0,15	0,20	-
Velocidad de adición de agente de ramificación (% en moles)	0,30	0,56	0,75	0,00
Carbonato de cesio (Cs ₂ CO ₃)	0,5 μmol/mol (*)	0,5 μmol/mol (*)	0,5 μmol/mol (*)	0,5 μmol/mol (*)
Peso molecular del prepolímero (Mw)	32000	31000	32000	31000
Concentración de OH (ppm)	70	80	90	60
Prepolímero (g)	30,0	30,0	30,0	30,0
Cantidad total de grupos terminales (mol/ton)	180	180	180	180
CHDM (g)	0,19	0,20	0,20	0,20
(mmol)	1,3	1,4	1,4	1,4
Cantidad de CHDM añadida por mol de cantidad total de grupos terminales de prepolímero (mol)	0,25	0,25	0,25	0,25
Peso molecular del policarbonato obtenido (Mw)	57000	59000	60000	58000
Valor de YI	1,1	1,2	1,2	1,1
Valor de N	1,30	1,52	1,71	1,18

*) Número de moles por mol de la cantidad total de BPA y el agente de ramificación

BPA: 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano

DPC: Carbonato de difenilo

Agente de ramificación: trimetilolpropano

CHDM: 1,4-ciclohexanodimetano

La figura 3 muestra una relación entre la cantidad del agente de ramificación y el valor de N de los ejemplos 8-10 y el ejemplo comparativo 6 mencionados anteriormente. Como referencia, también se muestran en ella juntos los resultados de los ejemplos comparativos 2-4 usando polimerización en estado fundido convencional y los ejemplos de referencia 1-4 usando polimerización interfacial.

5 Tal como se muestra en la figura 3, el valor de N aumentó en proporción al aumento de la velocidad de adición del agente de ramificación en los ejemplos 8-10.

10 K_1 y K_2 en la fórmula matemática (II) mencionada anteriormente que representa la relación entre el valor de N y la cantidad del agente de ramificación usado (A) se determinaron por la curva de regresión y el segmento de la velocidad de adición del agente de ramificación y el valor de N mostrado en la figura 3 considerando la desviación de los valores medidos. En este caso, K_1 fue aproximadamente 0,7 y K_2 fue aproximadamente 1,1.

15 En el caso de las resinas de policarbonato aromático ramificado obtenidas en los ejemplos de referencia 1-4 mediante polimerización interfacial, la relación entre el valor de N y la velocidad de adición del agente de ramificación fue casi similar al caso de los ejemplos 8-10.

<Ejemplo 11>

20 Se cargaron 41,5 g de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 43,0 g de carbonato de difenilo, 0,10 g de 1,1,1-tris(4-hidroxifenil)etano (TPA) como agente de ramificación y 1 $\mu\text{mol/mol}$ de tetrafenilborato de sodio (Ph_4BNa) en un matraz de cuatro bocas de 300 cc equipado con un agitador y un destilador y se calentó a 180 °C en una atmósfera de nitrógeno con agitación durante 30 minutos.

25 Posteriormente, se ajustó el grado de reducción de presión a 20 kPaA (150 torr) y simultáneamente se elevó la temperatura hasta 200 °C a una velocidad de 60 °C/h y se llevó a cabo la reacción de transesterificación durante 40 minutos manteniendo la temperatura tal cual.

30 Entonces, se elevó la temperatura hasta 225 °C a una velocidad de 75 °C/h y se mantuvo la temperatura tal cual durante 10 minutos.

35 Posteriormente, se elevó la temperatura hasta 260 °C a una velocidad de 65 °C/h y, se redujo la presión hasta 0,13 kPaA (1 torr) o menos lo que llevó 1 hora, mediante lo cual se obtuvieron 40 g de un prepolímero de policarbonato aromático que tenía el peso molecular promedio en peso (Mw) de 28.000.

Se cargaron 30 g del prepolímero de policarbonato aromático así obtenido en un matraz de cuatro bocas de 300 cc equipado con un agitador y un destilador y se calentó y se fundió a vacío a 290 °C.

40 Posteriormente, se añadieron al mismo 0,30 g (1,5 mmol) de decalindimetanol (DDM), y se agitó y se amasó la mezcla durante 30 minutos a una temperatura de camisa de 290 °C a presión reducida de 0,04 kPaA (0,3 torr).

45 Se condensó fenol destilado del sistema de reacción en un tubo de enfriamiento para retirarlo del sistema de reacción. El peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina de policarbonato aromático así obtenida fue de 59.000. Las propiedades del polímero resultante se muestran en la tabla 6.

<Ejemplos 12-13>

50 Los experimentos se llevaron a cabo de la misma manera que en el ejemplo 11 excepto en que se cambió la cantidad del agente de ramificación usado y la cantidad del compuesto de diol alifático usado tal como se muestra en la tabla 6. Los resultados se muestran en la tabla 6.

<Ejemplo comparativo 7>

55 El experimento se llevó a cabo de la misma manera que en el ejemplo 11 excepto en que no se usaron agentes de ramificación, y se obtuvo un prepolímero de policarbonato aromático que tenía el peso molecular promedio en peso (Mw) de 28.000.

60 Se cargaron 30 g del prepolímero de policarbonato aromático así obtenido en un matraz de cuatro bocas de 300 cc equipado con un agitador y un destilador y se calentó y se fundió a vacío a 290 °C de la misma manera que en el ejemplo 11.

Posteriormente, se añadieron al mismo 0,30 g (1,5 mmol) de decalindimetanol (DDM), y se agitó y se amasó la mezcla durante 30 minutos a una temperatura de camisa de 290 °C a presión reducida de 0,04 kPaA (0,3 torr).

65 Se condensó fenol destilado del sistema de reacción en un tubo de enfriamiento para retirarlo del sistema de reacción. El peso molecular promedio en peso (Mw) de la resina de policarbonato aromático así obtenida fue de

57.000. Las propiedades del polímero resultante se muestran en la tabla 6.

[Tabla 6]

Tabla 6

	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo comparativo 7
BPA (g)	41,5	41,5	41,5	41,5
DPC (g)	43,0	43,0	43,0	43,0
Agente de ramificación (g)	0,10	0,20	0,40	-
Velocidad de adición de agente de ramificación (% en moles)	0,18	0,36	0,71	0,00
Tetraetilborato de sodio (Ph ₄ BNa)	1 μmol/mol (*)	1 μmol/mol (*)	1 μmol/mol (*)	1 μmol/mol (*)
Peso molecular del prepolímero (Mw)	28000	27000	29000	28000
Concentración de OH (ppm)	210	220	230	220
Prepolímero (g)	30,0	30,0	30,0	30,0
Cantidad total de grupos terminales (mol/ton)	200	200	200	200
DDM (g)	0,30	0,30	0,30	0,30
(mmol)	1,5	1,5	1,5	1,5
Cantidad de DDM añadida por mol de cantidad total de grupos terminales de prepolímero (mol)	0,25	0,25	0,25	0,25
Peso molecular del policarbonato obtenido (Mw)	59000	60000	58000	57000
Valor de Y1	1,2	1,2	1,1	1,1
Valor de N	1,30	1,45	1,60	1,19

*) Número de moles por mol de la cantidad total de BPA y el agente de ramificación

BPA: 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano

DPC: Carbonato de difenilo

Agente de ramificación: 1, 1, 1-tris(4-hidroxifenil)etano

DDM: decalindimetanol.

La figura 4 muestra una relación entre la cantidad del agente de ramificación y el valor de N de los ejemplos 11-13 y el ejemplo comparativo 7 mencionados anteriormente. Como referencia, también se muestran en ella juntos los resultados de los ejemplos comparativos 2-4 usando polimerización en estado fundido convencional y los ejemplos de referencia 1-4 usando polimerización interfacial.

5 Tal como se muestra en la figura 4, el valor de N aumentó en proporción al aumento de la velocidad de adición del agente de ramificación en los ejemplos 11-13.

10 K_1 y K_2 en la fórmula matemática (II) mencionada anteriormente que representa la relación entre el valor de N y la cantidad del agente de ramificación usado (A) se determinaron por la curva de regresión y el segmento de la velocidad de adición del agente de ramificación y el valor de N mostrado en la figura 4 considerando la desviación de los valores medidos. En este caso, K_1 fue aproximadamente 0,6 y K_2 fue aproximadamente 1,2.

15 En el caso de las resinas de policarbonato aromático ramificado obtenidas en los ejemplos de referencia 1-4 mediante polimerización interfacial, la relación entre el valor de N y la velocidad de adición del agente de ramificación fue casi similar al caso de los ejemplos 11-13.

Aplicabilidad industrial

20 Según el procedimiento de la presente invención, puede fabricarse una resina de policarbonato aromático de alto peso molecular ramificado que tiene una cantidad deseada de estructura ramificada (valor de N) y es excelente en calidad y tono de color mediante el uso de un agente de ramificación convencional en condiciones moderadas y tiempo de procesamiento corto.

25 La resina de policarbonato aromático de alto peso molecular ramificado así obtenida es una resina de policarbonato que tiene una propiedad de flujo del fundido deseable en la que el valor de N de la misma se controla dentro de un intervalo apropiado, y por tanto, es especialmente adecuada para su uso para artículos moldeados en hueco de gran volumen, artículos moldeados por extrusión a gran escala, artículos moldeados por soplado y similares.

30

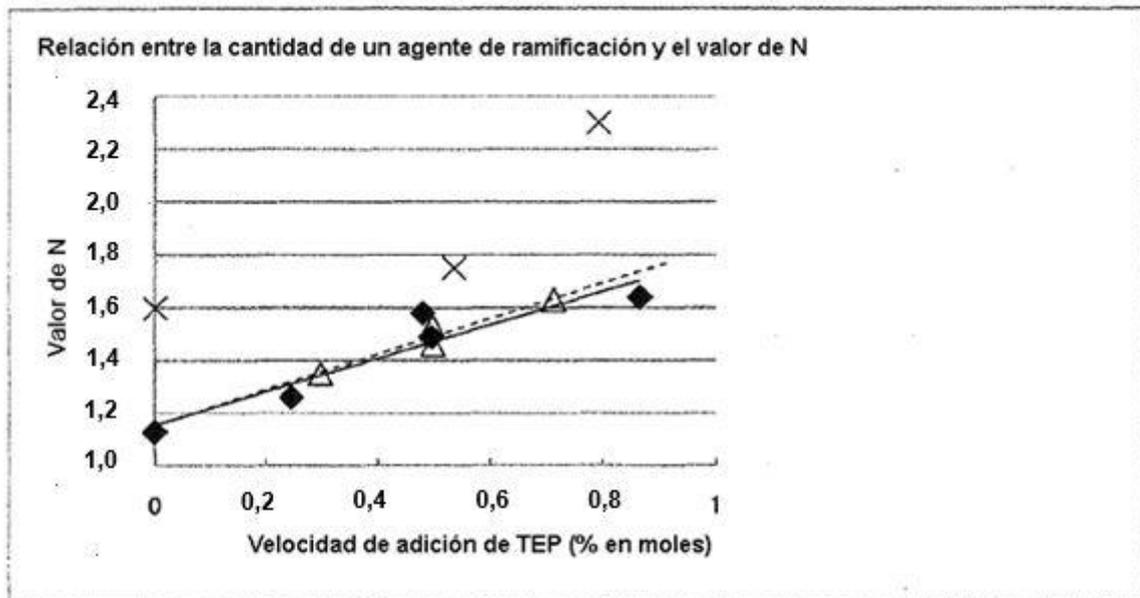
REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado que tiene un grado de ramificación deseado que comprende un procedimiento en el que un prepolímero de policarbonato aromático que tiene una estructura ramificada introducida usando una cantidad predeterminada de un agente de ramificación se somete a reacción de unión y alta polimerización a presión reducida con un compuesto de diol alifático que tiene grupos hidrocarbonados alifáticos que se unen a grupos OH terminales.
2. Procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado según la reivindicación 1, en el que el grado de ramificación de dicha resina de policarbonato aromático ramificado se controla dentro de un intervalo deseado ajustando la cantidad de dicho agente de ramificación usado (A; % en moles) partiendo de la base de una correlación entre la cantidad de dicho agente de ramificación usado (A) y dicho grado de ramificación que es un índice de viscosidad estructural, "valor de N", representado por la siguiente fórmula matemática (I):
- $$\text{valor de N} = (\log(Q160) - \log(Q10)) / (\log160 - \log10) \quad (I)$$
- en la que "Q160" representa un volumen de fluido de fusión por unidad de tiempo (ml/s) medido en las condiciones de 280 °C y carga de 160 kg y "Q10" representa un volumen de fluido de fusión por unidad de tiempo (ml/s) medido en las condiciones de 280 °C y carga de 10 kg.
3. Procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado según la reivindicación 2, en el que dicha correlación entre la cantidad del agente de ramificación usado (A) y el grado de ramificación (valor de N) satisface la siguiente fórmula matemática (II):
- $$\text{valor de N} = K_1 A + K_2 \quad (II)$$
- en la que K_1 representa un número constante de desde 0,1 hasta 2,0 y K_2 representa un número constante de desde 1,05 hasta 1,5.
4. Procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha cantidad del agente de ramificación usado (A) es del 0,01 al 1 % en moles basándose en la cantidad total (número de moles total) de unidades constituyentes de carbonato de dicho prepolímero de policarbonato aromático.
5. Procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho grado de ramificación ("valor de N") es de 1,1 a 2,2.
6. Procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho compuesto de diol alifático se representa por la siguiente fórmula general (I):
- $$\text{HO}-(\text{CR}_1\text{R}_2)_n-\text{Q}-(\text{CR}_3\text{R}_4)_m-\text{OH} \quad (I)$$
- en la que "Q" representa un grupo hidrocarbonado que tiene al menos 3 átomos de carbono que puede contener átomos de un tipo diferente; R_1 - R_4 representan cada uno independientemente un grupo seleccionado del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado alifático que tiene 1-30 átomos de carbono y un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 1-30 átomos de carbono, con la condición de que al menos uno de R_1 y R_2 y al menos uno de R_3 y R_4 se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en un átomo de hidrógeno y dicho grupo hidrocarbonado alifático; "n" y "m" representan cada uno independientemente un número entero de 0-10, o "n" y "m" representan cada uno independientemente un número entero de 1-10 en el caso de que "Q" no contenga grupos hidrocarbonados alifáticos que se unen a grupos OH terminales.
7. Procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho compuesto de diol alifático tiene un punto de ebullición de 240 °C o mayor.
8. Procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la concentración de grupos hidroxilo terminales de dicho prepolímero de policarbonato aromático es de 1.500 ppm o menos, y en el que la concentración de grupos hidroxilo terminales de dicho prepolímero se determina mediante medición espectrofotométrica usando un complejo de Ti o mediante RMN de ^1H .
9. Procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado según una cualquiera de las

reivindicaciones 1 a 8, en el que el peso molecular promedio en peso (Mw) de dicha resina de policarbonato aromático ramificado es mayor en 5.000 o más que el peso molecular promedio en peso (Mw) de dicho prepolímero de policarbonato aromático, y en el que el peso molecular promedio en peso (Mw) en lo que se refiere a poliestireno se mide mediante CPG usando cloroformo como disolvente de desarrollo.

- 5
10. Procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicho compuesto de diol alifático se usa en una cantidad de 0,01 a 1,0 moles por mol de la cantidad total de los grupos terminales de dicho prepolímero de policarbonato aromático.
- 10
11. Procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dicha reacción de unión y alta polimerización se lleva a cabo a una temperatura de 240 °C-320 °C a presión reducida.
- 15
12. Procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicha reacción de unión y alta polimerización se lleva a cabo a presión reducida de 13 kPa (100 torr) a 0,01 kPa (0,1 torr).
- 20
13. Procedimiento para fabricar una resina de policarbonato aromático ramificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el peso molecular promedio en peso (Mw) de dicho prepolímero de policarbonato aromático es de 5.000 a 60.000, y en el que el peso molecular promedio en peso (Mw) en lo que se refiere a poliestireno se mide mediante CPG usando cloroformo como disolvente de desarrollo.
- 25
14. Resina de policarbonato aromático ramificado que se fabrica mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
- 30
15. Resina de policarbonato aromático ramificado según la reivindicación 14, en la que el peso molecular promedio en peso (Mw) de la misma es de 30.000 a 100.000, y en la que el peso molecular promedio en peso (Mw) en lo que se refiere a poliestireno se mide mediante CPG usando cloroformo como disolvente de desarrollo.

Fig. 1



◆: Policarbonato mediante reacción de unión (ejemplos 1-4 y ejemplo comparativo 1)

X: Policarbonato mediante un procedimiento en estado fundido convencional (ejemplos comparativos 2-4)

△: Policarbonato mediante un procedimiento interfacial (ejemplos de referencia 1-4)

Línea "----": Policarbonato mediante reacción de unión (ejemplos 1-4 y ejemplo comparativo)

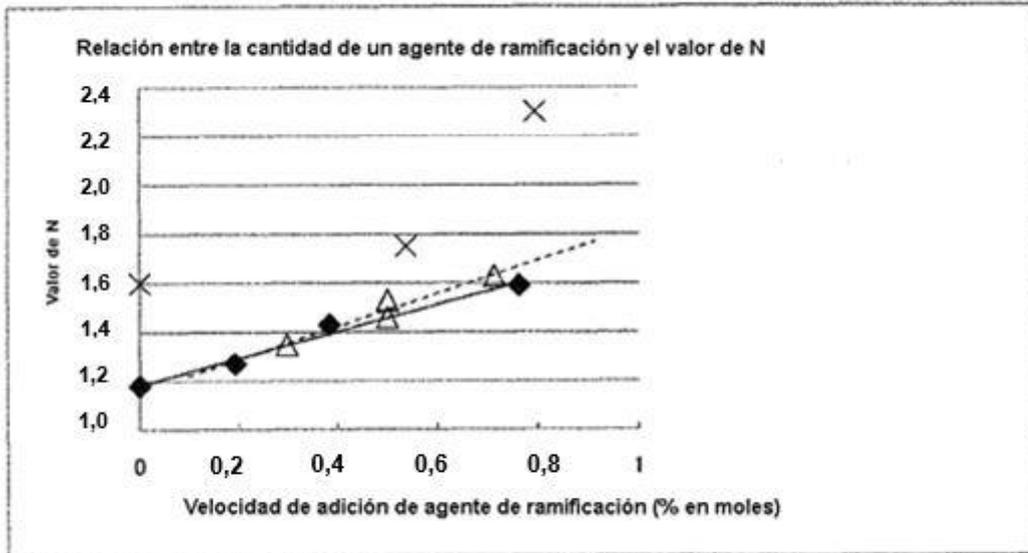
Línea "___": Policarbonato mediante un procedimiento interfacial (ejemplos de referencia 1-4)

$$y = 0.596X + 1.184 \text{ (Policarbonato mediante reacción de unión)}$$

$$y = 0.686X + 1.145 \text{ (Policarbonato mediante un procedimiento interfacial)}$$

Fig. 2

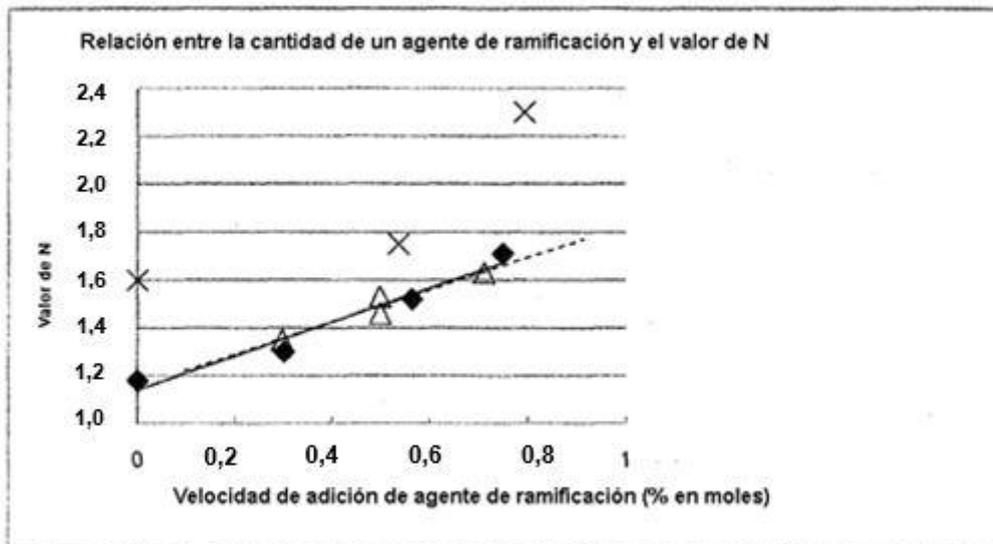
Fig.2



- ◆: Polycarbonato mediante reacción de unión (ejemplos 5-7 y ejemplo comparativo 5)
- ×: Polycarbonato mediante un procedimiento en estado fundido convencional (ejemplos comparativos 2-4)
- △: Polycarbonato mediante un procedimiento interfacial (ejemplos de referencia 1-4)

Fig. 3

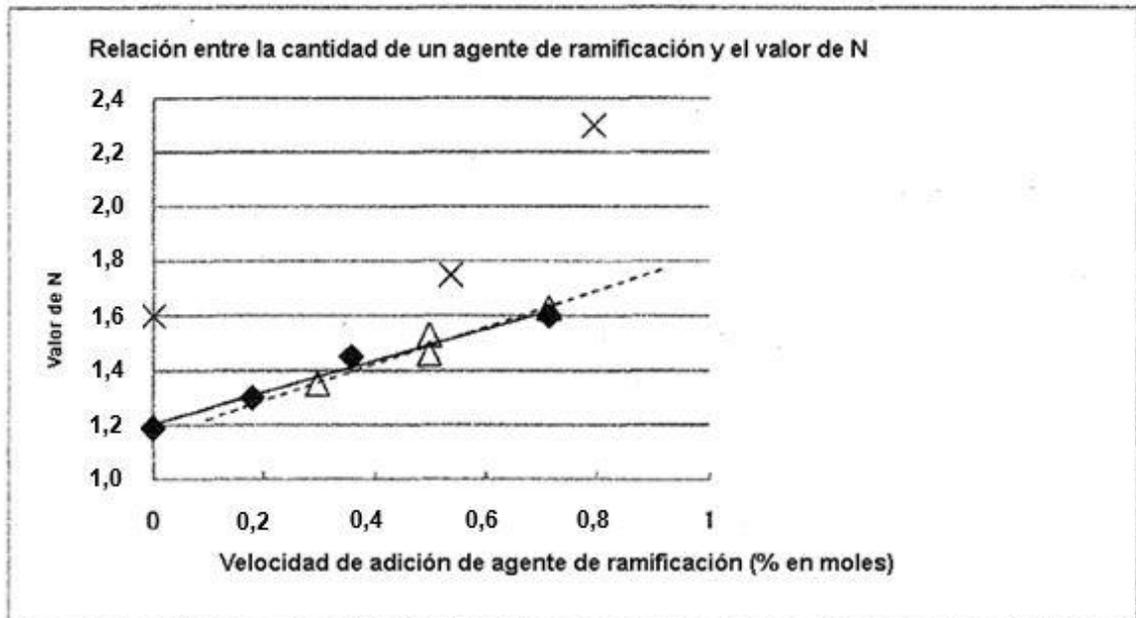
Fig. 3



- ◆: Polycarbonato mediante reacción de unión (ejemplos 8-10 y ejemplo comparativo 6)
- ×: Polycarbonato mediante un procedimiento en estado fundido convencional (ejemplos comparativos 2-4)
- △: Polycarbonato mediante un procedimiento interfacial (ejemplos de referencia 1-4)

Fig.4

Fig. 4



- ◆: Policarbonato mediante reacción de unión (ejemplos 11-13 y ejemplo comparativo 7)
- ×: Policarbonato mediante un procedimiento en estado fundido convencional (ejemplos comparativos 2-4)
- △: Policarbonato mediante un procedimiento interfacial (ejemplos de referencia 1-4)